

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 1

Январь 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 1, 2023

Анонс конференции

Седьмая международная конференция стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” “Золь-гель 2023”

3

Синтез и свойства неорганических соединений

Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов Ni–Al на их диэлектрические свойства

*А. В. Агафонов, В. Д. Шibaева, А. С. Краев,
Н. А. Сироткин, В. А. Титов, А. В. Хлюстова*

4

Ионоселективный мембранный электрод для определения октагидротриборат-аниона

*А. В. Копытин, Е. С. Турышев, М. Ш. Мадраимов, А. С. Кубасов,
К. Ю. Жижин, Л. К. Шпигун, Н. Т. Кузнецов*

10

Получение NASICON состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ пиролизом органических растворов: особенности фазообразования

Д. Н. Грищенко, В. Г. Курявый, А. Б. Подгорбунский, М. А. Медков

17

Формирование тонкопленочных композиционных структур $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$ при химическом осаждении

А. Д. Селянина, Л. Н. Маскаева, В. И. Воронин, И. А. Анохина, В. Ф. Марков

26

Получение, рентгеноструктурные и диэлектрические исследования монокристаллов фазы Pb_5WO_8 системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$

А. А. Буш, В. И. Козлов, А. И. Сташ, С. А. Иванов

34

Новый метод синтеза слоистого гидроксида европия с использованием оксида пропилен в качестве осадителя

*Е. Д. Шейченко, А. Д. Япрынцев, А. А. Родина,
А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов*

47

Координационные соединения

Синтез и термическая устойчивость ацетилацетоната марганца(III)

Р. С. Эшмаков, И. В. Пролубицков, В. П. Зломанов

56

Теоретическая неорганическая химия

Гексагональный борофен, стабилизированный натрием: структура, устойчивость, электронные и механические свойства

Д. В. Стегленко, Т. Н. Грибанова, Р. М. Миняев, В. И. Минкин

67

Физико-химический анализ неорганических систем

Проблемы отображения распадов жидкого и твердого растворов в системах $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ni}$ и $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Pb}$

В. П. Воробьева, В. И. Луцык, М. Д. Парфенова

77

Физикохимия растворов

Комплексообразование железа(III) с барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислотами в водном растворе

А. П. Лакеев, Н. М. Коротченко, И. А. Курзина

87

Неорганические материалы и наноматериалы

Окислительное дегидрирование этана с использованием
ванадий-фосфорсодержащих систем на оксидных носителях

*Н. А. Жилева, В. И. Елизарова, Е. Ю. Миронова,
А. А. Малков, И. С. Бодалёв, А. А. Малыгин, А. Б. Ярославцев*

96

Магнитные фотокатализаторы на основе нанодисперсного легированного
марганцем диоксида титана

*В. В. Железнов, И. А. Ткаченко, А. М. Зиятдинов, Д. П. Опра,
М. С. Васильева, Д. А. Саричкий, Е. В. Тарасов, В. Г. Курявый*

105

Получение функционально-градиентных материалов на основе карбида кремния
и высоколегированной стали по технологии искрового плазменного спекания

*С. В. Чуклинов, В. И. Сергиенко, Е. К. Папынов, О. О. Шичалин,
А. А. Белов, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин*

115

Влияние Fe_3O_4 на физико-химические и фотокаталитические свойства
наноразмерного титаната бария

К. В. Иванов, А. В. Плотвина, А. В. Агафонов

133

Композиция оксида индия с графеном, полученная золь-гель методом,
и одноэлектродные газовые сенсоры на ее основе

*Ю. С. Гайдук, А. Е. Усенко, Л. С. Рутковская,
Р. П. Голодок, А. С. Тимоненкова, В. В. Паньков*

145

**АНОНС
КОНФЕРЕНЦИИ**

**СЕДЬМАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТРАН СНГ
“ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ” “ЗОЛЬ-ГЕЛЬ 2023”**

DOI: 10.31857/S0044457X23700204, EDN: CAGCSO

28 августа по 01 сентября 2023 года состоится Седьмая международная конференция стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” “Золь-гель 2023”, организуемая Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Место проведения мероприятия: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИОНХ РАН.

Приглашаем ученых, инженеров, технологов, преподавателей и молодых ученых, деятельность которых связана с золь-гель технологией.

Планируется работа по следующим секциям:

- Теоретические аспекты золь-гель процесса.
- Пленки, покрытия и мембраны, полученные с применением золь-гель технологии.
- Гибридные органо-неорганические золь-гель материалы.
- Ксерогели, стекла и объемные керамические материалы, синтезированные золь-гель методом.
- Нано- и микроструктурированные материалы, нанотехнологии.

- Методы исследования структуры и свойств материалов, полученных с использованием золь-гель синтеза.

В рамках конференции будет проводиться Школа молодых ученых, лекции и мастер-классы в рамках которой проведут ведущие специалисты в области золь-гель технологии.

Среди молодых ученых (студентов, аспирантов и молодых специалистов до 35 лет) планируется проведение конкурса стендовых докладов в области золь-гель синтеза неорганических и гибридных материалов и дисперсных систем.

Рабочие языки — русский и английский.

Материалы конференции будут опубликованные в сборнике тезисов докладов, который будет размещен в РИНЦ.

Форма регистрации, правила оформления и подачи тезисов представлены на сайте конференции <http://sol-gel.ru/>

По всем вопросам можно обращаться к оргкомитету по электронной почте: solgel2023@gmail.com, или по телефонам: **8(495) 775-65-85, добавочные 1-08 или 1-58.**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.52+54.055

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Ni–Al НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. В. Агафонов^а, В. Д. Шибаета^а, А. С. Краев^а, Н. А. Сироткин^а,
В. А. Титов^а, А. В. Хлюстова^{а, *}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 04.08.2022 г.

Слоистые двойные гидроксиды Ni–Al представляют интерес в качестве функциональных материалов. Рассмотрено влияние методов синтеза на диэлектрические свойства слоистых двойных гидроксидов Ni–Al, полученных растворными (соосаждение, гидротермальный) и плазмохимическими методами. Синтезированные слоистые структуры исследованы современными методами анализа. Высокие значения ζ -потенциала полученных частиц в суспензиях свидетельствуют о хорошей агрегативной устойчивости. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлен фазовый состав и природа межслойного аниона. Показано, что действие плазмы в объеме дистиллированной воды между Al- и Ni-электродами приводит к формированию слоистого двойного гидроксида Ni–Al с гидроксил-ионом в качестве межслойного аниона. Термические свойства полученных структур изучены методом термического анализа. Представлены результаты диэлектрических измерений.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, плазма, гидротермальный метод, соосаждение, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22600967, **EDN:** GVEMZS

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вырос интерес к анионным глинам, так называемым слоистым двойным гидроксидом (СДГ). Это связано с их различным применением, например, в качестве адсорбентов [1], катализаторов [2], сенсоров [3], антимикробных материалов и носителей для доставки лекарств [4, 5], диэлектрических материалов [6, 7].

Методы синтеза наноструктур играют основную роль в характеристиках получаемых материалов [8, 9]. Для синтеза СДГ используют различные методы: соосаждение, золь-гель, гидротермальный, ионообменный [10], механоактивация [11], лазерная абляция в воде [12, 13], низкотемпературная плазма [14, 15]. Традиционные методы синтеза очень чувствительны к условиям синтеза (составу, кислотности и температуре раствора, соотношению M^{2+}/M^{3+}). Кроме того, остается вопрос о чистоте получаемых структур. Теоретически анионы солей-предшественников включаются в виде межслоевого аниона при создании слоистых структур. Однако на практике это не всегда так, и синтезированные структуры необходимо промывать. В работе [12] наносекундным лазером распыляли (Mg и Al)- или (Zn и Al)-пластины в

дистиллированной воде. Это позволяет получать структуры, не загрязненные посторонними ионами, что исключает необходимость в промывке.

С другой стороны, существующие традиционные методы синтеза являются низкотемпературными. Они позволяют получать наноструктуры с заданными свойствами без отжига. Преимущество использования лазерной абляции или плазмы в жидкости состоит в том, что синтез происходит в плазме. Образовавшиеся частицы, покидая зону плазмы, попадают в холодный раствор. При этом частицы охлаждаются от температуры синтеза (температуры в зоне плазмы) до температуры раствора с очень высокой скоростью. И эта скорость превышает скорость упрочнения в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [16].

В настоящей работе представлен новый безреактивный метод получения структур СДГ на основе подводной плазмы. Плазма возбуждается между двумя разными металлическими электродами, погруженными в воду. Преимущество предлагаемого способа является его одностадийность. Ранее сравнивались свойства слоистых структур, полученных золь-гель методом и мето-

дом соосаждения [17]. Авторы показали, что золь-гель метод дает структуры с большей удельной поверхностью, а метод соосаждения позволяет получать чистую и хорошо окристаллизованную СДГ. Авторы [14] сравнили СДГ структур, синтезированных методом соосаждения и с использованием плазмы. В обоих случаях в качестве прекурсоров использовали соли металлов в смешанном щелочном растворе. Установлено, что образцы, полученные с использованием плазмы, обладают высокой кристалличностью и большей удельной поверхностью по сравнению со структурой, полученной методом соосаждения. В настоящей работе проведено сравнение свойств и характеристик слоистых двойных гидроксидов Ni–Al, полученных плазмохимическим и химическими (соосаждение и гидротермальный) методами. Изучена также возможность использования полученных структур в качестве диэлектрических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез слоистых структур проводили химическими (соосаждение и гидротермальный) и плазмохимическим методами.

Соосаждение. Навеску 17.3 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 30 мл дистиллированной воды, а 9.75 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — в 10 мл дистиллированной воды. Раствор нитрата алюминия и 2 М NaOH добавляли по каплям к раствору нитрата никеля до достижения pH 7 при 80°C и перемешивании. Контроль pH осуществляли в течение 8 ч. Полученный раствор перемешивали 36 ч. Осадок промывали дистиллированной водой и центрифугировали при 5000 об/мин.

Гидротермальный синтез. Навеску 12 г хлорида никеля растворяли в 75 мл 2 М раствора NaOH в течение 40 мин. Полученный осадок промывали 3–5 раз дистиллированной водой и центрифугировали при 7000 об/мин в течение 7 мин. В 38 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 80°C, растворяли 5.7 г изопропоксида алюминия. Гидролиз проводили при 80°C и постоянном перемешивании в течение 1 ч, затем к раствору $\text{Al}(\text{OH})_3$ добавляли $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и помещали в установку гидротермальной обработки. Гидротермальный синтез проводили при температуре 160°C в течение 7 ч и давлении 10 бар. Полученную суспензию сушили при 70–90°C в сушильном шкафу.

Плазмохимический синтез проводили с использованием подводной низкотемпературной плазмы в стеклянной ячейке. В качестве прекурсоров двух- и трехвалентных катионов использовали Al- и Ni-проволоки диаметром 1 мм, помещенные в керамическую трубку, которую погружали в дистиллированную воду. Длина неизолированных

электродов 3 мм, расстояние между ними 3 мм. Подводная плазма возбуждалась между Ni-анодом и Al-катодом в дистиллированной воде от источника постоянного тока. Подробное описание установки и методики плазмохимического синтеза представлено в работе [18]. Эксперименты проводили при токе 0.25 А в течение 5 мин. После каждого опыта полученные суспензии центрифугировали. Осадки сушили при 100°C в течение 3 ч.

Средний размер частиц в водной дисперсии определяли методом динамического рассеяния света (Zetasizer Nano, Malvern). Порошковую рентгенографию выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, шаг сканирования 0.02°) в диапазоне углов 2θ от 5° до 60°. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на спектрометре VERTEX 80v (Bruker Optics) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 0.2 cm^{-1} . Образцы для ИК-спектроскопии готовили в таблетках KBr с концентрацией образца 1 мас. %. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Quattro S, Thermo Fisher Scientific). Термогравиметрический анализ образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch) в непрерывном потоке аргона (30 мл/мин) при нагреве от 25 до 900°C со скоростью 10 град/мин. Поверхность порошков исследовали анализатором NOVAtouch NT LX (Quantachrome). Пробо-подготовку образцов осуществляли вакуумированием в течение 2 ч при 150°C. Удельную поверхность образцов рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера по кривым изотерм сорбции молекулярного азота. Пористость образцов определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды.

Измерения диэлектрических свойств проводили в цилиндрической ячейке конденсаторного типа. Концентрация дисперсной фазы в ПМС 20 (полиметилсилоксан с вязкостью 20 сСт) составляла 30%. Диэлектрическую постоянную и тангенс угла диэлектрических потерь измеряли с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260 в диапазоне частот 25–10⁶ Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ водных дисперсий сразу после синтеза структур проводили методом динамического светорассеяния, который позволяет определить гидродинамический диаметр наночастиц в зависимости от вязкости среды/растворителя. Результаты показали, что размер частиц определяется методом синтеза: наименьший размер (60–80 нм, $\zeta = 38.7 \text{ мВ}$) формируется при гидротермальном методе, плазмохимический метод позволяет получать частицы размером 100–110 нм ($\zeta = 20.5 \text{ мВ}$), а метод соосаждения дает частицы размером 135–

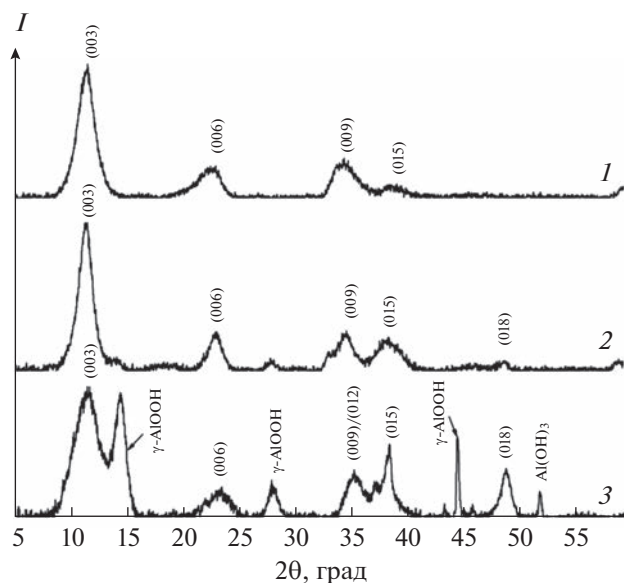


Рис. 1. Рентгенограммы порошков, синтезированных методом соосаждения (1), гидротермальным (2) и плазмохимическим (3) методами.

140 нм ($\zeta = 36.1$ мВ). Знак ζ -потенциала показывает положительно заряженную поверхность полученных структур, а большие значения (>20 мВ) говорят об устойчивости дисперсной системы. Ширина распределения частиц по размерам (ширина фракций) характеризуется по индексу полидисперсности (**PDI**) от 0 до 1. Чем ближе значение **PDI** к 0, тем распределение частиц более однородное. Наиболее однородное распределение получено для частиц, синтезированных подводной плазмой (**PDI** = 0.25); для частиц, полученных гидротермальным методом, индекс полидисперсности составляет 0.28; менее однородное распределение получено в случае метода соосаждения (**PDI** = 0.42).

Данные РФА представлены на рис. 1. В образцах, полученных химическими методами, присутствуют рефлексы, относящиеся к плоскостям (003), (006), (009), (015) и (018) слоистых структур. Образец, полученный плазмохимическим методом, загрязнен оксигидроксидом алюминия (фаза бемит). Геометрические параметры всех образцов представлены в табл. 1 [19]. Разные значения межслоевого пространства и параметра c могут быть обусловлены разным количеством межслоевой воды [10], а также природой и ориентацией межслоевого аниона [20].

На рис. 2 представлены ИК-спектры синтезированных структур. Широкая полоса в диапазоне $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям гидроксильных групп в бруситоподобных слоях. Уширение полосы связано с образованием водородных связей. Присутствие полосы при

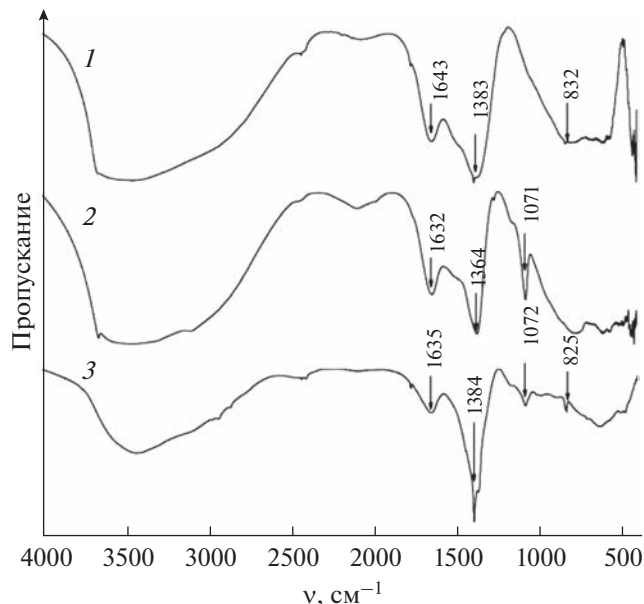


Рис. 2. ИК-спектры образцов, синтезированных методом соосаждения (1), гидротермальным (2) и плазмохимическим (3) методами.

1635 см^{-1} обусловлено колебаниями межслоевой воды. Полосы при 1384 и 825 см^{-1} относят к валентным колебаниям нитрат-ионов [21]. Полоса при 1364 см^{-1} отвечает валентным колебаниям монодентатных карбонатов O—C—O [22]. Полосы, зарегистрированные $<800\text{ см}^{-1}$, относятся к решеточным колебаниям M—O и O—M—O ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+}$).

Наличие полос, относящихся к O—C—O , в ИК-спектрах можно объяснить либо адсорбцией CO_2 на поверхности при сушке, либо замещением межслоевого аниона карбонат-ионом также в процессе сушки. Согласно [22], значение d_{003} для СДГ карбонатного типа составляет $7.65\text{ \AA}$, что вполне согласуется с нашими расчетами для образца, полученного гидротермальным методом. По способу синтеза в случае гидротермального способа межслоевой анион должен быть гидроксид-ионом. Но согласно данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, гидроксид-ион замещается CO_3^{2-} .

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки синтезированных структур, $\text{\AA}$

Образец	d_{003}	c	G_h
Ni—Al(c)	7.68	23.04	2.88
Ni—Al(r)	7.66	22.98	2.86
Ni—Al 0.25A	7.75	23.25	2.95

Примечание. $c = 3d_{003}$; $G_h = d_{003} - S_W$, где $S_W = 4.8\text{ \AA}$ толщина бруситоподобного слоя.

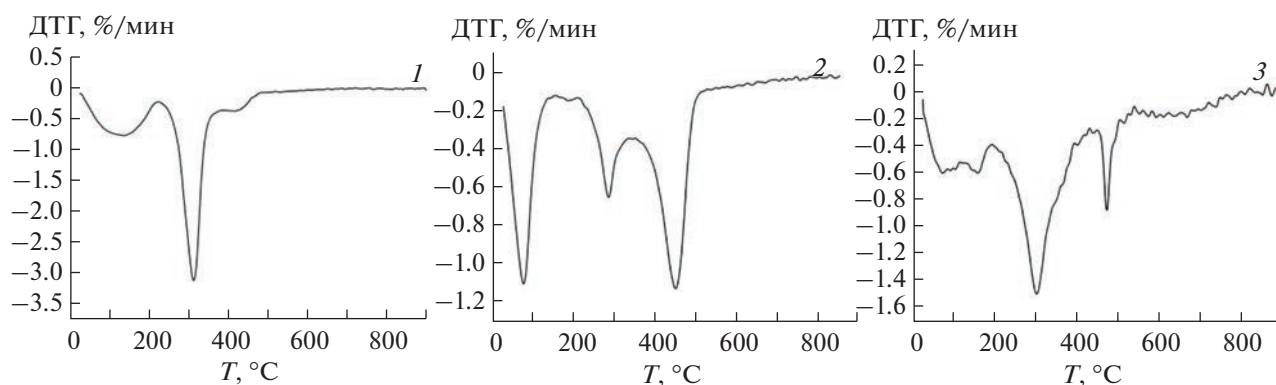


Рис. 3. Дифференциальные термогравиметрические кривые образцов, синтезированных соосаждением (1), гидротермальным (2) и плазмохимическим (3) методами.

В случае синтеза методом соосаждения межслоевым анионом должен быть нитрат-ион. Данные ИК-спектров показывают наличие полос NO_3^- . Однако значение базального расстояния для данного образца заметно отличается от значения d_{003} для структур с нитрат-ионами (8.79 Å) и в большей степени относится к структурам карбонатного типа [22].

В случае использования подводной плазмы в процессе синтеза контакта с воздухом нет, поэтому можно предположить, что будут формироваться структуры типа мейкснерита с гидроксил-ионами в качестве межслоевых анионов [23]. Значение базального расстояния для данного образца близко к значению d_{003} для структур с гидроксил-ионами (7.75 Å) [22]. Хотя ИК-спектры показывают присутствие нитрат-ионов в образцах, значение базального расстояния не подходит для слоистых структур, содержащих NO_3^- . По значениям G_h можно предположить наклонное расположение анионов в межслоевом пространстве (размер гидроксильного иона составляет 3.04 Å) [24].

Термическую стабильность синтезированных образцов исследовали методом термогравиметрии. Дифференциальные кривые потери веса показаны на рис. 3. Кривые имеют три основных эндотермических пика. Физически сорбированная вода уходит в интервале температур ниже 180 °C. В случае образца, полученного методом

соосаждения, потери массы больше. Это свидетельствует о большом содержании воды в данном образце. Основная потеря массы регистрируется при $T > 300^\circ\text{C}$ и соответствует разложению межслоевых анионов [25]. Ясно определенные стадии разложения, регистрируемые для образцов, полученных растворными методами, могут быть связаны с фазовой чистотой по сравнению с образцом, полученным плазмохимическим методом, в котором присутствует бемит. Несмотря на это, наличие слоистой структуры подтверждается присутствием пика при 480 °C, который соответствует переходу слоистых двойных гидроксидов в слоистые двойные оксиды.

Морфология поверхности синтезированных материалов показана на рис. 4. Образец, синтезированный методом соосаждения, не имеет определенной формы. Видно, что слои агрегированы, имеют разные размеры и растут в разных направлениях. Слоистая структура видна для образцов, полученных гидротермальным и плазмохимическим методами. Площади удельных поверхностей представлены в табл. 2. Согласно полученным данным, гидротермальный метод дает материал с наибольшей удельной поверхностью и объемом пор. Образец, полученный плазмохимическим методом, имеет наименьшую площадь удельной поверхности, что, возможно, объясняется спеканием образца при контакте с плазмой.

Комплексные измерения диэлектрической проницаемости позволяют получить информацию о физических и микроструктурных свойствах синтезированных материалов. На рис. 5а показана зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. Для всех образцов наблюдается одинаковая тенденция: значения ϵ уменьшаются с увеличением частоты. На высоких частотах диэлектрическая проницаемость стремится к значению силиконового масла. На рис. 5б представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. На всех кривых можно

Таблица 2. Поверхностные свойства синтезированных образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{БДХ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм
Ni–Al(c)	17.24	17.89	0.019	4.3
Ni–Al(r)	142.08	130.57	0.174	4.3
Ni–Al 0.25A	4.34	24.14	0.04	4.3

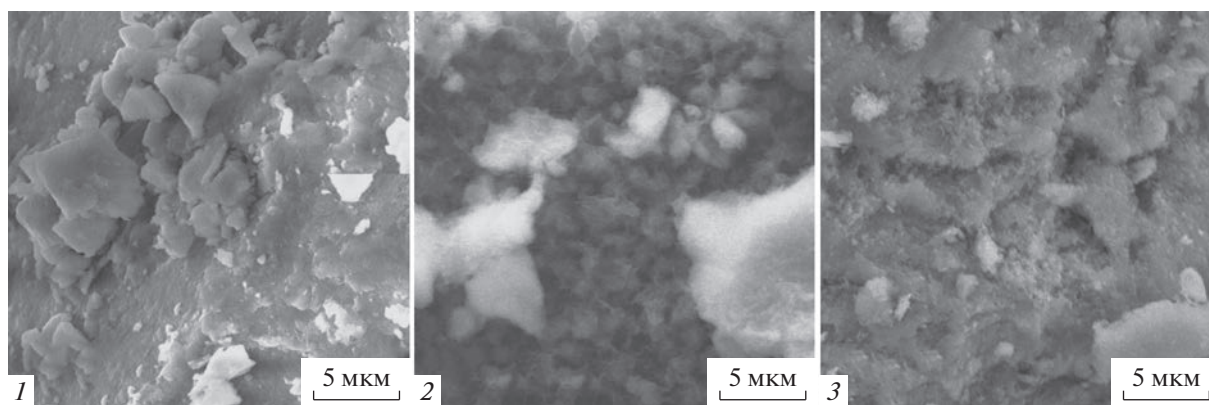


Рис. 4. СЭМ-изображения слоистых структур Ni–Al, полученных соосаждением (1), термогравиметрическим (2) и плазмохимическим (3) методами.

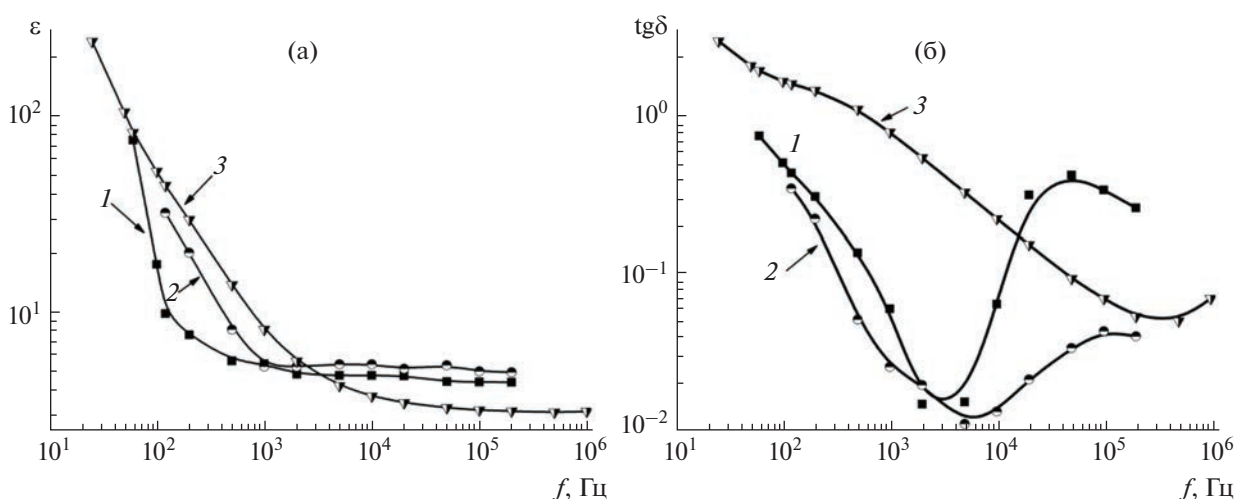


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (б) от частоты для ПМС 20 с наполнителями, синтезированными соосаждением (1), термогравиметрическим (2) и плазмохимическим (3) методами.

выделить два участка релаксации. В области низких частот происходит поляризация электродов за счет сорбции частиц и появления двойного электрического слоя (релаксационная поляризация). В области высоких частот возникает эффект Максвелла–Вагнера из-за накопления заряда на границе и образования диполей на слоистых структурах. Следует отметить, что резонансные частоты смещаются в зависимости от образца. Для образца, полученного плазмохимическим методом, резонансная частота смещена в сторону высоких частот. Ранее было установлено, что природа межслоевого аниона и заряд слоя влияют на резонансную частоту в изменении $\text{tg}\delta$ с частотой [6, 7]. Вероятно, данный факт может быть связан также с присутствием примесей в указанном образце. Это показывает возможность использования такого материала в качестве диэлектрика в конденсаторах с большой реактивной

мощностью, резонаторах или подстроечных конденсаторах для колебательных контуров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность использования подводной плазмы для получения упорядоченных структур. Слоистые двойные гидроксиды Ni–Al были синтезированы соосаждением, гидротермальным и плазмохимическим методами. Использование подводной плазмы позволяет ускорить процесс синтеза без использования химических реагентов. В случае растворных методов лимитирующей стадией является диффузия. При контакте плазмы с жидкостью трудно определить лимитирующую стадию (приэлектродные реакции, электродное распыление, синтез в плазменной зоне, скоростное охлаждение). Несмотря на эти преимущества, у нового

метода есть и недостатки. Анализ физико-химических свойств показал, что синтезированные подводной плазмой СДГ имеют примеси, которые позволяют рассматривать полученную структуру как перспективный материал для конденсаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и образования (№ 0092-2019-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang S., Yao Y., Chen T. et al. // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1103. P. 32.
2. Fan G., Li F., Evans D.G. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7040.
3. Baig N., Sajid M. // Trends Environ. Anal. Chem. 2017. V. 16. P. 1.
4. Forano C., Bruna F., Mousty C. et al. // Chem. Record. 2018. V. 18. P. 1150.
5. Mishra G., Dash B., Pandey S. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 153. P. 172.
6. Lahkale R., Elhatimi W., Sadik R. et al. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 158. P. 55.
7. Bouragba F.Z., Elhatimi W., Lahkale R. et al. // Bull. Mater. Sci. 2020. V. 43 P. 1.
8. Khalaf M.M., Ibrahimov H.G., Ismailov E.H. // Chem. J. 2012. V. 2. P. 118.
9. Guo T., Yao M.S., Lin Y.H. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3551.
10. Evans D.G., Slade R.C. Structural aspects of layered double hydroxides. Berlin: Springer, 2006.
11. Khussnutdinov V.R., Isupov V.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 5. P. 639. [Хуснутдинов В.Р., Исунов В.П. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 5. С. 627.]
12. Hur T.B., Phuoc T.X., Chyu M.K. // Opt. Lasers Eng. 2009. V. 47. № 6. P. 695.
13. Karpukhin V.T., Malikov M.M., Borodina T.I. et al. // High Temp. 2013. V. 51. P. 277. [Карпухин В.Т., Маликов М.М., Бородин Т.И. и др. // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51. № 2. С. 311.]
14. Tao X., Yang C., Huang L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 507. P. 145053.
15. Chen H., Zhao Q., Gao L. et al. // ACS Sust. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 4. P. 4247.
16. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. // Int. Mater. Rev. 2017. V. 62. P. 203.
17. Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2000. V. 39. P. 229.
18. Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 253. [Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 271.]
19. Yun S.K., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 348.
20. Wang S.L., Liu C.H., Wang M.K. et al. // Appl. Clay Sci. 2009. V. 43. P. 79.
21. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. New Jersey: Wiley, 2009.
22. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173.
23. Koritnig S., Süssse P. // Tschermaks Min. Petr. Mitt. 1975. V. 22. P. 79.
24. Roobottom H.K., Jenkins H.D.B., Passmore J. et al. // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. P. 1570.
25. Białas A., Mazur M., Natkański P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 362. P. 297.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.06:546.271:543.554.6

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАГИДРОТРИБОРАТ-АНИОНА

© 2023 г. А. В. Копытин^а, Е. С. Турышев^{а, *}, М. Ш. Мадраимов^б, А. С. Кубасов^а,
К. Ю. Жижин^а, Л. К. Шпигун^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: tyrishev@gmail.com

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Разработан ионоселективный электрод (ИСЭ) на основе пластифицированной поливинилхлоридной мембраны, химически допированной октагидротриборатом тетрадециламмония $[(C_{10}H_{21})_4N^+][B_3H_8^-]$. Показано, что электрод обладает обратимым потенциометрическим откликом по отношению к октагидротриборат-анионам в присутствии ряда других неорганических анионов. Исследовано влияние концентрации электродно-активного вещества и природы пластификатора в фазе мембраны на электрохимические характеристики изготовленного сенсора. Найден оптимальный состав ионочувствительной мембраны. Установлено, что разработанный сенсор обеспечивает широкий диапазон определяемых концентраций $B_3H_8^-$ (1×10^{-7} – 1×10^{-2}) и низкий предел их обнаружения ($10^{-7.3}$ М). Новый ИСЭ может быть рекомендован для прямого потенциометрического детектирования свободных октагидротриборат-анионов в технологических водных растворах.

Ключевые слова: октагидротриборат-анион, полимерная мембрана, октагидротриборат тетрадециламмония

DOI: 10.31857/S0044457X22601432, **EDN:** GWLWQG

ВВЕДЕНИЕ

Бороводороды интенсивно изучаются на протяжении многих лет [1–5]. В семействе боргидридных соединений октагидротриборат-анион ($B_3H_8^-$) занимает промежуточное положение и представляет особый научно-практический интерес, поскольку широко используется для получения высших полиэдрических бороводородов, а также является ключевым интермедиатом при дегидрировании многих боргидридов [6–11]. Однако несмотря на то, что $B_3H_8^-$ достаточно хорошо исследован, его количественное определение в водных растворах изучено мало [12, 13]. Эффективным подходом к решению этой задачи представляется применение мембранного ионоселективного электрода (ИСЭ), обратимого к $B_3H_8^-$. Следует отметить, что в настоящее время ИСЭ на основе полимерных мембран, являясь важной разновидностью потенциометрических сенсоров, успешно применяются для экспрессного контроля содержания различных ионов в природных и

технологических растворах [14–17]. Это объясняется в первую очередь их замечательной доступностью с точки зрения простоты аппаратного оформления и низкой стоимости анализа, а также тем, что они практически не оказывают никакого воздействия на анализируемый раствор.

Цель работы – создание ИСЭ на основе октагидротрибората тетрадециламмония $[(C_{10}H_{21})_4N^+][B_3H_8^-]$, введенного в пластифицированную поливинилхлоридную мембрану (**ПВХ-мембрана**), и изучение возможности его использования для потенциометрического определения активности (концентрации) свободных ионов $B_3H_8^-$ в водных растворах. Аналитический сигнал ИСЭ, регистрируемый в условиях, близких к нулевому току, и соответствующий измерению величины электродвижущей силы (э. д. с. = $\Delta E = E_{ИСЭ} - E_{ЭС}$) электрохимической системы, позволит обеспечить экспрессное детектирование $B_3H_8^-$ в широком концентрационном диапазоне и относительную простоту интерпретации полученных результатов.

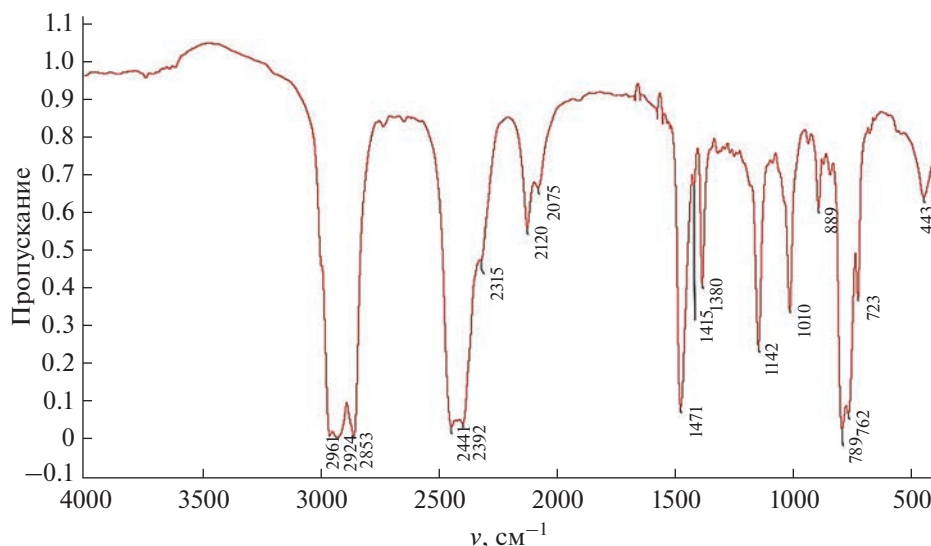
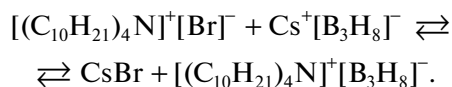


Рис. 1. ИК-спектр приготовленного образца октагидротрибората тетрадециламмония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. В качестве исходных использовали реактивы марки “ч. д. а.” или “х. ч.”: 2-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ), дибутилфталат (ДБФ), *трис*(2-этилгексил)фосфат (ТЭГФ), *бис*(1-бутилпентил)адипат (ББПА), а также бромид тетрадециламмония, поливинилхлорид (ПВХ, high molecular weight. Selectophore, Fluka), хлористый метилен (CH_2Cl_2) и свежеперегнанный тетрагидрофуран (ТГФ). Соль октагидротрибората цезия $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ была синтезирована и идентифицирована в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН [18, 19]. Исходный раствор $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (0.1 М) готовили путем растворения точной навески препарата $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (1.734 г) в 100 мл деионизированной воды. Остальные рабочие растворы $((0.01\text{--}1) \times 10^{-8}$ М) были приготовлены путем последовательного разбавления исходного.

Получение электродно-активного вещества (ЭАВ). Октагидротриборат тетрадециламмония получали методом жидкостной ионообменной экстракции:



С этой целью 20 мл 0.01 М раствора бромид тетрадециламмония в CH_2Cl_2 смешивали с 25 мл 0.01 М водного раствора октагидротрибората цезия. Органическую фазу отделяли в делительной воронке и промывали 100 мл воды. Степень замещения бромид-ионов в исходной соли определяли, контролируя их содержание в водной фазе с помощью бромид-ИСЭ с твердой мембраной на

основе смеси сульфида и бромид серебра. После двухкратной экстракции регистрировали количественное замещение бромид-ионов анионами B_3H_8^- в органической фазе. Полученную органическую фазу переносили в чашку Петри. После удаления хлористого метилена при комнатной температуре получили порошок белого цвета — октагидротриборат тетрадециламмония $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}][\text{B}_3\text{H}_8]$, который использовали в качестве ЭАВ. Химический состав порошка был подтвержден с помощью элементного химического анализа, методами ИК- и ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 1, 2).

Так, полосы поглощения при 1390 и 1470 cm^{-1} были отнесены к деформационным колебаниям C—H метильных и метиленовых групп, а интенсивная полоса поглощения при 720 cm^{-1} — к колебаниям углеродных цепей типа $[-\text{CH}_2-]_n$ при $n > 4$ (рис. 1). Полоса поглощения при 910 cm^{-1} характерна для аниона B_3H_8^- [19]. Регистрируемый в спектрах ^{11}B ЯМР мультиплет с химическим сдвигом $\delta = -29.0$ свидетельствует о наличии бора в октагидротриборат-анионе (рис. 2а).

Изготовление ИСЭ с пластифицированными ПВХ-мембранами. Для получения пластифицированных ПВХ-мембран использовали ранее разработанную методику [20]. Точную навеску ЭАВ сначала растворяли в пластификаторе, а затем смешивали с заранее приготовленным раствором ПВХ в ТГФ. Полученную смесь тщательно перемешивали и переносили в стеклянное кольцо с внутренним диаметром 28 мм, расположенное на гладкой стеклянной поверхности. Сверху кольцо накрывали 5 мм слоем фильтровальной бумаги,

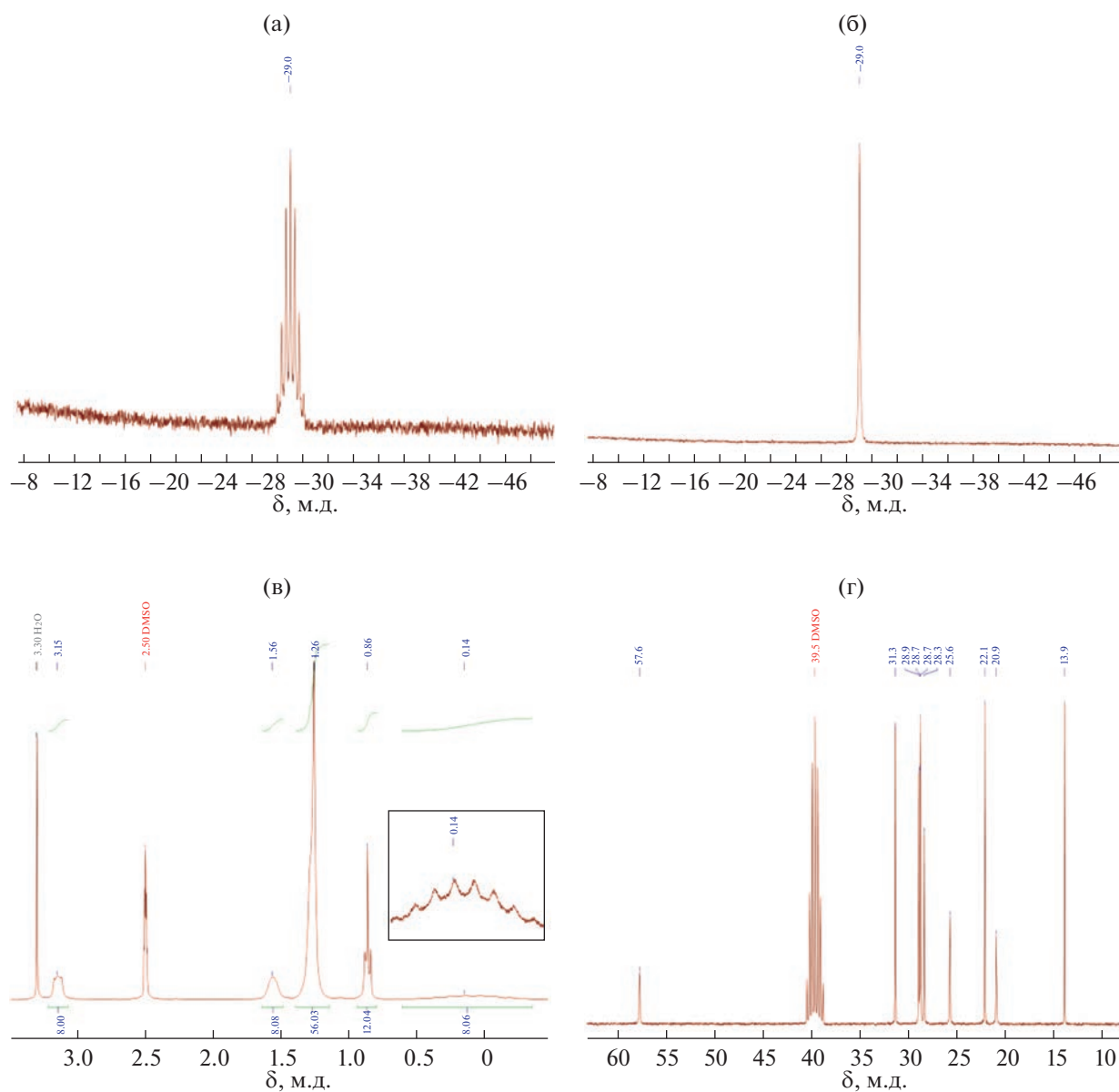


Рис. 2. ЯМР-спектры, характеризующие образец октагидротрибората тетрадециламмония: ^{11}B ЯМР (а), $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР (б), ^1H ЯМР (в), ^{13}C ЯМР (г).

которую придавливали свинцовым грузом (для равномерного испарения ТГФ с поверхности). После испарения ТГФ в термостате при 32°C в течение 48 ч мембрану выдерживали под вакуумом в течение 60 мин. В итоге получали прозрачную полимерную пленку со средней толщиной ~ 0.3 мм. Далее из нее вырезали диски диаметром 9.5 мм, которые помещали в стандартный корпус

фирмы электрода Philips IS 561. Перед работой изготовленный сенсор выдерживали в 1×10^{-4} М растворе $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в течение 15–30 мин.

Методы анализа и аппаратура. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-ионоанализатора Radelkis OP-300, используя гальваническую цепь следующего вида:

Ag/AgCl	3 М KCl, AgCl _{насыщ}	Исследуемый раствор	Мембрана	Внутренний раствор сравнения	AgCl/Ag
---------	-----------------------------------	------------------------	----------	---------------------------------	---------

Таблица 1. Зависимость потенциометрических характеристик ИСЭ, полученных в растворах Cs[B₃H₈], от концентрационного содержания ЭАВ в фазе мембраны

Состав мембраны, мас. %			$c_{\text{мин}}, \text{М}$	$s, \text{мВ/декада}$	Линейный концентрационный диапазон отклика, М	Дрейф потенциала, мВ/ч
ЭАВ	ПВХ	ДБФ				
0.5	29.0	70.5	$\sim 9 \times 10^{-8}$	59.0	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	$\pm 2 - 4$
0.8	29.0	70.2	5×10^{-8}	57.9	$8 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2}$	± 0.2
1.0	29.0	70.0	3×10^{-7}	55.4	$5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	± 0.1

В качестве внутреннего раствора сравнения использовали 1×10^{-3} М раствор перхлората калия, выбранный с учетом достаточно низкой энергии гидратации перхлорат-аниона. Внешним электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод Radelkis OP-0820. Электродную функцию регистрировали в диапазоне $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-1}$ М с использованием свежеприготовленных растворов Cs[B₃H₈], начиная с растворов с меньшей концентрацией аниона. Электродный потенциал фиксировали как среднеарифметическое трех значений, различающихся не более чем на 0.5 мВ. Исследуемые растворы перемешивали при помощи магнитной мешалки. Температура в процессе измерений составляла $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Элементный анализ ЭАВ на содержание углерода и водорода выполняли на автоматическом газоанализаторе CHNS_3 FA 1108 Elemental Analyzer (Carlo Erba). ИК-спектры получали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 в диапазоне $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили диспергированием исследуемого вещества в вазелиновом или фторированном масле Fluorolube. Спектры ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{13}C растворов [(C₁₀H₂₁)₄N][B₃H₈] в DMSO-d₆ записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования прошлых лет показали, что перспективным путем создания мембранных ИСЭ с анионной функцией является использование электродно-активных веществ с предсказуемыми ионообменными свойствами. Для определения активности (концентрации) неорганических анионов в жидких средах наибольшее распространение получили электроды на основе мембран, допированных ЭАВ с заряженными активными центрами (ионные ассоциаты с крупными органическими катионами, способные в той или иной степени диссоциировать в фазе мембраны) [21–23]. В частности, ионные ассоциаты высших чет-

вертичных аммониевых оснований с различной стерической доступностью обменного центра хорошо зарекомендовали себя в качестве ЭАВ в анион-селективных электродах [24–26]. В связи с этим нами был изготовлен ИСЭ с ПВХ-мембраной, содержащей ассоциат октагидротриборат-аниона с тетрадециламмонием [(C₁₀H₂₁)₄N][B₃H₈], и изучено его поведение в водных растворах соли Cs[B₃H₈].

Классическая полимерная мембрана ИСЭ представляет собой трехкомпонентную композицию: ЭАВ—пластификатор—полимерная матрица, свойства которой в значительной степени зависят от природы и соотношения мембранообразующих компонентов. При этом электроаналитические параметры сенсоров на основе ионных ассоциатов существенно зависят как от содержания ЭАВ, так и от природы пластификатора в фазе мембраны. Селективность потенциометрического отклика таких сенсоров, как правило, определяется энергией гидратации (сольватации) определяемого аниона и специфичностью его взаимодействия с центром связывания [27]. Поэтому основное внимание при разработке нового ИСЭ нами было уделено вопросу оптимизации состава ионочувствительной ПВХ-мембраны.

Выбор концентрации ЭАВ. В результате изучения зависимости потенциометрического отклика изготовленных ИСЭ на основе ПВХ-мембраны, пластифицированной ДБФ и содержащей разные количества [(C₁₀H₂₁)₄N][B₃H₈], было установлено, что сенсор, содержащий в фазе мембраны 0.8 мас. % ЭАВ, показывает наилучшие результаты по отношению к иону B₃H₈[–] (табл. 1).

При увеличении содержания ЭАВ в полимерной композиции наблюдали ухудшение нижнего предела обнаружения ($c_{\text{мин}}$) октагидротриборат-аниона в растворе, что можно объяснить ростом активности потенциалопределяющего аниона в поверхностном мембранном слое относительно водного раствора. При уменьшении содержания ЭАВ в полимерной композиции наблюдали неустойчивость регистрируемого потенциала. Последнее, вероятно, связано с уменьшением ионообменных центров в фазе мембраны.

Зависимость отклика электрода от природы пластификатора. Другим важным параметром, который следует учитывать для достижения наилучших характеристик ионочувствительных сенсоров, является природа пластификатора, используемого в составе мембраны. Пластификатор, составляющий, как правило, >60% массового состава мембраны, служит растворителем мембранообразующих соединений, определяет степень ассоциации образующихся ионных пар и обеспечивает ее диэлектрические и механические свойства [28–30]. В качестве пластификаторов нами были изучены ДБФ, *о*-НФОЭ, ББПА и ТЭГФ, различающиеся природой активных групп, длиной радикала и величинами диэлектрической проницаемости. При сравнении использовали соотношение мембранных компонентов, соответствующих следующему составу мембранной фазы (мас. %): ЭАВ – 0,8, пластификатор – 70,2, ПВХ – 29,0. Результаты, полученные при изучении влияния природы пластификатора на потенциометрический отклик по отношению к ионам B_3H_8^- , представлены на рис. 3 и суммированы в табл. 2.

Согласно полученным экспериментальным данным, все изготовленные сенсоры показали практически одинаковый диапазон линейности электродной функции. Однако угловой коэффициент (крутизна S) и диапазон выполнения электродной функции в области разбавленных растворов $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ оказались зависимыми от природы пластификатора. Наилучшие результаты с точки зрения крутизны электродной функции продемонстрировали сенсоры, содержащие ДБФ ($\epsilon_\gamma = 6.4$) и ББПА ($\epsilon_\gamma = 5.3$). Напротив, сенсоры, изготовленные с использованием более полярных пластификаторов, таких как ТЭГФ ($\epsilon_\gamma = 9.9$) и *о*-НФОЭ ($\epsilon_\gamma = 21.0$), показали субнернстовский наклон. Наименьшее значение нижнего предела обнаружения B_3H_8^- было установлено для ИСЭ на основе ДБФ, наибольшее – на основе *о*-НФОЭ. Очевидно, что при замене пластификатора про-

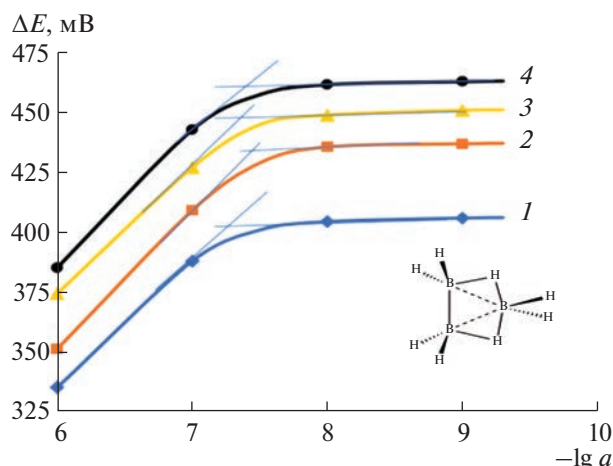


Рис. 3. Электродные функции ИСЭ на основе ПВХ-мембран, содержащих $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}]^+[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и различные пластификаторы, в разбавленных растворах $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$. Пластификаторы: 1 – *о*-НФОЭ; 2 – ДБФ; 3 – ТЭГФ; 4 – ББПА.

исходит изменение степени ассоциации ионной пары $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}]^+[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в мембранной фазе и активности (свободной концентрации) ионов B_3H_8^- на границе раздела фаз мембрана/раствор.

На рис. 4 представлена диаграмма, характеризующая коэффициенты потенциометрической селективности, рассчитанные для изученных мембранных систем с наилучшими электродными характеристиками методом смешанных растворов [31]. Видно, что исследуемые электроды проявляют избирательность по отношению к B_3H_8^- . При этом порядок изменения $\lg K_{i,j}^{\text{пот}}$ соответствует известной шкале экстрагируемости неорганических анионов четвертичными аммониевыми основаниями, начиная с липофильного ClO_4^- и заканчивая гидрофильным SO_4^{2-} [32].

Зависимость потенциометрического отклика от pH исследуемого водного раствора. Для оценки ра-

Таблица 2. Характеристики потенциометрического отклика изученных ИСЭ в зависимости от природы пластификатора в фазе мембраны

Пластификатор	Уравнение регрессии	Диапазон линейности, М	$c_{\text{мин}}$, М
ДБФ	$\Delta E = 57.92 \lg a + 4.79$ ($R^2 = 0.9997$)	$1 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-8}$	$10^{-7.3}$
ББПА	$\Delta E = 58.81 \lg a + 33.04$ ($R^2 = 0.9999$)	$1 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-8}$	$10^{-7.2}$
<i>о</i> -НФОЭ	$\Delta E = 52.54 \lg a + 21.12$ ($R^2 = 0.9983$)	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-7}$	$10^{-7.0}$
ТЭГФ	$\Delta E = 54.19 \lg a + 49.43$ ($R^2 = 0.9992$)	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-7}$	$10^{-7.1}$

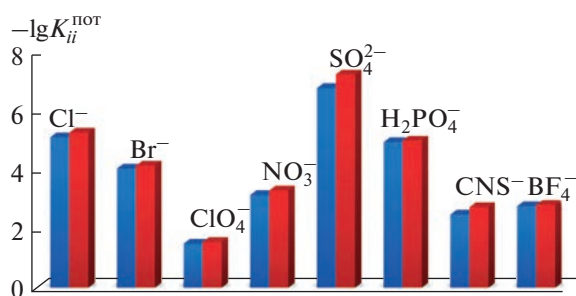


Рис. 4. Коэффициенты потенциометрической селективности ИСЭ на основе ПВХ-мембран, пластифицированных ДБФ (синий) и ББПА (красный).

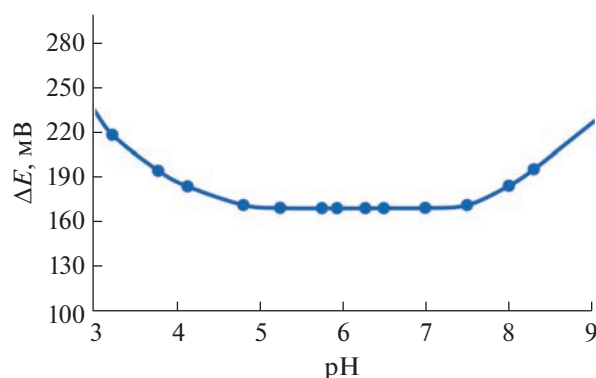


Рис. 5. Зависимость потенциометрического отклика ИСЭ с мембраной на основе ДБФ от pH водного раствора, содержащего 1×10^{-3} М Cs[B₃H₈].

бочего pH-диапазона изготовленного сенсора с оптимальным составом мембраны, пластифицированной ДБФ, была получена зависимость электродного потенциала в 1×10^{-3} М растворах Cs[B₃H₈] в интервале pH от 2 до 9. Из рис. 5 видно, что потенциометрический отклик сенсора практически не зависит от pH исследуемого раствора при pH 4.8–7.5.

Это подтверждает известные данные о том, что водные растворы солей октагидротриборат-ионов обладают достаточно высокой стабильностью [33]. Однако при $4.5 \leq \text{pH} \leq 7.8$ наблюдается некоторый рост электродного потенциала, свидетельствующий об уменьшении свободной концентрации B₃H₈⁻ в щелочной и кислой среде.

На основании полученных данных можно заключить, что разработанный ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной, содержащей [(C₁₀H₂₁)₄N][B₃H₈] в качестве ЭАВ, характеризуется высокой чувствительностью и селективностью по отношению к B₃H₈⁻ в присутствии ряда неорганических анионов в широком интервале pH водного раствора. Разработанный электрод

может быть рекомендован для экспресс-анализа технологических водных растворов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках проекта МК-207.2022.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stock A. The Hydrides of Boron and Silicon. Cornell University Press, 1933.
2. Bykov A.Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 13. P. 1539. <https://doi.org/10.1134/S0036023614130026>
3. Hagemann H. // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
4. Kubasov A.S., Novikov I.V., Starodubets P.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 984. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070130>
5. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 628. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
6. Тумов Л.В. // Журн. неорганической химии. 2003. V. 48. № 10. P. 1613.
7. Goedde D.M., Windler G.K., Girolami G.S. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 7. P. 2814. <https://doi.org/10.1021/ic0621300>
8. Pylypko S., Zadick A., Chatenet M. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 286. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.143>
9. Fu H., Wang X., Shao Y. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 1. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.081>
10. Moury R., Gigante A., Remhof A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 35. P. 12168. <https://doi.org/10.1039/D0DT02170A>
11. Gigante A., Leick N., Lipton A.S. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. № 4. P. 3737. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00159>
12. Суровцев Е.Л., Хаин Е.С., Шевченко Ю.Н. // Журн. аналит. химии. 1980. V. 35. № 7. P. 1439.
13. Копытин А.В., Жижин К.Ю., Быков А.Ю. Мембрана ионоселективного электрода для определения октагидротриборатного аниона. Пат. RU2621888C1, 2017.
14. Buck R.P. // Theory and principles of membrane electrodes. Ion-Selective Electrodes Anal. Chem. 1978. P. 1

15. Bakker E., Pretsch E. // *Angew. Chem.Int. Ed.* 2007. V. 46. № 30. P. 5660.
<https://doi.org/10.1002/anie.200605068>
16. Zdrachek E., Bakker E. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>
17. Craggs A., Moody D.J., Thomas J.D.R. // *J. Chem. Educ.* 1974. V. 51. № 8. P. 541.
18. Bykov A.Y., Razgonyaeva G.A., Mal'tseva N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 4. P. 471.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612040055>
19. Bykov A.Y., Mal'tseva N.N., Generalova N.B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 11. P. 1321.
<https://doi.org/10.1134/S003602361311003X>
20. Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al. // *Talanta*. 2022. V. 241. P. 123239.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>
21. Coetzee C.J., Freiser H. // *Chem.* 1969. V. 41. № 8. P. 1128.
22. Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Urusov Y.I. et al. // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 7. P. 666.
<https://doi.org/10.1134/S1061934811070070>
23. Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Urusov Y.I. et al. // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. № 2. P. 168.
<https://doi.org/10.1134/S1061934812020074>
24. Wegmann D., Weiss H., Ammann D. et al. // *Mikrochim. Acta*. 1984. V. 84. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/BF01204153>
25. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам. Минск, 2018.
26. Matveichuk Y.V. // *Anal. Chem. Lett.* 2018. V. 8. № 4. P. 428.
27. Schaller U., Bakker E., Pretsch E. // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. № 18. P. 3123.
<https://doi.org/10.1021/ac00114a005>
28. Бережковская О.М., Макарова Е.Д., Матерова Е.А. // *Вестн. ЛГУ*. 1986. № 4. P. 65.
29. Смирнова А.Л., Грекович А.Л., Матерова Е.А. // *Электрохимия*. 1987. V. 10. P. 1187.
30. Kopytin A.V., German K.E., Zhizhin K.Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2020. V. 310. P. 127853.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127853>
31. Buck R.P., Lindner E. // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 12. P. 2527.
<https://doi.org/10.1351/pac199466122527>
32. Szigeti Z., Vigassy T., Bakker E. et al. // *Electroanalysis*. 2006. V. 18. № 13–14. P. 1254.
<https://doi.org/10.1002/elan.200603539>
33. Huang Z., Chen X., Yisgedu T. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 8. P. 3738.
<https://doi.org/10.1021/ic2000987>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.056+66.096.4

ПОЛУЧЕНИЕ NASICON СОСТАВА $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ПИРОЛИЗОМ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ: ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

© 2023 г. Д. Н. Грищенко^а, *, В. Г. Куравый^а, А. Б. Подгорбунский^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 01.07.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 27.08.2022 г.

Разработан новый перспективный способ синтеза NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) пиролизом органических растворов. В качестве прекурсоров использованы олеат натрия, олеат цирконила, трибутилфосфат, тетраэтоксисилан. Установлены молярные отношения компонентов смеси для образования NASICON. Доказано влияние натрия на образование фазы диоксида циркония. Получен мелкодисперсный материал со средним размером зерна 0.2 мкм. Исследованы изменения морфологии и состава в зависимости от времени и температуры обжига образца. Результаты подтверждены методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Для уточнения параметров кристаллической решетки выполнен полнопрофильный анализ методом Ритвельда. Процесс получения NASICON занимает ~9 ч, т.е. он наименее длительный из всех альтернативных способов его синтеза. Преимущества данного метода заключаются в возможности снижения температуры спекания, отсутствии необходимости контролировать множество параметров во время синтеза, минимизации длительности и многостадийности процесса. Метод способствует разработке и получению более перспективных ион-замещенных структур.

Ключевые слова: пиролиз органических растворов, NASICON, параметры элементарной ячейки, фазовый состав, твердый электролит, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0044457X22601043, **EDN:** GVETOJ

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой NASICON и химической формулой $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, где $0 < x < 3$, известны уже более пятидесяти лет. Основные исследования сосредоточены на составах $1.8 < x < 2.2$, так как именно в этом диапазоне NASICON обладает более высокой ионной проводимостью [1, 2]. В настоящее время разработаны перспективные материалы на основе данного структурного типа, где Na, Zr и/или Si заменены изовалентными элементами [2, 3]. Соединения NASICON могут быть получены в виде поликристаллических керамических компактов, монокристаллов или тонких пленок в зависимости от назначения материала. Основное применение этого типа соединений — твердый электролит в натрий-ионной аккумуляторной батарее. Тонкие или толстые пленки твердого электролита NASICON используются для ионоселективных электродов или газовых сенсоров устройств [4–6].

В настоящее время существует множество методов синтеза NASICON: твердофазный [7–9], золь-гель [10–12], негидролитический [13], осаждение [14], механохимический синтез [15] и

др. Основными считаются твердофазный и золь-гель методы. Первый основан на несколько раз повторяющихся стадиях длительного механического измельчения, прессования и спекания материала при высоких температурах (обычно ~1200°C). Главные недостатки метода — многостадийность и длительность процесса, который занимает 30–50 ч. Золь-гель метод основан на процессах контролируемого гидролиза соединений в водной, органической или спиртовой среде. Известно, что золь-гель метод позволяет получить NASICON с большей однородностью и меньшим размером зерна при более низких температурах. Однако необходимость контролировать множество параметров во время синтеза (pH, скорость добавления компонентов, температуру растворов) вносит существенные трудности в процесс, который занимает обычно 20–30 ч.

Получить чистый продукт предлагаемыми методами достаточно сложно. Синтез NASICON обычно сопровождается образованием дополнительных фаз: SiO_2 , ZrSiO_4 , Na_3PO_4 , Na_2SiO_3 . Чаще всего это ZrO_2 моноклинной или тетрагональной сингонии. Присутствие примесных фаз может значительно ухудшить характеристики создан-

ных керамических материалов. Считается, что диоксид циркония и различные силикатные фазы снижают ионную проводимость электролитов [16]. Фосфаты и аморфные стеклообразные фазы признаны химически нестабильными [17], и их наличие в NASICON приводит к ограниченной практической применимости материалов. Идентификация вторичных фаз имеет решающее значение для определения их потенциального влияния на характеристики NASICON.

Цель настоящей работы — разработка метода синтеза NASICON пиролизом органических растворов. Изучение фазообразования, зависящего от состава прекурсора, и условий обработки материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами прекурсора служили олеат цирконила ($C_{36}H_{66}O_5Zr$, 98%, Реахим, Россия), олеат натрия ($C_{18}H_{33}O_2Na$, 98%, Sigma Aldrich, Germany), трибутилфосфат ($C_{12}H_{27}O_4P$, 99%, Acros Organics, USA), тетраэтоксисилан ($C_8H_{20}O_4Si$, 99.5%, Реахим, Россия). В качестве органического растворителя использовали толуол (C_7H_8 , 99.5%, Компонент-Реактив, Россия).

Рассчитанные количества олеатов натрия и цирконила растворяли в толуоле при температуре 60–70°C. В полученный прозрачный органический раствор добавляли трибутилфосфат и тетраэтоксисилан, перемешивали и выполняли отгонку растворителя при температуре 110°C. Смесь компонентов подвергали термической обработке в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 при 60°C в течение 30 мин для формирования аморфного порошка. Нагрев осуществляли со скоростью 5 град/мин, остывание происходило в открытом муфеле без извлечения образца. Остывший образец измельчали ручным сухим способом в течение 1 мин и подвергали обжигу при температуре 700–1300°C в течение 30 мин. Нагрев осуществляли со средней скоростью 9 град/мин, остывание происходило в открытом муфеле без извлечения образца. Получены порошки NASICON состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Состав изготовленного материала исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Stoe Stadi P с использованием программы поиска EVA и базы порошковых данных ICDD PDF-2. Для определения качественного и количественного элементного состава, а также морфологии образцов использовали метод растворной электронной микроскопии. Изображение поверхности объекта с высоким пространственным разрешением снимали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S5500. Параметры кристаллической решетки полученного материала уточняли методом Ритвельда с помощью про-

граммы FULLPROF. Расчет производили для моноклинной фазы $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ с пр. гр. $C2/c$ и параметрами решетки: $a = 15.6513$, $b = 9.055$, $c = 9.2198$ Å, $\beta = 123.742^\circ$ (PDF 01-084-1200).

Электропроводность измеряли при комнатной температуре методом электрохимической импедансной спектроскопии по двухэлектродной схеме с использованием анализатора частотного отклика SI 1260 и Dielectric Interface 1296 (Solartron). Частотный диапазон измерений составил 1 Гц–1 МГц с разверткой 10 точек на декаду, амплитуда возбуждающего сигнала — 0.5 В. Удельную электропроводность (σ) рассчитывали путем моделирования полученных импедансных спектров методом эквивалентной электрической цепи с помощью программы ZView (Scribner Association) с учетом геометрии образца по формуле $\sigma = l/R_b S$, где l — толщина таблетки, S — площадь электрода, R_b — объемное сопротивление, рассчитанное при моделировании экспериментальных данных. Пробоподготовку осуществляли посредством холодного прессования (давление 140 и 300 МПа) порошка керамики в таблетки диаметром 15 мм, толщиной 1.8–3 мм с последующим нанесением серебряной токопроводящей краски. Использовали порошок керамики, отожженный при 1100°C в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что смешивание исходных компонентов в стехиометрическом соотношении ($Na : Zr : Si : P = 3 : 2 : 2 : 1$) позволяет получить продукт, состоящий из трех фаз: моноклинного $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (PDF 01-084-1200), триклинного $Na_2ZrSi_2O_7$ (PDF 00-039-0209) и тетрагонального ZrO_2 (PDF 01-079-1769). Опытным путем установлено, что образование максимально чистого целевого продукта ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) происходит при мольном соотношении компонентов 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4, т.е. при сверхстехиометрических количествах Na, Zr, P.

Недостаток фосфора при стехиометрическом смешивании может быть связан с его частичным удалением в газовую фазу в виде фосфорного ангидрида. Вследствие этого исходная смесь компонентов становится дефицитной по содержанию элемента, что провоцирует образование $Na_2ZrSi_2O_7$. О потерях фосфора сообщалось в ряде исследований, где использовались иные методы синтеза [10, 18]. Недостаток циркония вызывает кристаллизация ZrO_2 , которая происходит перед образованием NASICON. Известно [14], что это приводит к отклонению от стехиометрии смеси и препятствует формированию $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. Недостаток натрия связан, скорее всего, с его участием в образовании незначительных по количеству фаз, которые не обнаруживает РФА. Они

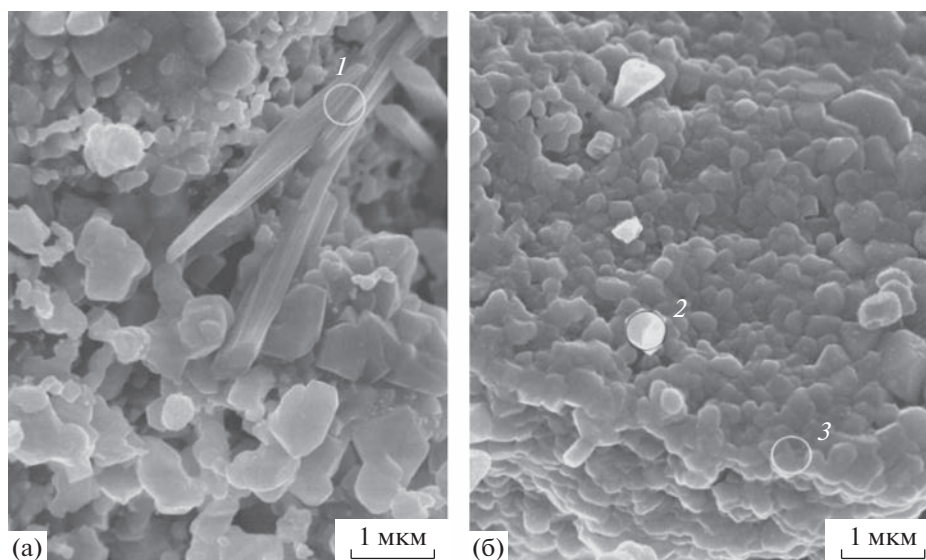


Рис. 1. Микрофотографии нетипичных для NASICON кристаллов.

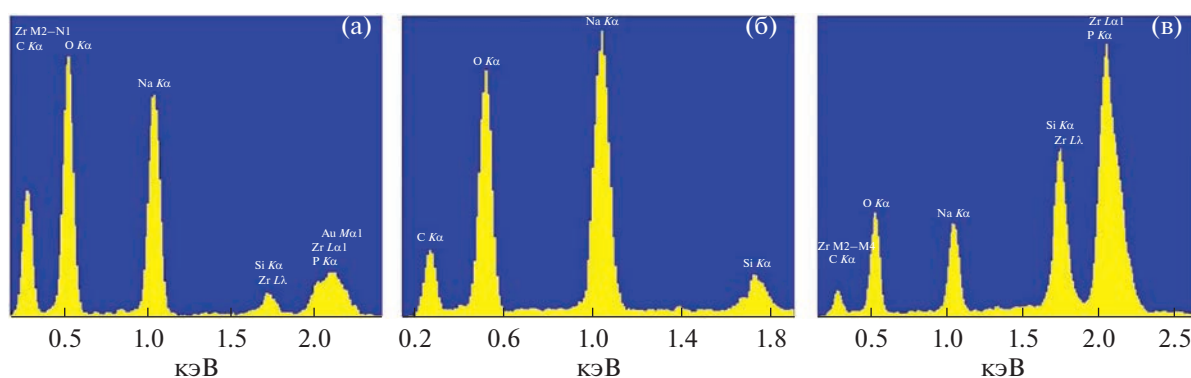


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры образца в областях сканирования, отмеченных на рис. 1: 1 (а); 2 (б); 3 (в).

могут быть выявлены методом электронной микроскопии при тщательном изучении образцов. Например, установлено присутствие нетипичных для NASICON кристаллов в форме уплощенных призм со средними размерами $0.3 \times 0.6 \times 3$ мкм (рис. 1а). Выявлены также кристаллы в форме шестиугольной призмы с размерами $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ мкм (рис. 1б). Энергодисперсионные спектры показывают наличие большого количества Na в их составе (рис. 2а, 2б). Для сравнения на рис. 2в представлен энергодисперсионный спектр NASICON. Принадлежность кристаллов к тому или иному соединению определить не удалось ввиду спектрального рассеяния от прилегающих зон. Предположительно, это кристаллы карбоната натрия. В работах [5, 9] сообщали о необходимости добавлять Na выше стехиометрических количеств, ссылаясь на его улетучивание из прекурсора при получении NASICON. Но соединения натрия, используемые в синтезе, не являются ле-

тучими. Например, в твердофазном методе недостаток натрия чаще всего вызван непрореагировавшими исходными Na-содержащими соединениями [6].

В то же время нами установлено, что увеличение концентрации только натрия в исходной смеси приводит к повышению содержания паракелдышита ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) в образце. Это обусловлено тем, что соотношение Na : Zr в $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ составляет 2 : 1, а в NASICON — 1.5 : 1. Полученные данные согласуются с результатами работы [1], где добавление натрия и кремния в прекурсор (использовано соединение Na_2SiO_3 в количестве 7 мас. %) сопровождается появлением в образце NASICON примесей $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ и Na_3PO_4 . Нами также выявлено, что повышение концентрации только циркония в исходной смеси увеличивает содержание фазы ZrO_2 в конечном продукте. Причем кроме тетрагонального появляется и мо-

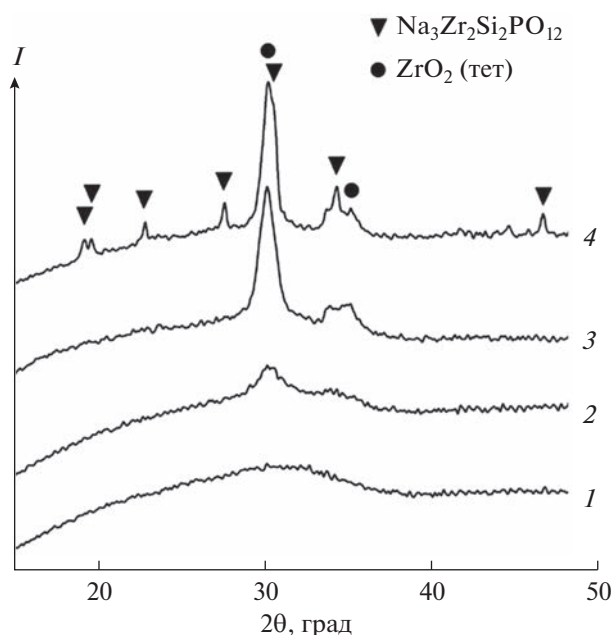


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированного образца при различных температурах обжига прекурсора: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900°C.

ноклиный диоксид циркония. В процессе экспериментов установлено, что одновременное увеличение количеств Na и Zr в исходной смеси является необходимым условием для минимизации примесных фаз.

Обжиг состава с мольным соотношением компонентов 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4 после отгонки растворителя сопровождается следующими фазовыми превращениями: при 600°C образуется рентгеноаморфный продукт; при 700°C появляется фаза тетрагонального ZrO_2 ; в интервале температур 800–900°C образуется $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (рис. 3). При дальнейшем увеличении температуры обнаружена тенденция к уменьшению относительного количества ZrO_2 . Снижение содержания указанной фазы с увеличением температуры отмечено в работе [14]. Авторы предполагают, что тетрагональный ZrO_2 является промежуточным продуктом образования $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Результаты наших исследований свидетельствуют о возможности образования $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ при смешивании исходных компонентов в диапазоне мольных соотношений 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4–3.6 : 2.4 : 2 : 1.4, т.е. 20%-ное увеличение Zr в системе при одновременном увеличении Na с сохранением отношения Na : Zr = 1.5 не влечет образования дополнительных фаз или увеличения фазы ZrO_2 . Таким образом, дополнительные количества Na препятствуют образованию фазы ZrO_2 в NASICON. Это согласуется с результатами работы [1], в которой установлено, что избыток Na сдерживает по-

явление ZrO_2 . Именно образование ZrO_2 негативно сказывается на значениях ионной проводимости керамики [19] вследствие фазового перехода, сопровождающегося изменением объема и приводящего к образованию трещин в электролите. Известно [1, 18, 20], что введение в прекурсор дополнительных количеств Na-содержащих компонентов (в пределах 5–10 мас. %) приводит к увеличению проводимости NASICON. Причины изменения исследователи связывают с увеличением постоянных решетки и, как следствие, увеличением в каркасной структуре керамики размера канала, необходимого для миграции Na. По-видимому, снижение содержания примесной фазы ZrO_2 за счет дополнительных количеств Na можно рассматривать в качестве одной из причин увеличения ионной проводимости материала. Следует отметить, что для сохранения чистоты конечного продукта в нашей системе возможно лишь незначительное превышение Na в стехиометрическом для NASICON отношении Na : Zr = 1.5, иначе в качестве примеси в образцах появится паракелдышит. Допустимое значение отношения находится в пределах $1.5 < Na : Zr < 1.6$.

Для дальнейших исследований и сравнения выбраны образцы с мольными соотношениями компонентов 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4 (NAS1) и 3.6 : 2.4 : 2 : 1.4 (NAS2). Известно, что с увеличением температуры и длительности обжига материала в его составе появляются дополнительные фазы, влияющие на свойства конечного продукта. В связи с этим исследована устойчивость обоих образцов к изменению температурного и временного режима обработки. На рис. 4 представлены результаты обжига образцов NAS1 и NAS2 в течение 30 мин в интервале температур 1000–1300°C.

Фаза ZrO_2 тетрагональной сингонии присутствует в NAS1 в качестве дополнительной фазы в следовых количествах при всех температурах обжига прекурсора (рис. 4а), что связано, как указано ранее, с более ранней кристаллизацией ZrO_2 перед образованием NASICON. Содержание этой фазы в образце NAS2 гораздо выше (рис. 4б). Фаза ZrO_2 моноклиной сингонии появляется в NAS1 при температуре 1300°C (рис. 4а). Рентгенофазовый анализ образца NAS2 выявляет эту фазу уже при 1200°C, и с увеличением температуры ее содержание растет (рис. 4б). Примечательно, что возрастание не происходит за счет изменения концентрации тетрагонального ZrO_2 , а, следовательно, за счет содержания циркония в целевой фазе. Установлено влияние времени спекания на фазовый состав материала. Образец NAS2 более устойчив к длительной температурной обработке, чем NAS1. Фаза моноклиного ZrO_2 появляется у него при девятичасовой обжиге (рис. 5б), тогда как у NAS1 эта фаза наблюдается уже при шестичасовой обработке (рис. 5а). Для

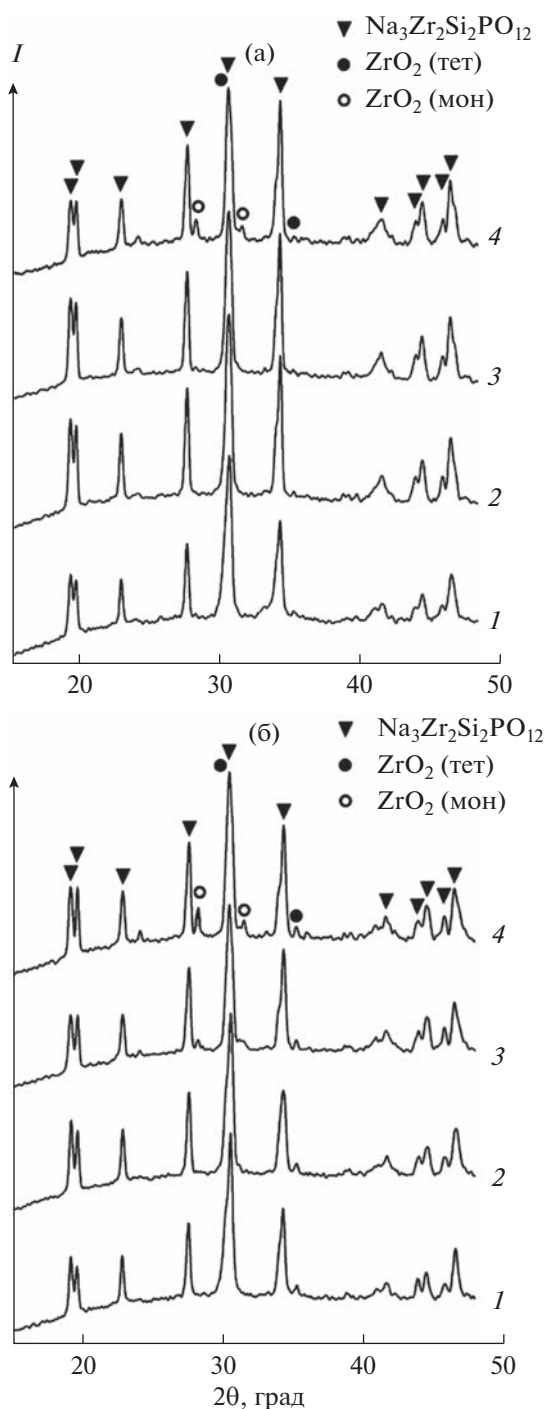


Рис. 4. Дифрактограммы образцов NAS1 (а) и NAS2 (б): 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1200; 4 – 1300°C.

чистоты эксперимента обжиг проводили при температуре 1100°C, при которой в дифракционных картинах обоих образцов моноклинный ZrO_2 не наблюдается.

Условия обжига образцов отражаются на изменении параметров элементарной ячейки NASICON (табл. 1). Установлено, что с повышением

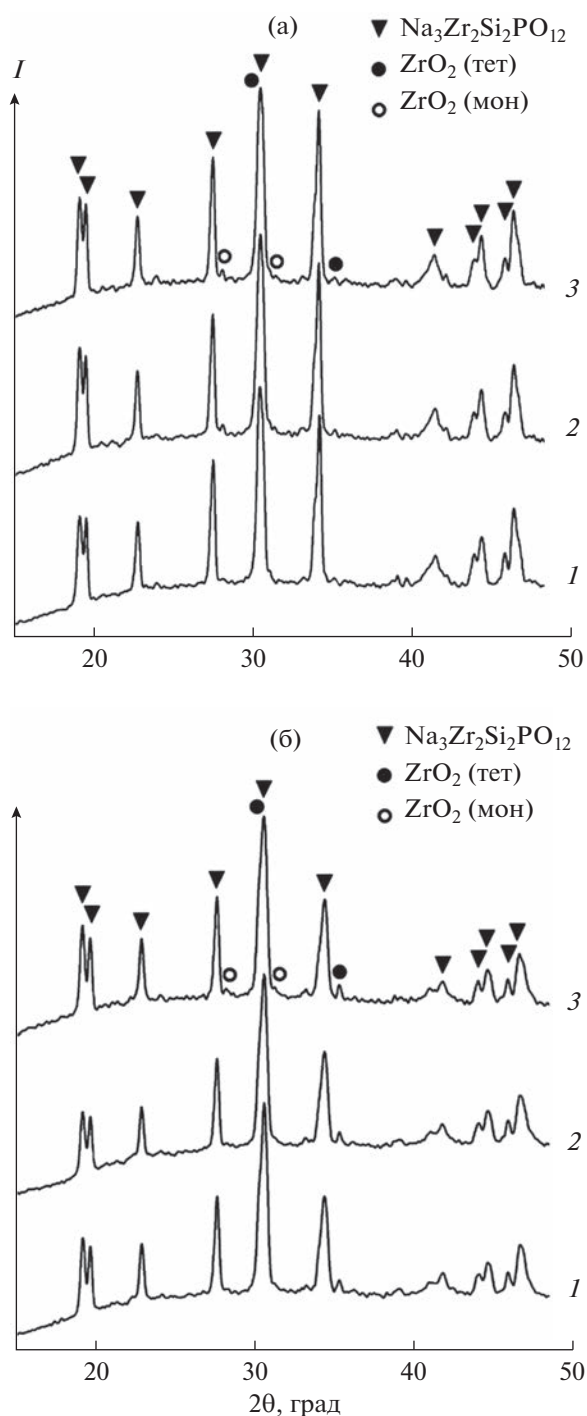


Рис. 5. Дифрактограммы образцов NAS1 (а) и NAS2 (б) с длительностью обжига при 1100°C: 1 – 3; 2 – 6; 3 – 9 ч.

температуры обжига параметры ячейки в основном существенно снижаются, тогда как с увеличением длительности обжига незначительно возрастают. Поскольку не все значения меняются пропорционально, объем элементарной ячейки является более показательной величиной. Ре-

Таблица 1. Изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки NASICON в зависимости от температуры и времени обжига образцов

Образец	Температура обжига, °C	Длительность обжига, ч	Параметры элементарной ячейки, Å, град				Объем элементарной ячейки, Å ³
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
NAS1	1000	0.5	15.6953	9.0644	9.2349	124.197	1086.686
NAS1	1100	0.5	15.6834	9.0712	9.2199	124.068	1086.569
NAS1	1200	0.5	15.6874	9.0713	9.2102	124.058	1085.843
NAS1	1300	0.5	15.6745	9.0720	9.2053	124.011	1085.057
NAS1	1100	3	15.6846	9.0665	9.2119	124.031	1085.620
NAS1	1100	6	15.6896	9.0728	9.2099	124.073	1085.947
NAS1	1100	9	15.6916	9.0723	9.2117	124.094	1085.968
NAS2	1000	0.5	15.6575	9.0929	9.2568	124.336	1088.256
NAS2	1100	0.5	15.6280	9.0869	9.2283	123.928	1087.383
NAS2	1200	0.5	15.6288	9.0732	9.2278	123.875	1086.416
NAS2	1300	0.5	15.6354	9.0636	9.2281	123.842	1086.179
NAS2	1100	3	15.6150	9.0922	9.2380	124.030	1086.950
NAS2	1100	6	15.6136	9.0937	9.2415	124.029	1087.456
NAS2	1100	9	15.6111	9.1002	9.2453	124.075	1087.917

ультаты указывают на то, что изменение объема элементарных ячеек образцов NAS1 и NAS2 происходит с сохранением общей тенденции, характерной для определенного режима обработки материала. Наблюдаются различия в величинах. Объем элементарной ячейки для образца NAS1 находится в пределах 1085.057–1086.686 Å³, а для NAS2 – в пределах 1086.179–1088.256 Å³.

С изменением температуры обжига меняется морфология образцов. На рис. 6 представлены микрофотографии NAS1, отожженного при температурах 1000–1300°C. Образец NAS2 в указанном температурном интервале выглядит аналогично. Обжиг прекурсора при 1000°C позволяет формироваться материалу, границы зерен которого четко не определены (рис. 6а). Это указывает на наличие аморфной фазы вокруг зерна. Фаза агломерирует частицы, поэтому размер зерна можно назвать лишь условно 0.1–0.2 мкм. Образцы, полученные при 1100°C, характеризуются сравнительно однородным размером зерен 0.1–0.3 мкм с достаточно четкими контурами (рис. 6б). Форма кристаллов – неправильные многогранники. В образцах, отожженных при 1200°C, наблюдаются неоднородные по форме частицы. Средний размер зерен, имеющих форму многогранников, составляет 0.4 мкм. Отдельные частицы имеют кубическую форму, они крупнее многогранников и достигают размера 0.7 мкм (рис. 6в). Обжиг материала при 1300°C формирует кристаллы размером 0.4–0.8 мкм (рис. 6г). Присутствуют кристаллы кубической формы. Энергодисперсионные спектры, снятые для различных видов кристал-

лов, свидетельствуют об их идентичном составе. Результаты исследований указывают на тенденцию к увеличению размера зерна с повышением температуры спекания материала.

Изучено изменение морфологии образцов с увеличением длительности обжига, который осуществляли при температуре 1100°C. Микрофотографии NAS1 (рис. 7) свидетельствуют об уплотнении материала за счет увеличения размера зерна. Размер зерен после трехчасового обжига менее однородный, чем у образцов с получасовой выдержкой, и составляет 0.2–0.4 мкм, после шестичасового обжига – 0.2–0.5 мкм, после девятичасового – 0.2–0.8 мкм. Форма кристаллов – неправильные многогранники. Для образца NAS2 получены аналогичные результаты. Отдельно хочется отметить, что электронная микроскопия не выявила каких-либо признаков фазы ZrO₂ в синтезированном материале. В работе [21] высказано предположение, что соединение присутствует в образцах не в виде дискретных частиц, а в виде непрерывной фазы, локализованной на границах зерен.

Лучшие значения электрической проводимости (1.2×10^{-3} – 1.8×10^{-3} См/см) показывают образцы NASICON, полученные методом искрового плазменного спекания [22]. Для материалов, изготовленных традиционными методами, характерны следующие значения: 8.57×10^{-5} – 1.28×10^{-3} См/см. Большой разброс данных в основном объясняется разной плотностью и микроструктурой образцов, что напрямую связано с условиями их обработки и прессования. Так, на-

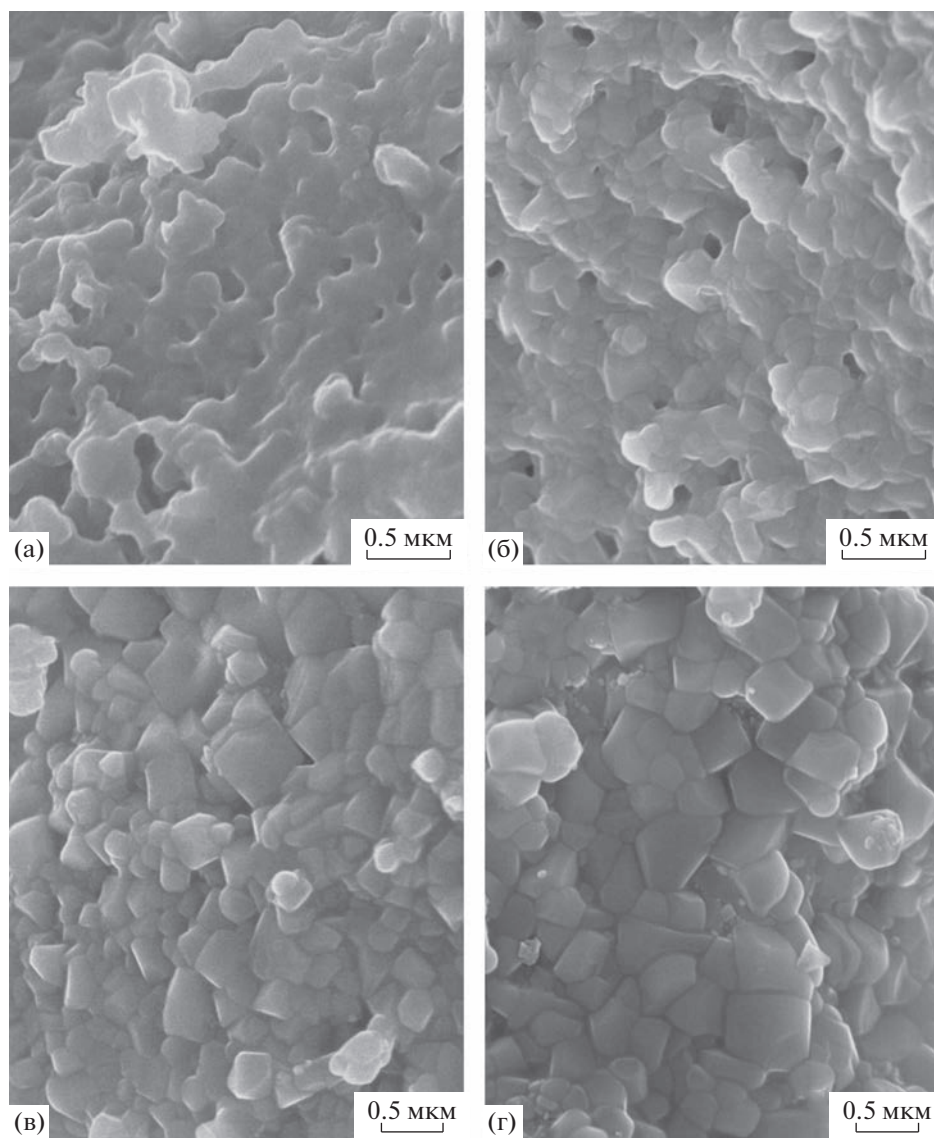


Рис. 6. Микрофотографии образца NAS1, полученного при разных температурах обжига: а – 1000, б – 1100, в – 1200, г – 1300°C.

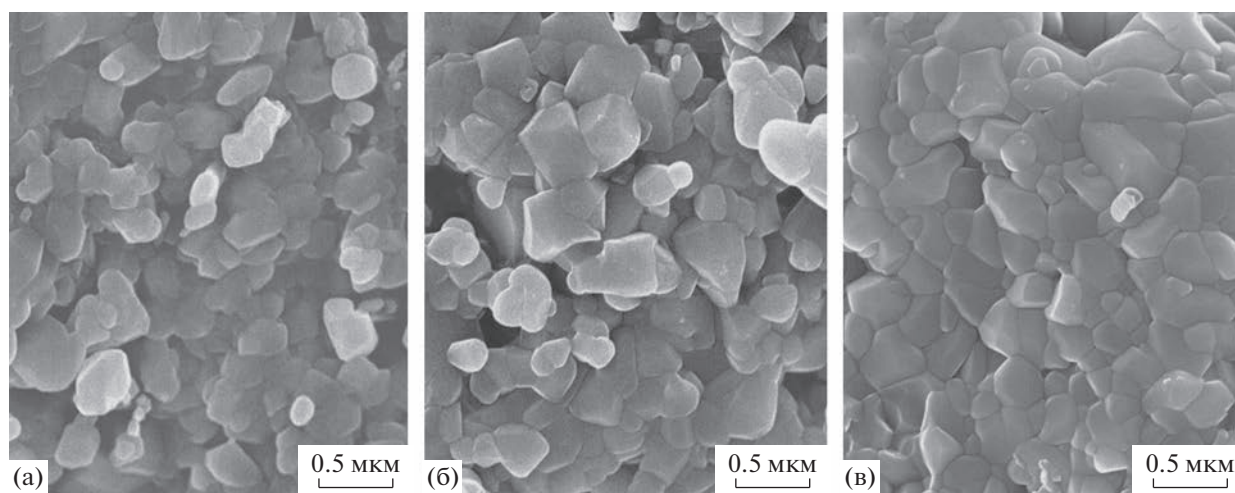


Рис. 7. Микрофотографии образца NAS1, полученного при 1100°C, с длительностью обжига: а – 3, б – 6, в – 9 ч.

Таблица 2. Результаты исследования электрической проводимости твердотельных образцов NAS1 и NAS2

Образец	Прессование образца, МПа	Длительность спекания, ч	Удельная электропроводность, См/см	Диапазон частот расчета R_b , кГц
NAS2	140	0	1.23×10^{-5}	15.8–630.9
NAS2	140	4	2.42×10^{-5}	25.1–794.3
NAS2	300	4	4.55×10^{-5}	39.8–630.9
NAS1	300	0	4.46×10^{-5}	12.6–398.1

пример, в работах [16, 21] материал прессовали при 98 МПа, в работах [1, 19] – при 150 МПа, в [14] – при 300 МПа, а в [12] – при 500 МПа. Длительность спекания полученных твердотельных образцов также существенно различалась и составляла от 6 до 40 ч. Как известно [11, 12, 14], указанные условия подготовки материала являются ключевым фактором, определяющим показатели проводимости для исследуемых материалов.

Нами была изучена электропроводность образцов NAS1 и NAS2 в зависимости от условий обработки материала. Прессованию подвергали порошок NASICON, отожженный при 1100°C в течение 30 мин. Результаты представлены в табл. 2. Удельная проводимость твердотельного образца NAS2, изготовленного при 140 МПа без последующего спекания, составляет 1.23×10^{-5} См/см. Четырехчасовой обжиг спрессованного материала приводит к двукратному увеличению показателя. Прессование при 300 МПа и последующий обжиг увеличивают проводимость еще в ~2 раза. Спрессованный при 300 МПа без обжига образец NAS1 имеет практически такое же значение проводимости, как подвергнутый четырехчасовому обжигу NAS2. Таким образом, несмотря на сходство морфологии и фазового состава обоих образцов, NAS1 имеет лучшие показатели проводимости, чем NAS2. Скорее всего, это связано с наличием в составе NAS2 более высокого содержания ZrO_2 тетрагональной сингонии. Хотя принято считать, что общую проводимость керамики снижает в основном моноклинная фаза [6]. Из всего вышесказанного следует, что изменение условий подготовки твердотельного материала и его обработки существенно влияет на электропроводность. В нашем случае максимальную проводимость должен иметь образец, спекаемый 3–4 ч при 1100°C из рентгеноаморфного порошка, полученного при 600°C на одном из этапов синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован NASICON состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ методом пиролиза смеси органических растворов. Образование NASICON с минимальным количеством примесных фаз происхо-

дит при следующих условиях: молярные соотношения компонентов Na : Zr : Si : P соответствуют интервалу 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4–3.6 : 2.4 : 2 : 1.4; температура колеблется в пределах 1000–1100°C; длительность спекания составляет 0.5–3 ч. В результате экспериментов получен порошок со средним размером зерна 0.2 мкм и примесью тетрагонального диоксида циркония. Наличие ZrO_2 тетрагональной сингонии вместо моноклинной предотвратит фазовый переход при производстве твердотельного электролита из порошкового материала.

Предложенный метод позволяет получать мелкодисперсные гомогенные порошки, способствующие более высокому уплотнению материала, что считается предпосылкой хорошей ионной проводимости NASICON. Время синтеза продукта составляет в среднем 9 ч и является минимальным из всех известных методов производства материала. Альтернативные методы уступают предложенному по длительности процесса, энергоемкости и трудозатратам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 205-2022-0002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Zhao G., Wang S. et al. // *Nanoscale*. 2022. V. 14. № 3. P. 823. <https://doi.org/10.1039/d1nr06959d>
2. Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N. // *Solid State Ionics*. 2021. V. 366–377. P. 115671. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115671>
3. Майоров П.А., Асабина Е.А., Петьков В.И. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2005013X>
4. Kim H.J., Choi J.W., Kim S.D., Yoo K.S. // *Mater. Sci. Forum*. 2007. V. 544–545. P. 925.

- <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.925>
5. Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. // Sens. Actuators, B: Chem. 2001. V. 80. № 1. P. 28. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00878-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00878-4)
 6. Paściak G., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J. // Ceram. Int., Part. B. 2014. V. 40. № 8. P. 12783. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.132>
 7. Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8>
 8. Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 3. P. 1057. <https://doi.org/10.1111/jace.15988>
 9. Yang G., Zhai Y., Yao J. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 4023. <https://doi.org/10.1039/d0cc07261c>
 10. Zhang S., Quan B., Zhiyong Z., Zhao B. // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 1. P. 226. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00450-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00450-6)
 11. Porkodi P., Yegnaraman V., Kamaraj P. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 20. P. 6410. <https://doi.org/10.1021/cm800208k>
 12. Shimizu Y., Azuma Y., Michishita S. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 1487.
 13. Zhou M. // Sens. Actuators, B: Chem. 2007. V. 122. № 2. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.011>
 14. Ignaszak A., Pasierb P., Gajerski R., Komornicki S. // Thermochim. Acta. 2005. V. 426. № 1–2. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.07.002>
 15. Fuentes R.O., Figueiredo F., Soares M.R., Marques F.-M.B. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 4. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.019>
 16. Fuentes R.O., Marques F.M.B., Franco J.I. // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 1999. V. 38. № 6. P. 631.
 17. Fuentes R.O., Figueiredo F., Marques F.-M.B., Franco J.I. // Solid State Ionics. 2001. V. 139. № 3–4. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00683-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00683-X)
 18. Narayanan S., Reid S., Butler S., Thangadurai V. // Solid State Ionics. 2019. V. 331. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.003>
 19. Naqash S., Ma Q., Tietz F., Guillon O. // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.004>
 20. Oh J.A.S., He L., Plewa A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 43. P. 40125. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14986>
 21. Fuentes R.O., Figueiredo F.M., Marques F.M.B., Franco J.I. // Solid State Ionics. 2001. V. 140. № 1–2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00701-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00701-9)
 22. Lee J.S., Chang C.M., Lee Y.I. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 2. P. 305. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00305.x>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.815+546.221.1+544.344.015.22+544.72.05

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

© 2023 г. А. Д. Селянина^{а, *}, Л. Н. Маскаева^{а, b}, В. И. Воронин^с, И. А. Анохина^д, В. Ф. Марков^{а, b}

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

^bУральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620002 Россия

^сИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^дИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: n-kutyavina@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.2022 г.

После доработки 26.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Химическим осаждением получены тонкие пленки твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.094$) кубической структуры $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, элементного EDX-анализа и КР-спектроскопии. Показано, что при достижении некоторой критической концентрации сульфата кадмия в реакционной смеси (0.1 моль/л) пленки формируются с участием двух самостоятельных фаз: твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и гексагонального сульфида кадмия Cd_yS со структурой $B4$ (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$). Предложенный метод и условия синтеза эффективны для получения гетероструктур в системе CdS – PbS при осаждении в одну стадию.

Ключевые слова: твердые растворы замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, сульфид кадмия, кристаллическая структура, топология, КР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X22601213, EDN: GVQAAE

ВВЕДЕНИЕ

Пленки твердых растворов замещения в системе PbS – CdS широко востребованы как фоточувствительные соединения в видимом и ближнем ИК-диапазоне [1, 2] с варьируемой шириной запрещенной зоны в пределах 0.4–2.42 эВ [3, 5], благодаря чему они нашли применение в фотодетекторах [1, 2], солнечных и фотохимических элементах [4, 6, 7], в качестве химических сенсоров [8] и др. Метод химического осаждения из водных растворов за счет своей коллоидно-химической природы и неравновесных низкотемпературных условий проведения является одним из немногих, позволяющих получать сильно пересыщенные твердые растворы замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Так, по данным [9, 10], содержание кадмия (x) в составе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных химическим осаждением при 353 К, по сравнению с фазовой диаграммой системы CdS – PbS [11] на три–четыре порядка превышает равновесную концентрацию.

Существует несколько возможных причин формирования неравновесных многокомпонентных структур в системе CdS – PbS при гидрохимическом синтезе, одной из которых является возникновение размерных эффектов вследствие возрастания вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы [12, 13]. Несмотря на достаточно большое число исследований, посвященных синтезу и свойствам твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, а также кинетике их осаждения [14], некоторые аспекты формирования данных структур остаются неясными. Например, при некоторых концентрационных условиях по солям кадмия и свинца в реакционной смеси наряду с твердым раствором замещения происходит дополнительное осаждение фазы сульфида кадмия [6, 9, 10, 15]. Можно предположить, что существует некоторое критическое соотношение концентраций солей свинца и кадмия в системе, при котором создаются условия зарождения и формирования индивидуальной фазы CdS .

Цель настоящей работы — исследование условий фазообразования в системе CdS—PbS при химическом осаждении пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки в системе CdS—PbS синтезировали химическим осаждением на кварцевых подложках из водных растворов, содержащих 0.04 моль/л ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 0.30 моль/л цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 4.5 моль/л гидроксида аммония (NH_4OH) и 0.58 моль/л тиомочевина ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Концентрацию сульфата кадмия (CdSO_4) в реакционной смеси варьировали в интервале от 0.02 до 0.10 моль/л. Продолжительность синтеза составляла 120 мин при температуре 353 К.

Кристаллическую структуру синтезированных пленок изучали на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 с детектором PIXcel^{3D} в CuK_α -излучении в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом 0.01° и экспозицией 10 с в точке. Уточнение структурных характеристик пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда [16, 17] с использованием программы Fullprof [18]. Были также проведены расчеты внутренних микродеформаций, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в изотропном и анизотропном вариантах, основанные на экстраполяционном уравнении Уильямсона—Холла [19]:

$$\beta \times \cos \theta = 0.9\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

где D — средний размер ОКР, принимаемый за средний размер частиц, β — полуширина рефлекса в радианах, λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $\epsilon = \Delta d/d$ — деформация, d — межплоскостное расстояние.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью растровых электронных микроскопов FEI Helios G4 CX при энергии электронного пучка 5 кэВ и JEOL JSM-5900 LV с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250.

Для получения АСМ-изображений поверхности использовали сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия) с зондом NSG01 (НТ-МДТ, Россия), радиус закругления которого не более 20 нм. Сканирование поверхности производили с разрешением не менее 512×512 точек при строчной частоте развертки 1 Гц. Количественную обработку АСМ-изображений поверхности пленок выполняли с помощью программного продукта Gwyddion-2.55.

Спектры комбинационного рассеяния пленочных образцов PbS и твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

записывали при комнатной температуре на Рамановском спектрометре Renishaw-1000 ($\lambda = 514.5$ нм) в области частот колебаний кристаллической решетки исследуемых соединений от 100 до 1000 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Набор дифракционных отражений, присутствующих на рентгенограммах пленок, полученных на основе сульфидов свинца и кадмия (рис. 1а), соответствует кубической гранецентрированной решетке $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Доказательством образования твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ служит смещение дифракционных отражений в область больших углов 2θ , показанное на примере фрагмента рентгенограмм с рефлексом $(111)_{B1}$ (рис. 1б). Стоит обратить внимание, что на рентгенограмме пленочного образца, синтезированного из реактора с 0.10 моль/л CdSO_4 , обнаружены рефлексы при $2\theta = \sim 25^\circ$ и 26.8° (обозначены символом *), которые соответствуют гексагональной фазе $B4$ CdS (пр. гр. $P6_3mc$). Количественный анализ рентгенограмм позволил обнаружить уменьшение периода кристаллической решетки a_{B1} от 0.59353 нм (пленка PbS, полученная без добавки соли кадмия) до 0.59080, 0.58902, 0.58913 и 0.58986 нм (табл. 1). Согласно оценкам, сделанным с помощью минимизации рентгенограмм с учетом периодов кубических решеток $B1$ сульфидов PbS ($a = 0.59353$ нм) и CdS ($a = 0.546$ нм) [20–22], с использованием правила Вегарда был рассчитан состав синтезированных пленок твердых растворов $\text{Cd}_{0.061}\text{Pb}_{0.939}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$. Сравнивая состав обсуждаемых пленок с фазовой диаграммой системы CdS—PbS, можно говорить об их пересыщенном состоянии. Параметры элементарной ячейки гексагонального сульфида кадмия Cd_2S , входящего в состав пленки, полученной при содержании 0.10 моль/л CdSO_4 , составили: $a = 0.4048$ нм, $c = 0.6581$ нм.

Еще одной особенностью полученных рентгенограмм является преимущественная ориентация кристаллитов твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в направлении $(200)_{B1}$, сохраняемая для пленок, синтезированных из реакционной ванны при содержании соли кадмия от 0.02 до 0.08 моль/л. Их текстурированность $T_{(200)}$ растет от 46.5 до 61.3% с повышением концентрации соли кадмия в реакторе. При концентрации соли кадмия в реакционной ванне 0.10 моль/л создаются условия роста частично упорядоченных зерен ($\sim 36\%$) в пленке твердого раствора $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$ с преимущественной ориентацией $(111)_{B1}$ и происходит образование дополнительной фазы Cd_2S .

На рис. 1б показаны профили рефлекса $(111)_{B1}$ обсуждаемых слоев. На них отчетливо наблюда-

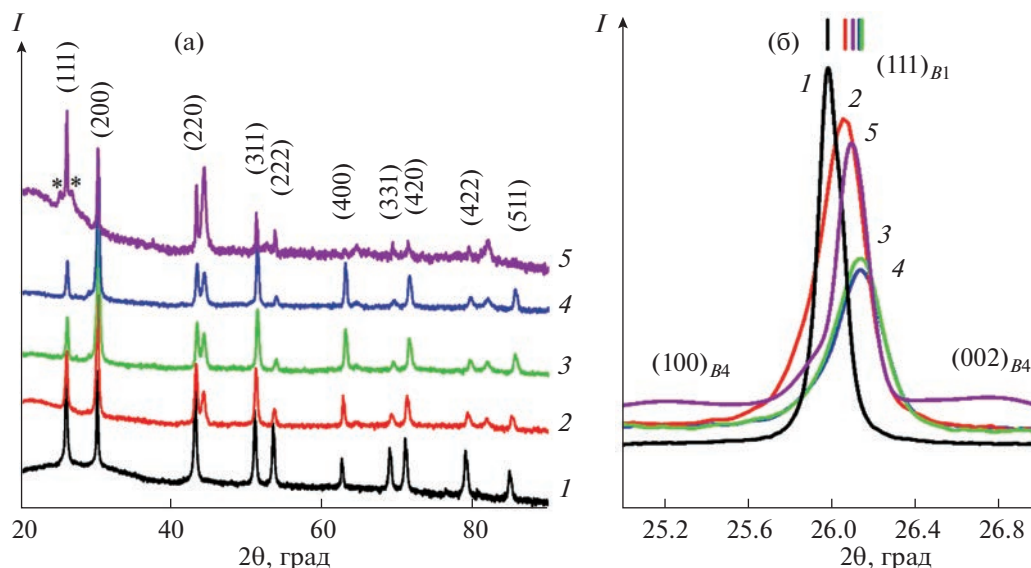


Рис. 1. Рентгенограммы пленок PbS (1) и твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных из реакционных ванн, содержащих 0.02 (2), 0.06 (3), 0.08 (4) и 0.10 моль/л CdSO_4 (5). Символом (*) отмечены рефлексы гексагональной фазы CdS (а). Приведено также смещение рефлексов грани $(111)_{B1}$ в область больших углов 2θ (б).

ется уширение дифракционных отражений, причиной которого могут являться малый размер зерен и наличие микронапряжений. Разделение размерного и деформационного вклада в уширение рефлексов, включающего оценку среднего размера ОКР, принимаемого в первом приближении как средний размер зерен (D), и внутренних микронапряжений, выполнено экстраполяционным методом Уильямсона–Холла [19] по зависимости $\beta(2\theta) \cos\theta = f(\sin\theta)$, приведенной на вставках к рис. 2. Средний размер зерен D получен экстраполяцией этой зависимости на значение $\sin\theta = 0$, ее наклон свидетельствует о внутренних микронапряжениях, а разброс от средней линии связан с анизотропией микронапряжений вдоль различных кристаллографических плоскостей.

Оцененная величина внутренних микронапряжений ($\Delta d/d$) и размер областей когерентного рассеяния (D) в пленках, полученных из реакционных смесей, содержащих 0.02–0.08 моль/л соли кадмия, имеют асимбатный характер. Минимальным микронапряжениям (34.0×10^{-4}) в пленке $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$, осажденной при концентрации 0.06 моль/л CdSO_4 , соответствует максимальный средний размер зерен (813 нм). Далее система, стремясь сохранить линейный характер образования и роста тонкопленочного слоя с повышением концентрации сульфата кадмия в реакторе до 0.08 моль/л, выступила кооперативно. В частности, в пленке твердого раствора $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$, с одной стороны, произошло уменьшение среднего размера зерен до 690 нм, а с другой — повышение микронапряжений до 41.4×10^{-4} . Эти

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки, текстурированность ($T_{(200)}$ и $T_{(111)}$), величина микродеформаций ($\Delta d/d$), размер ОКР (D) пленок в системе CdS–PbS, полученных при различном содержании соли кадмия в реакционной смеси

[CdSO_4], моль/л	0.02	0.06	0.08	0.10*	
				$B1$	$B4$
Параметры решетки, нм	0.59080	0.58902	0.58913	0.58986	$a = 0.4048$ $c = 0.6581$
$T_{(200)}$, %	46.5	59.9	61.3	—	—
$T_{(111)}$, %	—	—	—	36.6	—
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	41.0	34.0	41.4	27.8	—
D , нм	375	813	690	312	7.5

*Двухфазная пленка, содержащая $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$ ($B1$) и Cd_3S ($B4$).

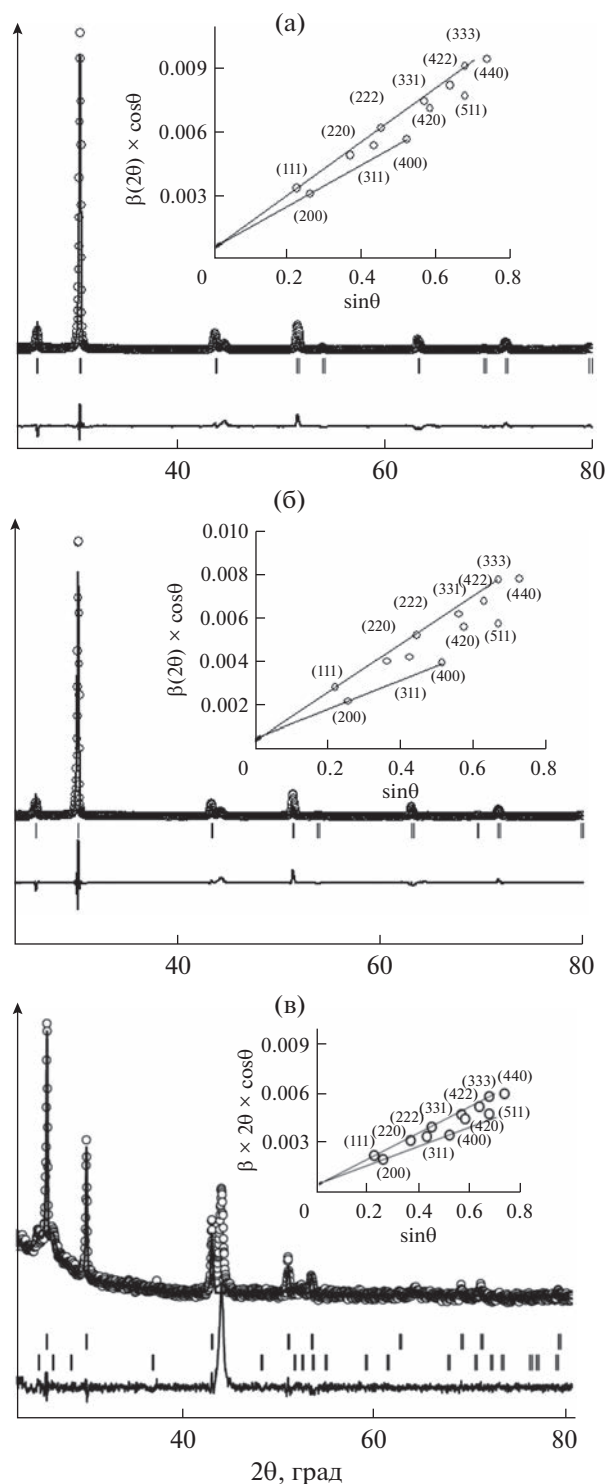


Рис. 2. Экспериментальные (кружки) и расчетные (огиающие линии) рентгенограммы пленок $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$ (а), $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ (б) и $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_x\text{S}$ (в), осажденных на кварцевые подложки из реакционных смесей, содержащих 0.06, 0.08 и 0.10 моль/л CdSO_4 соответственно. Нижняя линия — разность между экспериментом и расчетом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы $B1$ (а, б, верхние на в) и гексагональной фазы $B4$ (нижние на в). На вставках приведена зависимость $\beta(2\theta)\cos\theta$ от $\sin\theta$.

условия в процессе фазообразования можно назвать предкритическими, а концентрацию соли кадмия предельной. При превышении этой концентрации CdSO_4 в реакционной смеси характер изменения содержания кадмия (x) в структуре $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ качественно меняется, не позволяя системе развиваться линейно. Об этом свидетельствует снижение содержания кадмия в составе твердого раствора замещения до $x = 0.076$, уменьшение микронапряжений в кристаллической решетке до 27.8×10^{-4} и образование собственной фазы гексагонального Cd_xS при дальнейшем повышении концентрации соли кадмия в растворе до 0.10 моль/л, т.е. происходит формирование нового динамического состояния — диссипативной структуры [23]. Это обусловлено, учитывая конкурентный характер взаимодействия ионов свинца и кадмия с серой S^{2-} , стремлением системы к наиболее термодинамически выгодному состоянию, т.е. к минимуму свободной энергии Гиббса.

Теория диссипативной самоорганизации основывается на случайном поведении системы в критической точке и, следовательно, предполагает эволюцию морфологии и топологии как тонкопленочных слоев, так и возникающих структур. Эволюцию микроизображений пленок $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$ (а), $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ (б), $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_x\text{S}$ (в) иллюстрирует рис. 3.

Синтезированная с использованием 0.06 моль/л CdSO_4 пленка состоит из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов размерами 400–800 нм различной формы с нарушенной огранкой. С увеличением концентрации соли кадмия в реакторе до 0.08 моль/л происходит восстановление кубической формы кристаллитов, характерной для PbS . Они становятся более однородными по размерам (средняя длина ребра ~ 500 нм) и приобретают четкую огранку. На микроизображении пленки, полученной из ванны с исходной концентрацией соли кадмия 0.10 моль/л, обнаружены две фазы: глобульные образования размерами 300–500 нм, характерные для CdS [24], и полиэдрические кристаллиты (500–900 нм) твердого раствора $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$ с преимущественной ориентацией плоскостью $(111)_{B1}$. Рис. 3г демонстрирует микроизображение этой пленки в разрезе. Как видно из рисунка, на подложке из кварцевого стекла расположены глобульные образования, на которых наблюдаются хорошо ограненные микрокристаллиты.

Данные локального EDX-анализа подтверждают наличие двух фаз, состоящих из кристаллитов, содержащих в среднем 41.8 ат. % Pb, 7.5 ат. % Cd и 50.7 ат. % S, а в межкристаллитном пространстве свинец не обнаружен, присутствуют лишь Cd (49.3 ат. %) и S (50.7 ат. %). Превышение кадмия в кристаллитах связано с их расположением на слое сульфида кадмия.

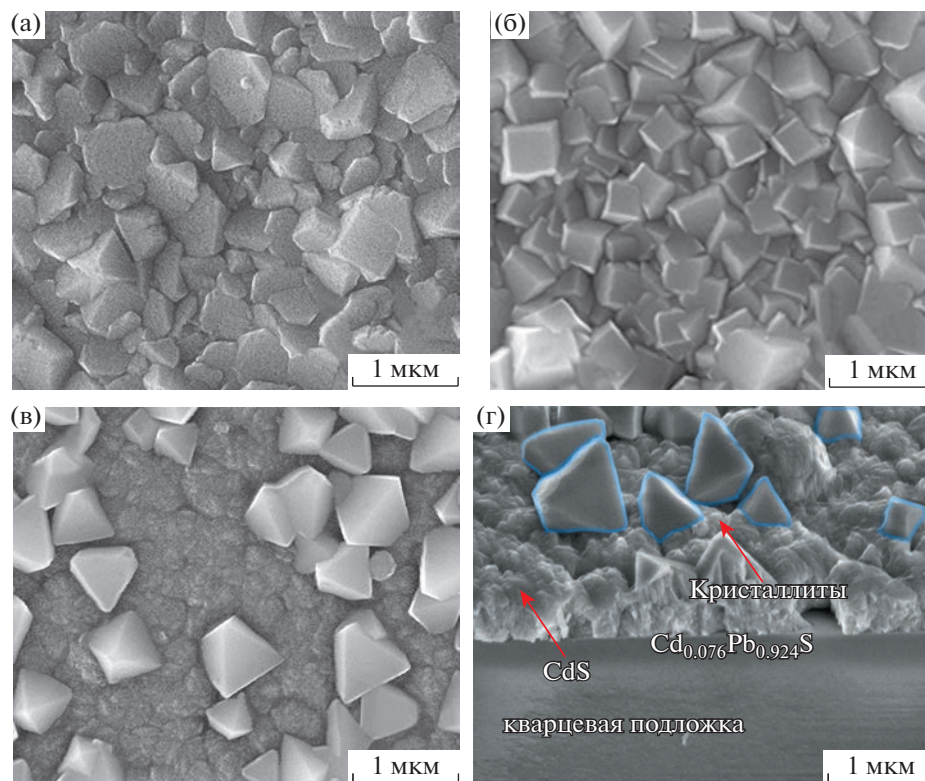


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок, полученных на кварцевых подложках из реакционных ванн, содержащих 0.06 (а), 0.08 (б), 0.10 моль/л CdSO_4 (в, г). Пленки отвечают соответственно составам $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$. На рис. г показано микроизображение интерфейса пленки $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$ — кварцевая подложка.

Информация о микрорельефе поверхности обсуждаемых слоев и количественной оценке их параметров была получена анализом трехмерных топографических изображений размерами 5×5 мкм с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 4). Особенности АСМ-изображений пленок согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии изучаемых пленок: разновысокие “лепестки” с острыми краями (0.06 моль/л) → “лепестки” и кристаллиты кубической формы (0.08 моль/л) → зерна тетраэдрической формы, частично утопленные в слое сульфида кадмия (0.1 моль/л). Обработка АСМ-изображений с помощью программного продукта Gwyddion-2.55 показала резкое увеличение среднеквадратичной шероховатости R_q от 45 нм (0.08 моль/л CdSO_4) до 123 нм (0.1 моль/л CdSO_4), что связано с возникновением критического перехода и разрушением твердого раствора при повышении содержания сульфата кадмия в реакторе. О существенной неоднородности рельефа поверхности пленки $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$ свидетельствует значительная разница между величинами максимальной ($R_z = 745$ нм) и средней ($R_t = 292$ нм) высотами профиля.

Как известно, положение и форма линий в спектрах комбинационного рассеяния зависят от молекулярной структуры соединения. Эволюцию КР-спектров пленок в системе CdS — PbS иллюстрирует рис. 5. Спектр пленки сульфида свинца содержит пять активных рамановских мод с центрами около 134, 179, 433, 603, 964 см^{-1} , характерных для кубической $B1$ структуры PbS [25–27]. Линия при ~ 134 см^{-1} отвечает за комбинацию продольных и поперечных акустических мод кубической структуры PbS ($\text{LA} + \text{TA}$) [26, 28]. Наблюдаемая слабая линия рамановского рассеяния в структуре PbS на частоте 179 см^{-1} относится к продольной оптической моде (LO), а линии около 430 и 600 см^{-1} происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фононных мод PbS 2LO и 3LO соответственно [27]. Мода 964 см^{-1} отвечает за валентные симметричные колебания ν_1 ионов SO_4^{2-} (PbSO_4) [29]. Кроме того, рамановские спектры твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ содержат пики вблизи 290 см^{-1} , принадлежащие продольной оптической моде сульфида кадмия (LO), а линии около 590 см^{-1} являются ее обертоном (2LO) [30–32], эти линии

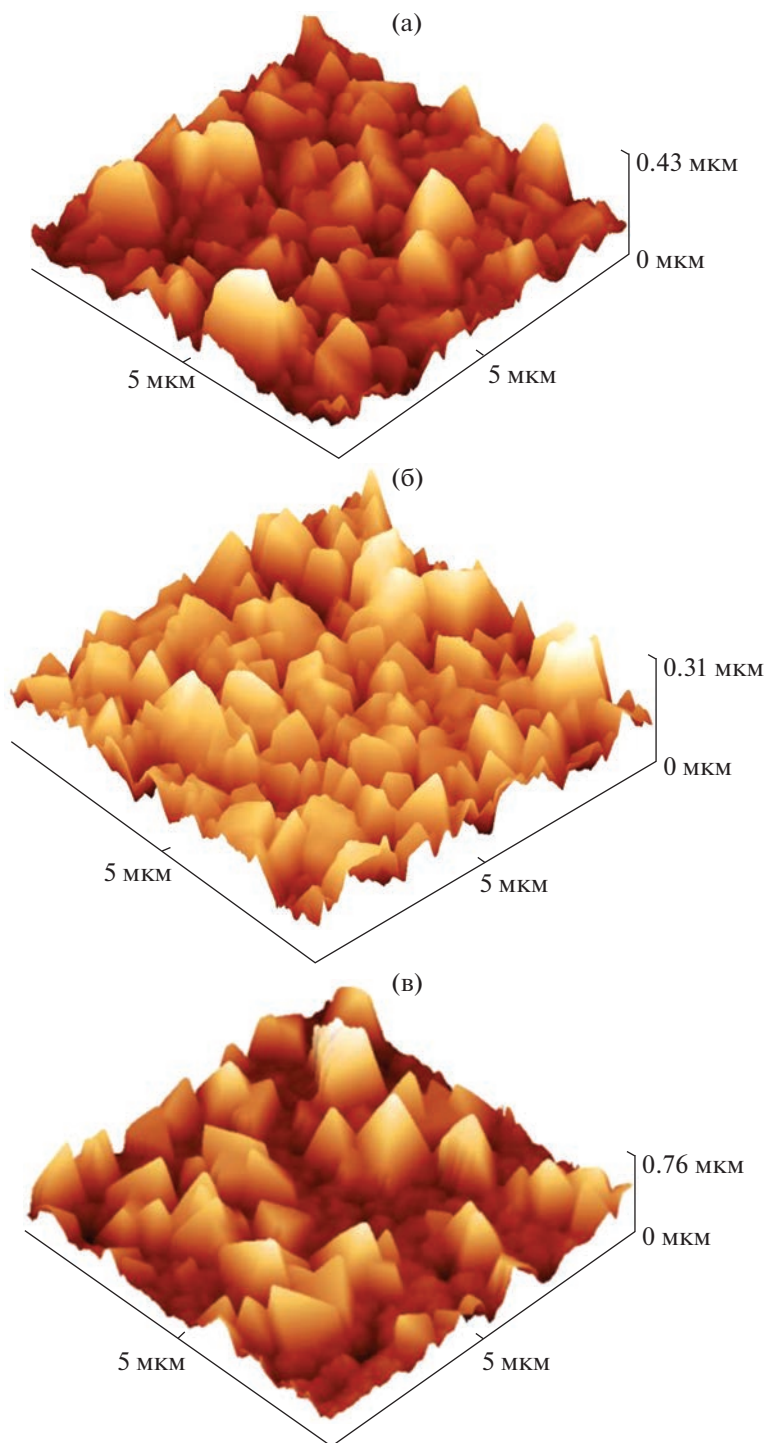


Рис. 4. Трехмерные АСМ-изображения пленок $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$ (а), $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ (б) и $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_x\text{S}$ (в), осажденных на кварцевые подложки из реакционных смесей, содержащих 0.06 (а), 0.08 (б) и 0.10 моль/л CdSO_4 (в). Размер скана 5×5 мкм.

также наблюдаются в спектре индивидуального CdS (302 и 602 см^{-1}).

Анализ спектров КР твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ выявил изменение относительной интенсивности и смещение пиков с увеличением содержания

кадмия в составе твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ за счет напряжений, вызванных различными значениями постоянных кристаллических решеток PbS и CdS [33]. Низкочастотные линии при 134 см^{-1} в пленках $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ смещаются в высо-

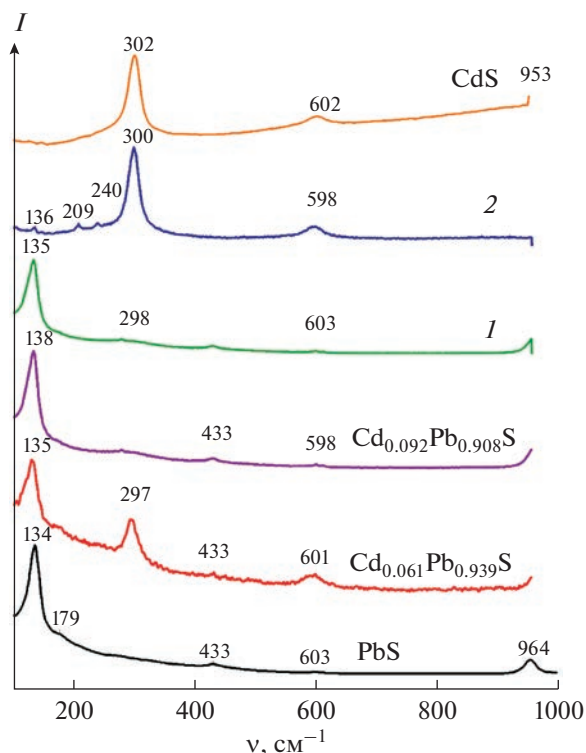


Рис. 5. Спектры КР пленок PbS, CdS и слоев $\text{Cd}_{0.061}\text{Pb}_{0.939}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$, полученных при концентрации соли кадмия 0.02, 0.08 моль/л в реакционной смеси. Цифрами обозначены спектры тонкопленочной композиционной структуры, осажденной из раствора с концентрацией сульфата кадмия, равной 0.10 моль/л: кристаллиты $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$ (1) и Cd_yS (2).

кочастотную область до 138 см^{-1} с увеличением концентрации сульфата кадмия в реакционной ванне, что указывает на замещение атомов свинца более легкими атомами кадмия и подтверждает образование твердых растворов замещения ($\text{Cd}_{0.061}\text{Pb}_{0.939}\text{S} \rightarrow \text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$).

Спектры пленки, полученной при концентрации CdSO_4 в реакторе 0.10 моль/л, содержат линии, характерные для пленки PbS (спектр 1). Они немного смещены, что соответствует образованию твердого раствора замещения $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$ [33]. С другой стороны, в спектре 2 наблюдается небольшое увеличение интенсивности линий при 298 и 603 см^{-1} . Это объясняется включениями фазы CdS, которая была установлена методом рентгеновской дифракции. Таким образом, эта пленка состоит из двух фаз: твердого раствора $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$ и гексагонального сульфида кадмия Cd_yS со структурой B4 (пр. гр. $P6_3mc$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На кварцевых подложках при варьировании концентрации от 0.02 до 0.10 моль/л сульфата

кадмия в реакционной смеси синтезирован и исследован ряд тонкопленочных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с кубической структурой B1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) имеющих, по данным рентгеновской дифракции, максимальное содержание замещающего компонента (9.4 ат. %). Результаты комплексных исследований показали, что при достижении в реакционной ванне критической концентрации соли кадмия 0.10 моль/л помимо кубической фазы твердого раствора образуется самостоятельная фаза гексагонального Cd_yS со структурой B4 (пр. гр. $P6_3mc$), что приводит к формированию тонкопленочной композиционной структуры $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$. Можно предположить, что при задаваемых в настоящей работе условиях синтеза добавка 0.08 моль/л CdSO_4 создает за счет изменения концентрационного соотношения в пользу кадмия предкритические условия для зарождения индивидуальной фазы CdS. Выявленные закономерности можно использовать в качестве основной стратегии одностадийного синтеза тонкопленочных гетероструктур, необходимых для создания преобразователей солнечного излучения и функциональных элементов микроэлектроники.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность за оказанную помощь в проведении КР-спектроскопии к. т. н. старшему научному сотруднику Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Э.Г. Вовкотруб.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Порхачев М.Ю. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 24. № 9. С. 67.
2. Pentia E., Draghici V., Sarau G. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P. G729. <https://doi.org/10.1149/1.1800673>
3. Thangavel S., Ganesan S., Saravanan K. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 16. P. 5206. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.114>
4. Touati B., Gassoumi A., Guasch C. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 67. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.004>
5. Ounissi A., Ouddai N., Achour S. // EPJ. Appl. Phys. 2007. V. 37. № 3. P. 241. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>
6. Suryavanshi K.E., Dhake R.B., Patil A.M. et al. // Optik. 2020. P. 165008. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165008>

7. *Sharma S., Venkata D.R.A., Jayarambabu N. et al.* // Mater. Today: Proceedings. 2019. V. 26. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.155>
8. *Bezdetnova A.E., Markov V.F., Maskaeva L.N. et al.* // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1256. [*Бездетнова А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. и др.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 12. С. 953.] <https://doi.org/10.1134/S1061934819120025>
9. *Maskaeva L.N., Pozdin A.V., Markov V.F. et al.* // Semiconductors. 2020. V. 54. P. 1567. [*Маскаева Л.Н., Поздин А.В., Марков В.Ф. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 12. С. 1309.] <https://doi.org/10.1134/S1063782620120209>
10. *Kutyavina A.D., Maskaeva L.N., Voronin V.I. et al.* // СТА. V. 8. № 2. P. 20218210. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.2.10>
11. *Шелимова Л.Е.* Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 256 с.
12. *Maskaeva L.N., Kutyavina A.D., Markov V.F. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. T. 88. № 2. P. 295. [*Маскаева Л.Н., Кутявина А.Д., Марков В.Ф. и др.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 319.] <https://doi.org/10.1134/S1070363218020172>
13. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
14. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ваганова И.В. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49. № 3. С. 50.
15. *Rabinovich E., Wachtel E., Hodes G.* // Thin Solid Films. 2008. V. 517. № 2. P. 737. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.162>
16. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
17. *Bush D.L., Post J.E.* // Rev. Miner. 1990. V. 20. P. 369. <https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.4.12>
18. *Rodrigues–Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55. [https://doi.org/doi:10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I)
19. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metallurgica. 1953. V. 1. № 1. P. 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
20. *Corll J.A.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 3032. <https://doi.org/10.1063/1.1713151>
21. *Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 781. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90160-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90160-4)
22. *Susa K., Kobayashi T., Taniguchi S.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 33. № 2. P. 197. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90120-6)
23. *Guglielmi M., Martucci A., Fick J. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1998. V. 11. № 3. P. 229. <https://doi.org/10.1023/A:1008650027769>
24. *Forostyanaya N.A., Maskaeva L.N., Markov V.F.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 11. P. 2513. [*Форо- стьяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1769.] <https://doi.org/10.1134/S1070363215110031>
25. *Kul M.* // Anadolu Univ. J. Sci. Technol. 2019. V. 7. P. 46. <https://doi.org/10.20290/aubtdb.465445>
26. *Abu-Hariri A., Budniak A.K., Horani F. et al.* // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 30560. <https://doi.org/10.1039/D1RA04402H>
27. *Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Cantarero A. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 462. № 1–2. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.175>
28. *Perez R.G., Tellez G.H., Rosas U.P. et al.* // JMSE-A. 2013. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2013.01.001>
29. *Batonneau Y., Bremard C., Laureyys J. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2000. V. 31. № 12. P. 1113. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1113::AID-JRS653>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113::AID-JRS653>3.0.CO;2-E)
30. *Abdi A., Titova L.V., Smith L.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 043118. <https://doi.org/10.1063/1.2168507>
31. *Oladeji I.O., Chow L., Liu J.R. et al.* // Thin Solid Films. 2000. V. 359. № 2. P. 154. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00747-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00747-6)
32. *Milekhina A.G., Sveshnikova L.L., Repinsky S.M. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 422. № 1–2. P. 200. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00991-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00991-4)
33. *Maskaeva L.N., Markov V.F., Voronin V.I. et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 461. № 2. P. 325. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.035>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.81'78'21+548.5'73+537.226

ПОЛУЧЕНИЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФАЗЫ Pb_5WO_8 СИСТЕМЫ $\text{PbO}-\text{WO}_3$

© 2023 г. А. А. Буш^{а, *}, В. И. Козлов^а, А. И. Сташ^б, С. А. Иванов^{с, d}

^аМИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

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

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^dФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Путем кристаллизации расплавов смесей $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ ($x = 0.15-0.20$) выращены монокристаллы фазы Pb_5WO_8 системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$, которые использовали для проведения термогравиметрических, рентгеноструктурных и диэлектрических исследований. Выявлено, что фаза плавится с разложением на PbO и жидкость при 712°C . Установлено, что кристаллическая структура Pb_5WO_8 является моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$, 293 K) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.4430(1)$, $b = 12.1156(2)$, $c = 10.6284(2)$ Å, $\beta = 90.658(1)^\circ$. При 100 K структура Pb_5WO_8 сохраняется, незначительные изменения параметров ячейки связаны только с тепловым расширением. Структура Pb_5WO_8 имеет ярко выраженный слоистый характер, она представляется как чередование вдоль направления $[010]$ слоев, образованных октаэдрами WO_6 и сильно искаженными многогранниками PbO_4 , PbO_5 . Проведен детальный кристаллохимический анализ структуры. Отмечена важная роль неподеленной пары электронов катионов Pb при формировании в структуре характерных полостей. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проявляются максимумы релаксационного характера, связанные с наличием в структуре вакансий свинца и кислорода.

Ключевые слова: фаза Pb_5WO_8 , монокристаллы, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22600815, EDN: GVADOV

ВВЕДЕНИЕ

Согласно фазовой диаграмме системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$ [1], в ней образуются две промежуточные фазы состава PbWO_4 и Pb_2WO_5 , плавящиеся конгруэнтно при $1123(5)$ и $935(5)^\circ\text{C}$ соответственно. Недавно в этой системе была выявлена еще одна фаза состава Pb_5WO_8 моноклинной симметрии [2] и установлена ее изоструктурность с фазой Pb_5TeO_8 [3].

Из известных фаз рассматриваемой системы наиболее изучена фаза PbWO_4 , монокристаллы которой широко используются в экспериментах по физике высоких энергий [4–7]. По этой причине радиационная стойкость кристаллов PbWO_4 широко изучалась в течение последних десятиле-

тий (обзор см. в ссылках [4–7]). Другие фазы системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$ изучены в значительно меньшей степени.

Исследования фазы Pb_5WO_8 ограничены только работой [2]. В ней методом твердофазных реакций смесей $5\text{PbO}-\text{WO}_3$ при 650°C в вакуумированных кварцевых ампулах синтезированы поликристаллические образцы этой фазы [2]. Монокристаллы Pb_5WO_8 получены кристаллизацией путем охлаждения от 800°C до комнатной температуры со скоростью 300 град/ч расплава смеси $\text{Pb}_2\text{WO}_5-\text{LiF}$ в Al_2O_3 -тиглях. Выполнен рентгеноструктурный анализ кристаллов (R -фактор равен 3.8%). Установлено, что кристаллы описываются моноклинной пр. гр. $P2_1/n$ с пара-

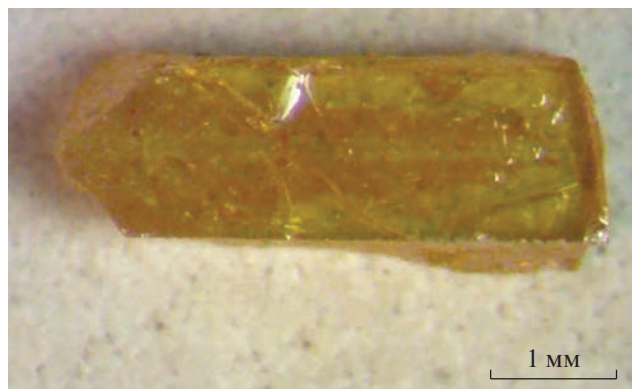


Рис. 1. Фотография монокристалла Pb_5WO_8 .

метрами элементарной ячейки $a = 7.4379(2)$, $b = 12.1115(4)$, $c = 10.6171(3)$ Å, $\beta = 90.6847(8)^\circ$. Pb_5WO_8 имеет слоистую структуру, образованную неконденсированными октаэдрами $[\text{WO}_6]^{6-}$ и олигомерами $[\text{O}_4\text{Pb}_{10}]^{12+}$, структурная формула имеет вид $\text{Pb}_5\text{O}_2[\text{WO}_6]$.

Порошкообразные образцы фазы Pb_5WO_8 исследованы с помощью инфракрасных и рамановских спектров, спектров ультрафиолетового и видимого излучения, а также квантово-химических и электростатических расчетов, определяющих ширину запрещенной зоны как 2.8–2.9 эВ.

Выполнен термогравиметрический анализ (ТГА) образцов Pb_5WO_8 при их нагреве от комнатной температуры в атмосфере азота до 1400°C в корундовых тиглях. В изученном температурном диапазоне зафиксирована одна ступень, соответствующая потере 56.1% массы начиная с $\sim 890^\circ\text{C}$. Поскольку разложение фазы не было завершено вплоть до максимальной температуры, а образец после ТГА имел стеклообразный вид, информация о продуктах разложения фазы не была получена.

Следует отметить, что в работе [2] отсутствуют какие-либо сведения о габитусе и размерах выращенных монокристаллов, о возможности получения монокристаллов Pb_5WO_8 из расплавов смесей $\text{PbO}-\text{WO}_3$, о температурной области стабильности фазы и температуре ее плавления в воздушной атмосфере, о диэлектрических свойствах кристаллов Pb_5WO_8 , кристаллическая структура фазы была изучена только при комнатной температуре. В связи с этим в настоящей работе описаны монокристаллы Pb_5WO_8 , выращенные из расплава $\text{PbO}-\text{WO}_3$, приведены результаты ТГА образцов Pb_5WO_8 в воздушной атмосфере, определения ее кристаллической структуры при 296 и 100 К, а также результаты изучения температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Образцы состава $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33$) синтезировали методом твердофазных реакций с использованием оксидов PbO (ч. д. а.) и WO_3 (ос. ч.) в качестве исходных компонентов. Гомогенизацию смесей этих оксидов проводили путем перетирания в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь для синтеза помещали в алундовый тигель и неплотно накрывали алундовой пластиной в качестве диффузионного барьера. Образцы отжигали в течение 2 ч при 710 и 820°C . Охлаждение образцов после обжига до комнатной температуры осуществляли со скоростью ~ 100 град/ч.

Используемые температуры обжига лежат ниже (710°C) и выше (820°C) эвтектической температуры (730°C) между фазами PbO и Pb_2WO_5 [1].

Все образцы, спеченные при 710°C , не имели признаков плавления и представляли собой плохо спеченную порошкообразную массу желтоватого цвета.

Образцы, спеченные при 820°C , имели признаки частичного ($x = 0.10, 0.25$) или полного ($x = 0.15$ и 0.20) плавления. Из закристаллизованных расплавов смесей $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ ($x = 0.15-0.20$) можно выделить монокристаллические образцы фазы Pb_5WO_8 . Эти монокристаллы прозрачны в видимом диапазоне, имеют желтую окраску, обладают пластинчатым габитусом, достигают размеров $0.5 \times 2.0 \times 4.0$ мм (рис. 1). Наиболее развитыми формами роста кристаллов являются грани $\{010\}$ (в моноклинной установке, см. ниже). Эти монокристаллы были использованы для проведения рентгеноструктурного анализа при 100 и 293 К и диэлектрических исследований. При изучении монокристаллов с помощью поляризационного микроскопа (Полам Л-213М) их полисинтетическое двойникование не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов методом порошковой дифракции проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4 с использованием CuK_α -излучения. Согласно фазовой диаграмме $\text{PbO}-\text{WO}_3$, образцы с $x = 0.33$ представляют фазу Pb_2WO_5 моноклинной симметрии [1, 8–10]. Образцы с $0.20 < x < 0.33$ и $0.10 < x < 0.20$ идентифицированы как смесь фазы Pb_5WO_8 с фазами Pb_2WO_5 и PbO соответственно [1, 2, 8–11].

Все наблюдаемые пики на рентгенограмме порошка образцов с $x = 0.15$ (рис. 2) индицируются с высокой точностью на основе моноклинной элементарной ячейки с $a = 7.433(2)$, $b = 12.113(2)$, $c = 10.625(3)$ Å, $\beta = 90.58(2)^\circ$ (в хорошем согласии с данными [2] и результатами наших рентгеноструктурных исследований монокристаллов, представленных ниже), что указывает на их одно-

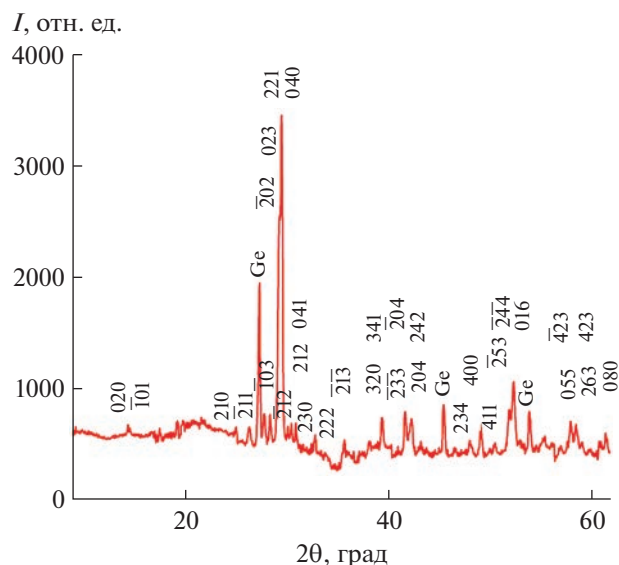


Рис. 2. Дифрактограмма измельченных в порошок кристаллов Pb_5WO_8 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

фазную природу. Отсутствие существенной летучести компонентов при синтезе образцов в указанном диапазоне температур, установленное термогравиметрическим анализом (потери массы при нагреве до 750°C не превышали 0.13%), позволяет сделать вывод, что состав этой фазы близок к составу смеси, из которой она была получена. Этот состав подтверждается результатами выполненного нами и в работе [2] рентгеноструктурного анализа монокристаллов указанной фазы. При изменении состава исходной смеси $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ в диапазоне $x = 0.15-0.20$ параметры элементарной ячейки Pb_5WO_8 сохраняют свои значения в пределах точности их определения, что указывает на отсутствие заметной области гомогенности фазы Pb_5WO_8 на фазовой диаграмме системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$.

Термогравиметрический анализ проводили в воздушной атмосфере с использованием автоматизированной термогравиметрической установки Q-1500D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Исследуемый и эталонный порошковые образцы помещали в Pt-тигли, в качестве стандартного образца использовали прокаленный при 1200°C порошок Al_2O_3 . Результаты ТГА порошка, синтезированного при 710°C , приведены на рис. 3. Наличие двойного пика на кривой дифференциального термического анализа в области плавления образца, а также данные РФА образца после проведенного ТГА позволяют заключить, что фаза плавится с разложением на PbO и жидкость при 712°C , полное плавление происходит при 714.4°C . Нагрев образца выше 560°C сопровождается слабым необратимым уменьшением его массы, не превосходящим 0.1%, которое, вероятно, вызвано испарением PbO из образца.

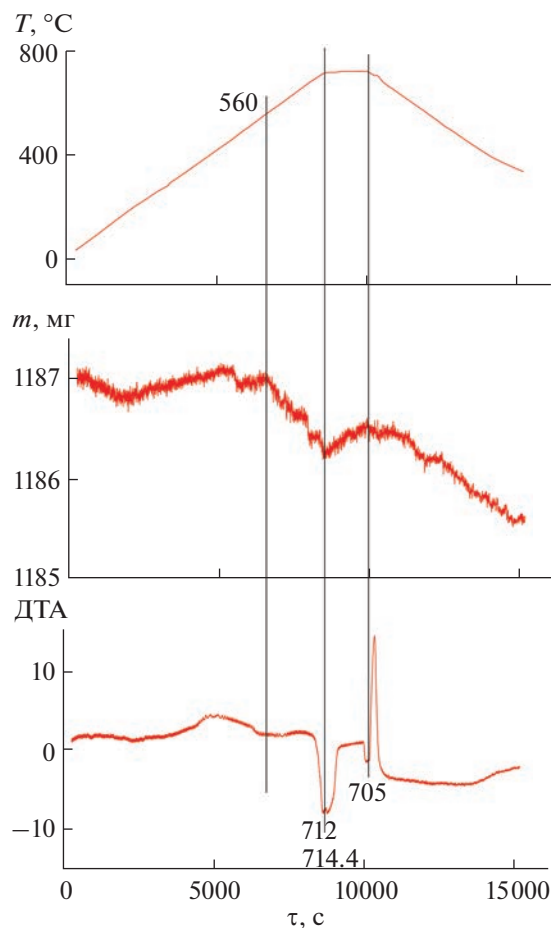


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа синтезированного при 710°C порошка фазы Pb_5WO_8 .

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов Pb_5WO_8 . Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалле, имеющем форму параллелепипеда с размерами $0.103 \times 0.064 \times 0.048$ мм, выделенном из кристаллизованного расплава смеси $5\text{PbO}-\text{WO}_3$.

Экспериментальные наборы рентгенодифракционных данных для монокристаллов исследуемого соединения были собраны на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST при 100 K и Bruker APEX II с детектором Photon II при 293 K (монокроматизированное графитом $\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование).

Для интегрирования дифракционных отражений использовали программу SAINT v.8.38A. Численная поправка на поглощение рентгеновских лучей по габитусу кристалла и приведение к единой шкале интегральных интенсивностей были выполнены с помощью программы SADABS v.2016/2 из программного обеспечения APEX3 [12]. Расшифровку кристаллической структуры проводили с использованием программного пакета

Таблица 1. Кристаллографические данные и экспериментальные детали для кристаллической структуры Pb_5WO_8

Температура, К	100(2)	293(2)
Молекулярная масса	1347.80	
Кристаллографическая система, пр. гр.	Моноклинная, $P2_1/n$	
Число формульных единиц в элементарной ячейке Z	4	
a , Å	7.4232(1)	7.4430(1)
b , Å	12.0882(2)	12.1156(2)
c , Å	10.6013(2)	10.6284(2)
β , град	90.7546(7)	90.658(1)
Объем элементарной ячейки V , Å ³	951.21(3)	958.37(3)
Дифрактометр	Bruker QUEST D8 with Photon III detector	Bruker APEXII with Photon II detector
Тип излучения	MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å	
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	71569, 7939, 7318	51455, 7798, 4688
Фактор надежности R_{int}	0.067	0.098
Диапазон θ для сбора данных, град	2.55–45.30	
Коэффициент поглощения μ , мм ^{–1}	100.23	99.49
Размер кристалла, мм	$0.103 \times 0.064 \times 0.048$	
Учет поглощения	Численное	
Коэффициенты пропускания T_{min} , T_{max}	0.017, 0.113	
Факторы надежности $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, GOF	0.0235, 0.0535, 1.103	0.0498, 0.1048, 0.935
Число рефлексов	7939	7798
Число параметров	128	128
Разностная электронная плотность, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ^{–3})	5.185/–4.250	6.426/–3.598
Номер CSD	2156504	2156503

Bruker Shelxtl Apex3 [12, 13], применяя программу XPREP для определения пространственной группы, а также программы XT и XL для решения и уточнения структуры соответственно. Уточнение кристаллической структуры было проведено полноматричным методом наименьших квадратов на $F^2(hkl)$ с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурное описание. В соответствии с работой [2] было обнаружено, что симметрия кристаллической структуры изученной фазы описывается при комнатной температуре пр. гр. $P2_1/n$, которая сохраняется при охлаждении кристалла вплоть до 100 К.

В рентгенодифракционных экспериментах, проведенных при 100 К, не обнаружено дополнительных брэгговских отражений, которые не вписываются в пр. гр. $P2_1/n$. Подробная информация о выполненных рентгенодифракционных экспериментах при 100 и 293 К, а также результаты уточнения кристаллической структуры Pb_5WO_8 представлены в табл. 1. Координаты, заселенности позиций и параметры изотропного смещения структурно-независимых атомов приведены в табл. 2.

На промежуточном этапе уточнения заселенностей позиций всех атомов было установлено, что в пределах трех стандартных отклонений они практически не отличаются от стехиометрических значений. Поэтому при окончательном уточнении структуры заселенности всех атомов были приняты равными единице.

Таблица 2. Координаты атомов, эквивалентные параметры их изотропного смещения и заселенности позиций в структуре Pb_5WO_8 (позиция Вайкоффа для всех атомов в структуре соответствует $4e$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Заселенность позиций
Температура 100 К					
Pb(1)	0.38705(2)	0.60802(2)	0.58935(2)	0.00573(2)	0.978(7)
Pb(2)	0.86853(2)	0.15311(2)	0.58682(2)	0.00593(2)	0.977(7)
Pb(3)	0.38094(2)	0.12578(2)	0.55566(2)	0.00635(2)	0.978(7)
Pb(4)	0.16796(2)	0.37570(2)	0.75973(2)	0.00640(2)	0.981(7)
Pb(5)	0.89858(2)	0.60771(2)	0.60141(2)	0.00659(2)	0.976(7)
W(1)	0.65207(2)	0.38898(2)	0.72464(2)	0.00484(2)	0.980(7)
O(1)	0.4494(4)	0.4296(2)	0.6019(2)	0.0067(4)	1.011(15)
O(2)	0.1228(4)	0.5537(2)	0.7304(2)	0.0077(4)	1.006(15)
O(3)	0.6504(4)	0.0713(2)	0.4733(2)	0.0075(4)	1.014(15)
O(4)	0.8222(4)	0.4269(2)	0.5644(3)	0.0080(4)	0.983(15)
O(5)	0.6882(4)	0.5468(2)	0.7452(3)	0.0096(4)	0.983(15)
O(6)	0.8554(4)	0.3463(3)	0.8095(3)	0.0101(4)	0.974(16)
O(7)	0.6217(4)	0.2467(2)	0.6498(3)	0.0098(4)	1.004(16)
O(8)	0.4967(4)	0.3802(3)	0.8524(3)	0.0117(5)	1.028(17)
Температура 293 К					
Pb(1)	0.38738(4)	0.60790(2)	0.58960(3)	0.01495(6)	0.979(12)
Pb(2)	0.86838(4)	0.15218(3)	0.58616(3)	0.01550(7)	0.977(12)
Pb(3)	0.11851(4)	0.62558(3)	0.94453(3)	0.01702(7)	0.977(12)
Pb(4)	0.16808(5)	0.37596(3)	0.75881(3)	0.01738(7)	0.981(12)
Pb(5)	0.89846(5)	0.60759(3)	0.60213(3)	0.01773(7)	0.975(12)
W(1)	0.65243(4)	0.38830(3)	0.72436(3)	0.01237(6)	0.979(12)
O(1)	0.4478(8)	0.4293(5)	0.6014(5)	0.0150(11)	1.06(2)
O(2)	0.1227(8)	0.5528(5)	0.7312(6)	0.0173(11)	0.97(2)
O(3)	0.6480(7)	0.0707(5)	0.4739(5)	0.0178(12)	1.09(2)
O(4)	0.8229(8)	0.4273(5)	0.5656(5)	0.0164(11)	1.02(2)
O(5)	0.6897(9)	0.5451(5)	0.7458(6)	0.0236(14)	0.98(2)
O(6)	0.8525(8)	0.3473(5)	0.8085(6)	0.0201(13)	1.00(2)
O(7)	0.6245(8)	0.2477(5)	0.6504(6)	0.0195(12)	1.01(2)
O(8)	0.4960(9)	0.3781(6)	0.8485(6)	0.0278(16)	0.97(2)

Основные длины связей в структуре Pb_5WO_8 приведены в табл. 3. Представление структуры в виде катионных полиэдров выполнено с использованием программы VESTA [14]. Полученные кристаллические структуры (рис. 4–6) депонированы через специальную службу депонирования CCDC/FIZ Karlsruhe: CSD 2156503-2156504.

При сравнении параметров ячейки кристаллической структуры Pb_5WO_8 при 100 и 293 К (табл. 1) обращает на себя внимание величина коэффициента теплового расширения ($\alpha = 3.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), близкая к значению для $\beta\text{-PbO}$ ($\alpha = 4.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [15, 16]), что, по-видимому, можно объяснить на-

личием значительных пустот в структурном каркасе обоих соединений.

Все атомы в структуре Pb_5WO_8 расположены в общих позициях $4e$ пр. гр. $P2_1/n$, что хорошо согласуется с моделью, предложенной в [2]. Наблюдаемое незначительное различие в структурных параметрах можно связать с особенностями методов роста исследуемых кристаллов и точностью проведенных рентгенодифракционных экспериментов.

Структура содержит пять симметрично независимых катионов Pb с координационными многогранниками PbO_n , где $n = 4$ или 5, искаженными из-за стереохимической активности неподе-

Таблица 3. Длины связей М–О в многогранниках Pb_5WO_8 (выделены длины связей за пределами первой координационной сферы 3.0 Å)

Катион	Длина связи М–О, Å		Катион	Длина связи М–О, Å	
	100 К	293 К		100 К	293 К
Pb(1)	2.209(3)	2.214(6)	Pb(4)	2.199(3)	2.188(6)
	2.276(3)	2.300(6)		2.358(3)	2.382(6)
	2.421(3)	2.426(5)		2.412(3)	2.438(6)
	2.568(3)	2.581(6)		2.619(3)	2.610(7)
	2.860(3)	2.883(7)		2.771(3)	2.762(6)
	3.084(3)	3.093(6)		3.335(3)	3.329(6)
	3.612(3)	3.645(6)			
Pb(2)	2.236(3)	2.246(6)	Pb(5)	2.238(3)	2.249(6)
	2.240(3)	2.253(6)		2.291(3)	2.288(5)
	2.261(3)	2.265(6)		2.317(3)	2.318(6)
	2.703(3)	2.733(6)		2.767(3)	2.783(6)
	3.323(3)	3.346(6)		3.132(3)	3.137(6)
	3.335(3)	3.357(6)		3.373(3)	3.375(6)
	3.505(3)	3.538(7)		3.418(3)	3.409(7)
Pb(3)	2.290(3)	2.273(6)	W(1)	1.793(3)	1.774(7)
	2.413(3)	2.408(6)		1.822(3)	1.798(6)
	2.430(3)	2.433(6)		1.906(3)	1.887(6)
	2.506(3)	2.537(6)		1.939(3)	1.933(6)
	2.635(3)	2.652(6)		2.036(3)	2.057(6)
	3.553(3)	3.595(7)		2.179(3)	2.175(6)

ленных пар электронов на катионах Pb^{2+} , что, по-видимому, оказывает существенное влияние на особенности кристаллической структуры Pb_5WO_8 . Интересной особенностью кристаллической структуры Pb_5WO_8 является тенденция к образованию набора структурных полостей, в которых связываются неподеленные пары электронов. Кристаллическая структура образуется в результате конкуренции между требованиями к катионам Pb^{2+} с неподеленной парой электронов и октаэдрам W^{6+} . В кристаллической структуре октаэдры WO_6 и сильно искаженные многогранники PbO_n объединены вдоль общих вершин и ребер, образуя сложные слои (010) (рис. 4). Слои образуются всеми полиэдрами атомов свинца и вольфрама, и их укладка в структуре происходит вдоль направления [010].

Катионы W^{6+} расположены между цепочками многогранников Pb, обеспечивая соединение структуры в трехмерный каркас.

Изолированные октаэдры WO_6 в рассматриваемой структуре заметно искажены от идеальной октаэдрической геометрии. Длины связей W^{6+} –O варьируются от 1.774(7) до 2.17(6) Å (теоретическая величина, рассчитанная из ионных радиусов, равна 2.00 Å [17]). При этом межатомные расстояния W–O и валентные углы OWO находятся в

удовлетворительном согласии с ранее найденными в структурах WO_3 [18, 19] и Pb_2WO_5 [9].

Для предложенной структурной модели были выполнены расчеты сумм валентностей связей [20, 21]. Установлено, что существует значительный вклад более длинных связей Pb–O вне первой координационной сферы (до 3.6 Å) в общую сумму валентностей каждого отдельного катиона Pb. Включение этих связей в расчеты дало более разумные значения, близкие к номинальным валентностям пяти катионов свинца и вольфрама (1.85–2.14 для Pb^{2+} и 6.18 для W^{6+}).

Если разбить структуру на отдельные фрагменты, наибольшее значение часто придают ближайшему координационному окружению каждого катиона. Этот подход использует два основных понятия: координационный полиэдр и координационное число. Несмотря на активное использование этих понятий в современной кристаллохимии, они не нашли должного отражения применительно к катионам с неподеленной парой электронов, к которым относится катион Pb^{2+} [22–25].

Для этих катионов характерно наличие открытых (зонтичных) анионных координаций, затрудняющих однозначный выбор координационных полиэдров. Под координационным полиэдром катиона Pb^{2+} в данном случае следует понимать

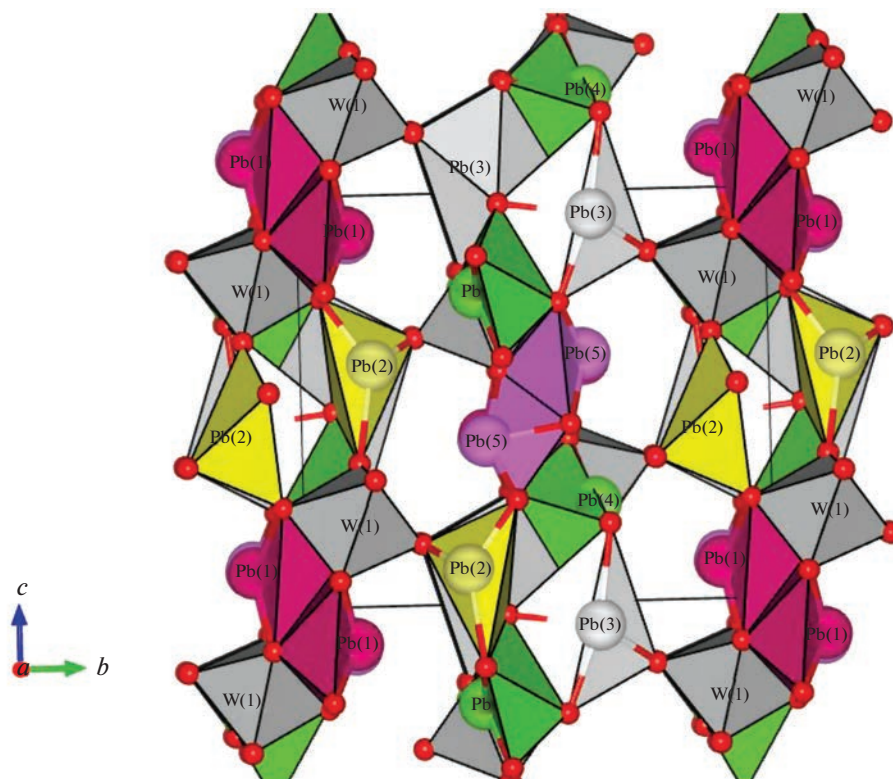


Рис. 4. Полиэдрическое представление кристаллической структуры Pb_5WO_8 вдоль направления $[100]$.

воображаемый многогранник, вершинами которого являются ближайшие к центральному атому соседние анионы. Полиэдр представляет собой часть пространства, ограниченную четырьмя или более многоугольниками, которые представляют собой плоскости, ограниченные тремя или более прямыми линиями [26, 27]. Координационным числом катиона свинца считается количество ближайших к данному атому ионов кислорода.

Часто остается неясным, какое же именно координационное число катиона свинца следует считать более обоснованным. Если учесть, что для катионов свинца возможны несколько вариантов описания координационного полиэдра с учетом неподеленной пары электронов [28–31], то ситуация с корректным определением координационного числа открывает широкие возможности для противоречивых оценок.

Вопрос включения катиона Pb в его координационный полиэдр можно рассматривать с различных точек в зависимости от того, какую именно его особенность мы хотим подчеркнуть. Например, структуру данного кристалла можно изобразить несколькими способами, каждый из которых позволит сконцентрировать внимание на определенном аспекте и сделать выводы, зависящие от поставленной задачи. Следуя рекомендациям, предложенным в [2, 22–25], координа-

ционный полиэдр, характеризующий взаимную пространственную ориентацию межатомных связей, содержит в себе катион Pb.

Принимая во внимание только связи внутри первой координационной сферы (до $3 \text{ \AA}$), наиболее распространенной координацией катионов Pb^{2+} в этом соединении является либо тетрагонально-пирамидальная, либо пентагонально-пирамидальная с Pb, расположенным в вершине пирамиды (рис. 6). Альтернативным описанием последней может также служить Т-образная координация [28–31].

Анионная координация катионов Pb^{2+} характеризуется наличием нескольких коротких связей в одной координационной полусфере и дополнительных длинных связей в другой. При этом стереохимически активная неподеленная пара электронов катионов Pb^{2+} играет роль дополнительного лиганда и занимает объем, приблизительно равный объему аниона O^{2-} [32]. Относительное искажение всех имеющихся в структуре координационных многогранников PbO_n обусловлено стереохимической активностью неподеленных пар $6s^2$ -электронов катионов Pb^{2+} , что объясняет большие различия в длинах связей Pb–O внутри одного и того же многогранника. Набор коротких связей Pb–O расположен, как правило, с одной стороны от катионов Pb^{2+} , а слабые связи Pb–O

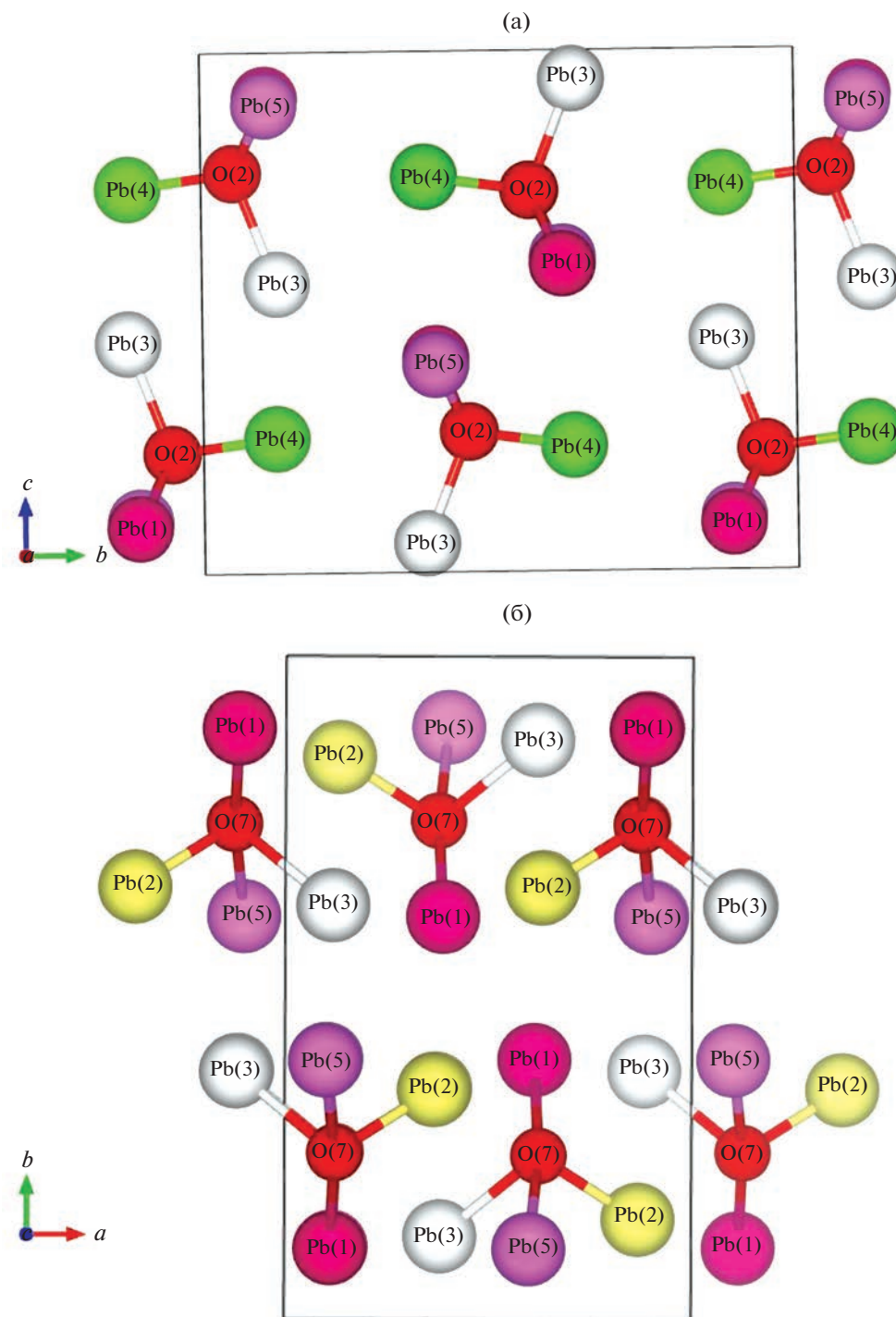


Рис. 5. Расположение тетраэдров $\text{O}(2)\text{Pb}_4$ и $\text{O}(7)\text{Pb}_4$ в кристаллической структуре Pb_5WO_8 в проекции вдоль $[100]$ (а) и $[001]$ (б).

оказываются на другой стороне координационной сферы Pb^{2+} . Результаты полиэдрического анализа различных катионов в Pb_5WO_8 при 293 К, выполненного с помощью программы IVTON [33], представлены в табл. 4. Обнаружены различные пределы изменений расстояний $\text{Pb}-\text{O}$ в пределах

первой координационной сферы (до 3 Å). Показано, что расстояния $\text{Pb}-\text{O}$ флуктуируют вокруг суммы ионных радиусов 2.55 Å [17].

Длины этих связей находятся в удовлетворительном согласии с величиной 2.680 Å, найденной для 275 исследованных полиэдров Pb^{2+} [34].

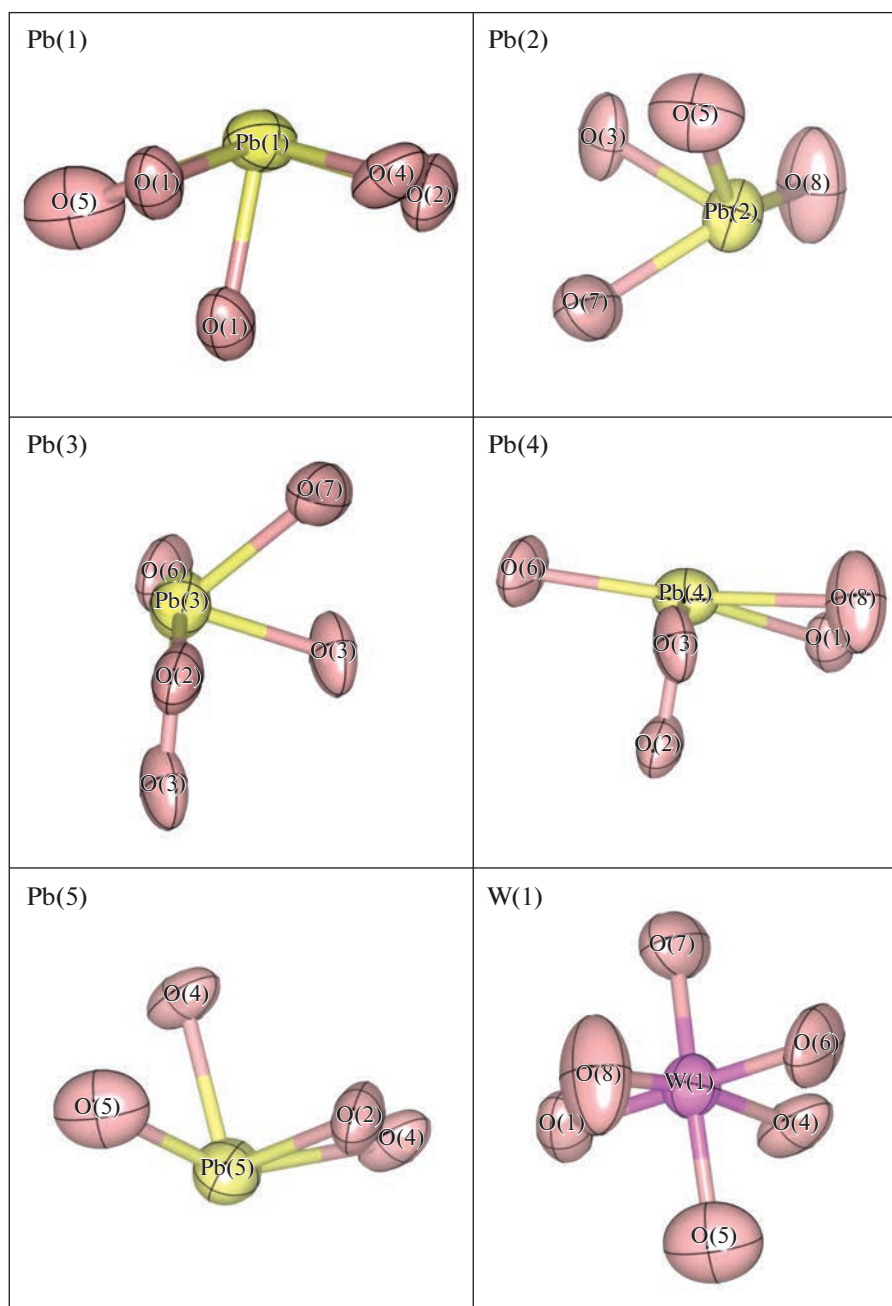


Рис. 6. Кислородное окружение независимых катионов свинца в кристаллической структуре Pb_5WO_8 в проекции вдоль [001] (значение первой координационной сферы рассматривалось как 3 Å). Атомы на рисунках показаны в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 99%.

Пять различных подрешеток Pb, не являющихся кристаллографически эквивалентными, отличаются значениями объема координационных многогранников и их искажениями. Установлено, что объем многогранников всех катионов Pb систематически меньше, чем октаэдров W.

Катионы W^{6+} смещаются из центров октаэдров, но эти смещения значительно меньше, чем сдвиги катионов Pb^{2+} из центра их координа-

онных многогранников. Как следствие, различия в расстояниях W—O в октаэдрах не столь велики по сравнению с длинами связей Pb—O (табл. 3).

Следует дополнительно рассмотреть концепцию тетраэдров OPb_4 для описания и структурной классификации комплексных оксидов металлов Pb^{2+} , предложенную в [35], где анионы тетраэдрически координированы атомами свинца. Этот подход оксоцентрированных тетраэдров OPb_4

Таблица 4. Результаты полиэдрического анализа моноклинной кристаллической структуры Pb_5WO_8 при 293 К (сн — координационное число, ξ — средняя длина связи и пределы ее изменения (учитывались лишь предельные взаимодействия Pb—O с длиной связи не более 3 Å), V — объем координационного многогранника, ω — искажение координационного многогранника)

Катион	сн	ξ , Å	V , Å ³	ω
Pb(1)	5	2.483 ± 0.261	6.29(1)	0.6691
Pb(2)	4	2.377 ± 0.242	3.87(1)	0.5410
Pb(3)	5	2.464 ± 0.142	8.22(1)	0.4626
Pb(4)	5	2.480 ± 0.220	7.90(1)	0.4966
Pb(5)	4	2.412 ± 0.249	2.67(1)	0.7541
W	6	1.935 ± 0.156	9.47(1)	0.0039

значительно упрощает описание кристаллической структуры и повышает наглядность ее визуализации. Сформулированные в [35] критерии выделения анион-центрированных группировок в качестве структурных элементов справедливо обоснованы их малым размером, поляризуемостью и высокой электроотрицательностью центрального аниона, тетраэдрической координацией катионными лигандами, удовлетворительной величиной суммы валентных усилий на центральном атоме.

Благодаря значительному содержанию PbO (соотношение $[\text{Pb}] : [\text{W}] = 5 : 1$) структура Pb_5WO_8 содержит искаженные тетраэдрические единицы $\text{O}(2)\text{Pb}_4$ и $\text{O}(7)\text{Pb}_4$ с $\text{O}(2)$ и $\text{O}(7)$ в качестве центральных атомов кислорода (рис. 5). Цепочки тетраэдров $\text{O}(2)\text{Pb}_4$ и $\text{O}(7)\text{Pb}_4$ ориентированы вдоль направлений $[010]$ и $[100]$ соответственно. Основываясь на образовании centrosимметричных структурных единиц O_4Pb_{10} и присутствии октаэдров WO_6 , кристаллическая структура Pb_5WO_8 может быть представлена в виде кристаллохимической формулы $(\text{Pb}_5\text{O}_2)(\text{WO}_6)$.

Следует отметить, что структурная модель Pb_5WO_8 частично воспроизводит расположение катионов в желтом β -PbO полиморфе массива [26]. В этой структуре катион Pb^{2+} имеет кислородную квадратно-пирамидальную координацию, в которой две связи свинец—кислород короче, а две другие длиннее среднего значения. Полученная в результате структурная модель Pb_5WO_8 в основных деталях совпадает со структурой Pb_5TeO_8 [3]. Это неудивительно, учитывая одинаковое координационное число и валентное состояние катиона Te^{6+} и его близкий ионный радиус (0.56 Å для Te^{6+} и 0.60 Å для W^{6+} [17]). В то же время моноклинная структура Pb_5MoO_8 (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 15.316$; $b = 11.827$; $c = 11.639$ Å; $\beta = 90.20^\circ$; $Z = 8$) [36] заметно отличается от структуры Pb_5WO_8 несмотря на близкий ионный радиус (0.59 Å для Mo^{6+} и 0.60 Å для W^{6+} [17]). При этом структурная модель Pb_5MoO_8 в общих чертах по-

вторяет расположение катионов в желтом α -PbO полиморфе.

Диэлектрические измерения. Наличие в структуре заметного количества катионов свинца с не-поделенной парой электронов удовлетворяет кристаллохимическому критерию возникновения в ней спонтанно-поляризованного состояния [37]. Поэтому проведение диэлектрических и пьезоэлектрических измерений в широком температурном интервале представлялось вполне оправданным.

Исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T, f)$ кристаллов проводили в интервале температур 80–840 К в диапазоне частот $f = 1$ кГц–1 МГц с использованием измерителя иммитанса Е7-30 (МНИПИ, Минск, Белоруссия). Амплитуда измерительного напряжения составляла при этом 1 В. Полученные зависимости $\epsilon(T, f)$ и $\text{tg}\delta(T, f)$ представлены на рис. 7.

Рост температуры в области 80–475 К вызывает монотонное возрастание значений ϵ и $\text{tg}\delta$ от 34 и $\sim 10^{-3}$ до 37 и ~ 0.2 без характерных для фазовых переходов особенностей. Дальнейшее увеличение температуры вызывает заметное ускорение возрастания ϵ и $\text{tg}\delta$, при этом в интервале 640–680 К на зависимости $\epsilon(T)$ наблюдаются довольно выраженные максимумы, сопровождаемые максимумами на зависимости $\text{tg}\delta(T)$, лежащими на ~ 50 К ниже максимумов ϵ (рис. 7). Положение указанных максимумов ϵ и $\text{tg}\delta$ смещается с ростом частоты в сторону высоких температур, что указывает на их релаксационный характер.

Зависимость $f(T_m)$, где T_m — температура максимума $\text{tg}\delta$, в координатах $\lg f - 1/T$ аппроксимируется прямой линией, что свидетельствует о подчинении времени релаксации τ активационному закону Аррениуса [38]: $\tau = 1/2\pi f = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ с $f_0 = 1/2\pi\tau_0 = 5.2 \times 10^{10}$ Гц, $E_a = 0.85$ эВ (τ_0 — время релаксации при бесконечно высокой температуре, E_a — энергия активации ре-

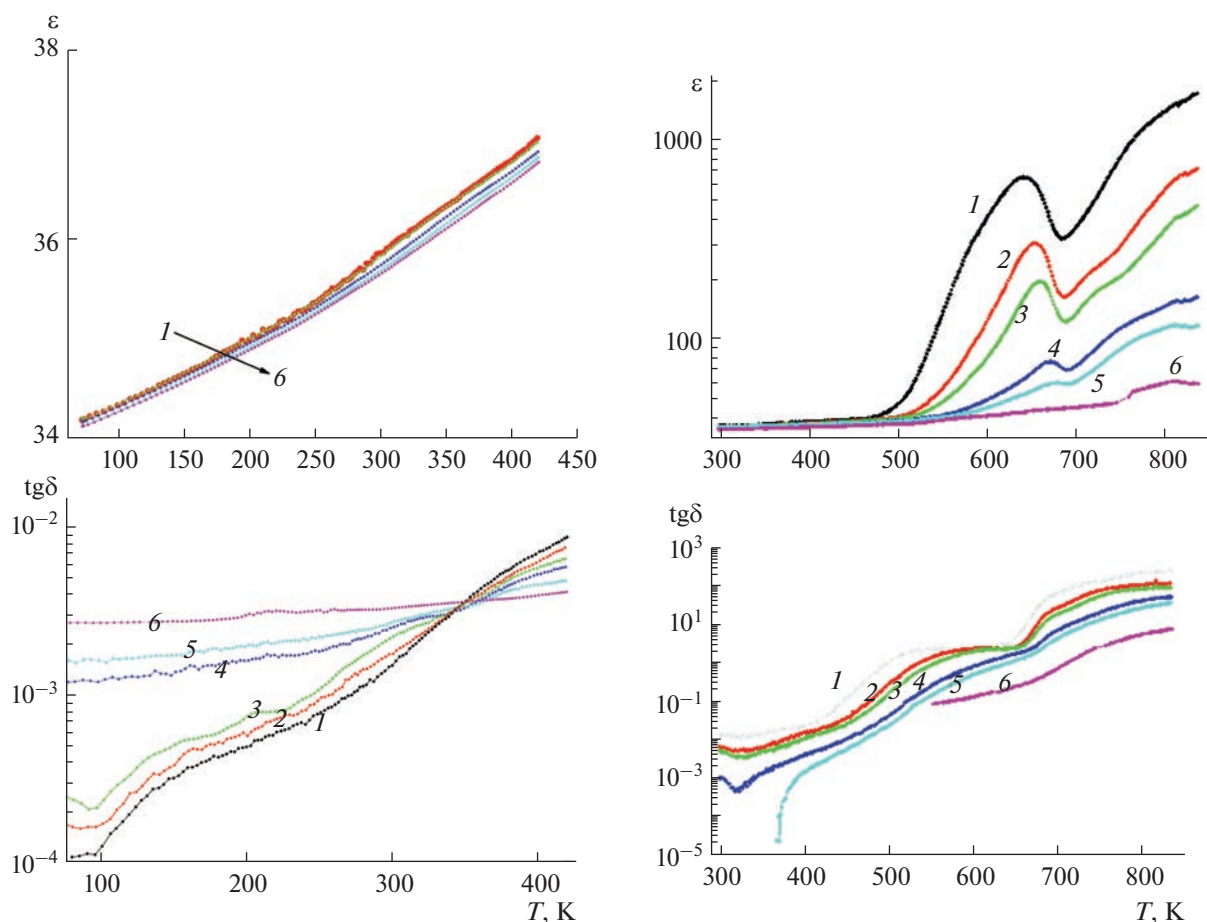


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, измеренные вдоль оси b кристалла Pb_5WO_8 на частотах $f = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5) и 1000 кГц (6).

лаксационного процесса, k — константа Больцмана). Возникновение наблюдаемого диэлектрического релаксационного процесса вызвано, по-видимому, наличием в кристаллической структуре некоторого количества вакансий свинца и кислорода, что характерно для Pb-содержащих оксидов [39, 40].

Тестирование кристаллов на наличие пьезоэлектрического эффекта, выполненное в области температур 80–350 К квазистатическим методом в соответствии с установленной при структурном анализе центросимметричности кристаллической структуры этой фазы, дало отрицательный результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Две серии образцов разного состава $(1-x)\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33$) синтезированы обжигом гомогенизированных смесей оксидов PbO и WO_3 при 710 и 820°C соответственно. При 710°C синтез всех образцов проходил в твердофазном состоянии, а при 820°C — в условиях

частичного плавления ($x = 0.10, 0.15$ и 0.25), полного плавления ($x = 0.20$) и твердофазного состояния ($x = 0.33$).

Из закристаллизованных расплавов состава $(1-x)\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ ($x = 0.15$ и 0.20) были выделены прозрачные с желтой окраской пластинчатые монокристаллы фазы Pb_5WO_8 , размеры которых достигали $0.5 \times 2.0 \times 4.0$ мм. Установлено, что дифрактограмма измельченных в порошок кристаллов индицируется на основе моноклинной элементарной ячейки с параметрами $a = 7.4430(1)$, $b = 12.1156(2)$, $c = 10.6284(2)$ Å, $\beta = 90.658(1)^\circ$. Проведенный термогравиметрический анализ образцов фазы Pb_5WO_8 показывает, что она плавится с разложением на PbO и жидкость при 712°C.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов Pb_5WO_8 выполнен при 100 и 293 К. Установлено, что кристаллическая структура Pb_5WO_8 имеет слоистый характер, где октаэдры WO_6 и сильно искаженные многогранники PbO_n ($n = 4, 5$) объединены вдоль общих вершин и ребер, образуя

сложные слои (010). Слои образуются с участием всех полиэдров атомов свинца и вольфрама, и их укладка в структуре происходит вдоль направления [010]. Катионы W располагаются между цепочками многогранников Pb, обеспечивая соединение структуры в трехмерный каркас. Октаэдры WO₆ в структуре изолированы друг от друга, их можно рассматривать как жесткие блоки, которые заметно искажены от идеальной октаэдрической геометрии. Интересной особенностью кристаллической структуры Pb₅WO₈ является тенденция к образованию характерных структурных полостей, в которых связаны одиночные электронные пары Pb²⁺.

В структуре Pb₅WO₈ структурная роль неподеленной пары электронов заключается в асимметричном искажении координации катионов Pb²⁺.

Рассмотрение данной кристаллической структуры в анион-центрированном аспекте позволяет получить дополнительную иллюстративную базу соединений, содержащих анион-центрированные постройки различной топологии.

В интервале температур $T = 80\text{--}840$ К в диапазоне частот $f = 1$ кГц–1 МГц изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ монокристаллов Pb₅WO₈ вдоль их оси b . На зависимостях в области 640–680 К обнаруживаются максимумы релаксационного характера, связанные с наличием в кристаллической структуре некоторого количества вакансий свинца и кислорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

А.И. Сташ благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку в проведении рентгенодифракционных исследований с использованием оборудования ИНЭОС РАН (госзадание № 075-00697-22-00).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

В РТУ МИРЭА работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках государственного задания по созданию молодежных лабораторий FSFZ-2022-0007, использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительную кристаллографическую информацию о рассматриваемой структуре можно получить в Информационном центре Карлсруэ, 76344 Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия (факс: (+49)7247-808-666 e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, <http://www.fiz-karlsruhe.de/> по именам авторов и номерам депозитарных CSD, указанным в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang L.L.Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 7. P. 357.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12316.x>
2. Jantz S.G., Pielnhofer F., Höpfe H.A. // Z. Kristallogr. 2020. V. 235. № 8–9. P. 311.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0041>
3. Artner C., Weil M.J. // Solid State Chem. 2013. V. 199. P. 240.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.007>
4. Annenkov A.A., Korzhik M.V., Lecoq P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2002. V. A490. P. 30.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00916-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00916-6)
5. Huhtinen M., Lecomte P., Luckey D. et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2006. V. A545. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.304>
6. Auffray E. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2008. V. 55. P. 1314.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2007.913935>
7. Adzic P., Almeida N., Andelin D. et al. // J. Instrumentation. 2020. V. 5. P. 03010.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/5/03/P03010>
8. Fujita T., Muramatsu K. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 5.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90224-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90224-1)
9. Jantz S.G., Pielnhofer F., Dialer M., Höpfe H.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 2031.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700335>
10. Powder Diffraction files of the International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1999.
11. Perry D.L., Wilkinson T.J. // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 2007. V. 89. № 1. P. 77.
<https://doi.org/10.1007/s00339-007-4073-y>
12. APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
15. Razzazi V., Alaei S. // Chinese Phys. 2017. V. B26. P. 116501.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/11/116501>
16. Sorrell C.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. P. 55.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb15964.x>

17. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
18. *Salje E.* // *Acta Crystallogr.* 1977. V. B33. P. 574.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877004130>
19. *Diehl R., Brandt G., Salje E.* // *Acta Crystallogr.* 1978. V. B34. P. 1105.
<https://doi.org/10.1107/S0567740878005014>
20. *Breese N., O'Keeffe M.* // *Acta Crystallogr.* 1991. V. B47. P. 192.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
21. *Brown I.D.* *Structure and Bonding in Crystals.* V. 2. N.Y.: Academic Press, 1981. P. 49.
22. *Суйдра О.И.* Кристаллохимия кислородсодержащих минералов и неорганических соединений низковалентных катионов таллия, свинца и висмута. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. СПб., 2016. 25 с.
23. *Кривовичев С.В.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПб. ун-та 2001, 198 с.
24. *Krivovichev S.V.* *Structural Mineralogy and Inorganic Crystal Chemistry.* St. Petersburg University Press, 2009. 398 p.
25. *Müller U.* *Inorganic Structural Chemistry.* John Wiley & Sons Ltd, 2006.
<https://doi.org/10.1002/9780470057278>
26. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Перевод с англ. М.: Мир, 1987.
27. *Бокуй Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
28. *Gillespie R.J.* *Molecular Geometry.* London: Van Nostrand Reinhold, 1972.
29. *Гиллеспи Р., Харгумтау И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
30. *Партэ Э.* Некоторые главы структурной неорганической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 144 с.
31. *Асланов Л.А.* Структуры веществ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 161 с.
32. *Matar S.F., Galy J.* // *Prog. Solid State Chem.* 2015. V. 43. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001>
33. *Balic Zunic T., Vickovic I.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. P. 305.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895015081>
34. *Gagné O.C., Hawthorne F.C.* // *Acta Crystallogr.* 2018. V. B74. P. 63.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617017437>
35. *Siidra O.I., Krivovichev S.V., Filatov S.K.* // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. P. 114.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0009>
36. *Nihtianova D.D., Ivanov V.T., Yamakov V.I.* // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212. P. 191.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.3.191>
37. *Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
38. *Jonscher A.K.* *Dielectric Relaxation in Solids.* London: Chelsea Dielectric Press, 1983. 380 p.
39. *Bidault O., Goux P., Kchikech M. et al.* // *Phys. Rev.* 1994. V. 49B. № 12. P. 7868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7868>
40. *Kang B.S., Choi S.K., Park C.H.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 3. P. 1904.
<https://doi.org/10.1063/1.1589595>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.661

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ЕВРОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ ОСАДИТЕЛЯ

© 2023 г. Е. Д. Шейченко^{а, b}, А. Д. Япрынцев^а, А. А. Родина^а, А. Е. Баранчиков^{а, *}, В. К. Иванов^{а, c}

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

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

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

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 29.09.2022 г.

Разработан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия с выходом до 90%, основанный на гидролизе хлорида европия в присутствии оксида пропилена. Проанализировано влияние температуры проведения реакции на выход и состав продуктов гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилена. Показано, что полученный слоистый гидроксохлорид европия обладает выраженными анионообменными свойствами. Впервые продемонстрирована возможность интеркаляции изоникотинат-аниона в слоистые гидроксиды РЗЭ. Интеркаляция бензоат- и изоникотинат-анионов в слоистые гидроксиды европия приводит к сенсibilизации люминесценции и снижению локальной симметрии Eu^{3+} .

Ключевые слова: слоистые гидроксиды РЗЭ, гомогенное осаждение, эпоксиды, анионный обмен, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X22601626, EDN: GWMDSJ

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые гидроксиды (СГ) редкоземельных элементов – новый класс слоистых неорганических материалов, которые состоят из положительно-заряженных слоев и расположенных между ними анионов [1]. СГ РЗЭ обладают анионообменными свойствами, что позволяет интеркалировать в их межслоевое пространство неорганические и органические анионы. Анионный обмен позволяет сочетать уникальные свойства лантанидов (люминесцентные, магнитные, каталитические) и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений [2]. К таким материалам относятся тонкопленочные люминесцентные покрытия [3–8], катализаторы [1, 8], биоматериалы (контрастные агенты для МРТ и средства доставки лекарств) [10–12] и сенсорные материалы [12, 13]. Люминесцентные материалы обычно получают на основе слоистых гидроксидов европия, материалы для МРТ и доставки лекарств – на основе слоистых гидроксидов гадолиния [14].

Среди СГ РЗЭ наиболее изучены слоистые гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ [13]. Слоистые гидроксохлориды (СГХ) РЗЭ просты в получении и легко обменивают межслоевые ани-

оны. Осаждение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ из водных растворов проводят двумя способами: сильными щелочами [14, 15] и медленно гидролизующимися азотсодержащими органическими соединениями (гексаметилентетрамин, мочевины и меламина). В первом случае для кристаллизации аморфного продукта обычно применяют гидро-термальную обработку [15, 16]. В присутствии щелочей СГ РЗЭ формируются в виде плохо оформленных пластинчатых кристаллов с размерами порядка 100 нм и толщиной в несколько нанометров [10]. Осаждение слоистых гидроксидов в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) позволяет надежнее контролировать состав и микроструктуру формирующихся СГ РЗЭ, поскольку этот метод позволяет избежать возникновения высоких локальных градиентов концентраций реагентов. Осаждение в присутствии ГМТА относят к классу методов гомогенного гидролиза, основанных на создании низкого и контролируемого пересыщения по гидроксил-ионам за счет использования различных водорастворимых органических реактивов, способных медленно гидролизироваться [18]. Так, в присутствии ГМТА обычно образуются пластинчатые частицы СГ РЗЭ правильной формы с размером до 3 мкм [19]. Скорость гидро-

лиза ГМТА при комнатной температуре очень мала, поэтому синтез СГ РЗЭ в присутствии ГМТА обычно проводят в гидротермальных условиях (100–160°C) [20–23]. Гидролиз ГМТА приводит к образованию формальдегида и гидроксида аммония, тем самым инициируется гидролиз соли РЗЭ, приводящий к образованию твердофазного гидроксосоединения. Анион, находящийся в избытке в реакционной смеси, встраивается в межслоевое пространство слоистого соединения [24]. Основным недостатком метода гомогенного осаждения в присутствии ГМТА является образование примесных продуктов (формальдегида и возможных продуктов его окисления), что может приводить к частичному растворению продукта и снижению выхода [20]. Другие азотсодержащие осадители также приводят к образованию примесных продуктов. Например, при гомогенном гидролизе в присутствии мочевины происходит образование карбонат-аниона [25], а при гидролизе меламина (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) могут образовываться его производные: аммелин, аммелид и циануровая кислота [26, 27].

Перспективным классом соединений для гомогенного осаждения оксо- и гидроксосоединений металлов являются эпоксиды (глицидол, оксид пропилена), поскольку продукты их гидролиза – спирты – являются водорастворимыми и не образуют побочных продуктов в отличие от азотсодержащих органических осадителей. Эпоксиды активно используются в золь-гель синтезе [28–31], в том числе для получения аэрогелей на основе оксидов лантанидов и актинидов, при использовании в качестве гелирующего агента оксида пропилена [32–35]. Недавно показано, что с помощью оксида пропилена могут быть получены слоистые двойные гидроксиды [33, 34] – ближайшие структурные аналоги слоистых гидроксидов РЗЭ. Эпоксидный метод позволяет получать слоистые двойные гидроксиды в водных растворах уже при комнатной температуре [38]. Благодаря изменению условий гидролиза оксида пропилена, можно легко контролировать поликонденсацию гидроксокомплексов металлов, которая во многом определяет структуру и свойства получаемых соединений [39].

В настоящей работе описан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропилена, выполнено исследование анионообменных и люминесцентных свойств полученного соединения, проведено сравнение состава и структуры соединений, полученных в присутствии ГМТА и оксида пропилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали безводный EuCl_3 (99.9%, ООО “Ланхит”), гексаметиленetetрамин (99+%, Alfa Aesar GmbH & Co

KG), NaCl (х. ч., “Химмед”), бензоат калия (99.9%, ООО “Ланхит”), изоникотиновую кислоту (99.9%, ООО “Ланхит”) и оксид пропилена (99.9+%, Aldrich). Все эксперименты проводили с использованием деионизированной воды.

Для синтеза слоистого гидроксида европия готовили водный раствор хлорида европия с концентрацией 0.1 М. Концентрацию раствора уточняли методом комплексонометрического титрования [40], она составила 0.110 М.

Для гомогенного осаждения слоистого гидроксида европия в присутствии ГМТА смешивали 120 мл полученного раствора с водным раствором ГМТА (2.40 г, 100 мл) и NaCl (7.02 г, 100 мл) и доводили до объема 1500 мл деионизированной водой. Реакционную смесь кипятили в трехгорлой круглодонной колбе в атмосфере азота в течение 1 ч. Образующийся осадок отделяли на стеклянном фильтре Шотта (ПОР 4), промывали деионизированной водой 3 раза и высушивали при относительной влажности 75% и температуре 50°C в течение суток.

Для осаждения слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропилена смешивали 10 мл 0.1 М раствора хлорида европия с 3.3 мл 3 М раствора хлорида калия и 0.5 мл оксида пропилена и доводили до 50 мл деионизированной водой, pH исходной смеси составлял 3.3. Полученную реакционную смесь оставляли на 2.5–24 ч при 25, 50, 75, 95, 100 и 120°C. После осаждения фиксировали финальное значение pH. Образующийся осадок отделяли на стеклянном фильтре Шотта (ПОР 4), промывали деионизированной водой 3 раза, а затем сушили при относительной влажности 75% и температуре 50°C в течение суток.

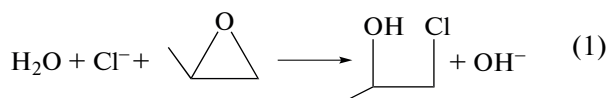
Для проведения анионообменных реакций смешивали 47 мг гидроксохлорида европия с бензоатом калия (53 мг) или изоникотинатом натрия (41 мг) и доводили до 60 мл деионизированной водой, pH исходной смеси составлял 7.1. Реакционную смесь оставляли на 24 ч при температуре 120°C. Образующийся осадок отделяли на стеклянном фильтре Шотта (ПОР 4), промывали деионизированной водой 3 раза, а затем сушили при температуре 50°C в течение суток.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне 2θ 3°–55° с шагом 0.02° и выдержкой не менее 0.3 с на шаг. Параметры кристаллической структуры соединений уточняли с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Растворную электронную микроскопию (РЭМ) и РСМА образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм²). ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ на

ИК-спектрометре Bruker Alpha. Спектры регистрировали без дополнительной пробоподготовки образцов. Спектры интерпретировали на основании литературных и справочных данных. Регистрацию спектров возбуждения в диапазоне 200–450 нм и люминесценции в диапазоне 450–750 нм с разрешением 1 нм проводили на спектрофлуориметре Horiba Fluoromax Plus, оснащенный ксеноновой дуговой лампой мощностью 150 Вт. Время жизни измеряли с помощью счетчика фотонов R928P с ксеноновой импульсной лампой в качестве источника возбуждения. Для измерения времени жизни люминесценции Eu^{3+} фиксировали длину волны испускания европия 612 нм и длину волны возбуждения 275 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре. Управление спектрофлуориметром осуществляли с помощью программного обеспечения Fluor-Essence.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении оксида пропилен к смеси водных растворов хлорида европия и хлорида калия первые признаки помутнения растворов наблюдали спустя 30 мин с момента смешения, образование осадка — спустя 120 мин. Величина pH реакционной смеси при этом увеличилась от 3.5 до 6. Повышение pH и образование осадка можно объяснить протеканием реакции нуклеофильного замещения, в процессе которой происходит раскрытие цикла с образованием гидроксил-иона [35, 38]: в рассматриваемом случае нуклеофильным агентом является хлорид-анион, раскрытие эпоксидного цикла можно представить следующей схемой:



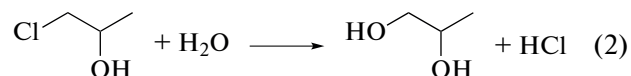
Постепенное повышение pH среды приводит к медленному гидролизу хлорида европия и образованию слоистого гидроксохлорида европия.

Исследовано влияние температуры на процесс гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилен. В табл. 1 представлены конечные значения pH маточных растворов после отделения осадка, соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$ в твердой фазе и оценка выхода полученных соединений. При увеличении температуры происходит постепенное снижение pH маточных растворов, увеличение содержания хлора в слоистом гидроксиде и увеличение выхода (до 93% в пересчете на $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что, вероятно, связано с ускорением реакции (1). Такая тенденция сохраняется вплоть до 75°C, после чего наблюдается резкое снижение pH среды и частичное растворение осадка. По-видимому, этим процессам отвечает

Таблица 1. Зависимость выхода твердой фазы, pH маточного раствора и состава СГ от температуры синтеза. Оценка выхода проведена в пересчете на состав $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$T, ^\circ\text{C}$	Масса и оценка выхода продукта, мг (%)	pH	Соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$ из результатов РСМА
25	75 (33)	7.1	2 : 0.66
50	214 (93)	6.9	2 : 0.87
75	188 (82)	6.3	2 : 0.93
95	147 (64)	2.4	2 : 0.89
100 (ГМТА)	155 (67)	6.5	2 : 0.95
120	23 (10)	1.9	2 : 0.71

гидролиз образовавшегося по реакции (1) 1-хлорпропанола-2 с образованием протона согласно следующей схеме:



Наиболее близкое к стехиометрическому (2 : 1) соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$ и высокий выход (82% в пересчете на $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) наблюдаются для образца, полученного при 75°C, поэтому дальнейшие результаты приведены для образца СГХ европия, полученного именно при этой температуре.

Образование СГХ европия в присутствии оксида пропилен подтверждают данные РФА и ИК-спектроскопии, приведенные на рис. 1 и 2. Параллельно проанализирован образец СГХ европия, синтезированный в присутствии ГМТА по описанной ранее методике [13]. В обоих случаях дифрактограммы соответствуют фазе слоистого гидроксохлорида европия состава $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для образца, полученного в присутствии оксида пропилен, уточнены параметры решетки: $a = 12.924(2)$, $b = 7.394(1)$, $c = 8.701(2)$, $V = 832.71(2) \text{ \AA}^3$, которые соответствуют данным, приведенным в литературе [15].

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают образование слоистого гидроксохлорида европия. На рис. 2 приведено сравнение ИК-спектров образцов СГХ европия, полученных в присутствии ГМТА и оксида пропилен, соответственно. Можно видеть, что спектры практически идентичны. Полосы в диапазоне 3800–3000 cm^{-1} отвечают валентным ОН-колебаниям воды и металлгидроксидного остова, полосы в диапазоне 1600–1700 cm^{-1} — деформационным колебаниям воды. Полосы в диапазоне 400–700 cm^{-1} соответствуют колебаниям $\text{Eu}-\text{O}$ металлоксидного остова. Полосы в диапазоне 1500–1400 cm^{-1} относятся

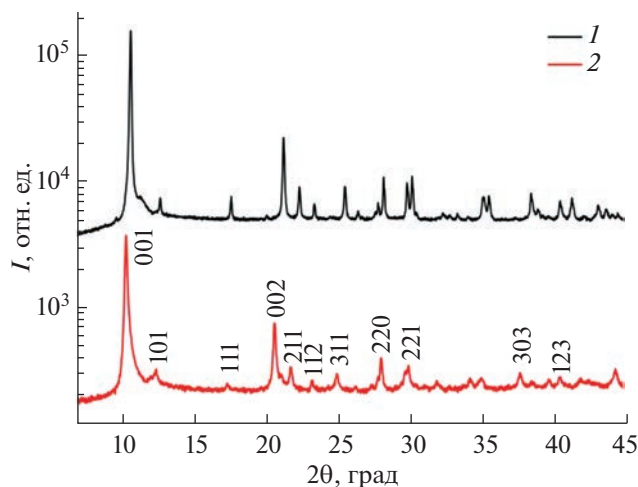


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в присутствии ГМТА (1) или оксида пропилена (2) при 75°C.

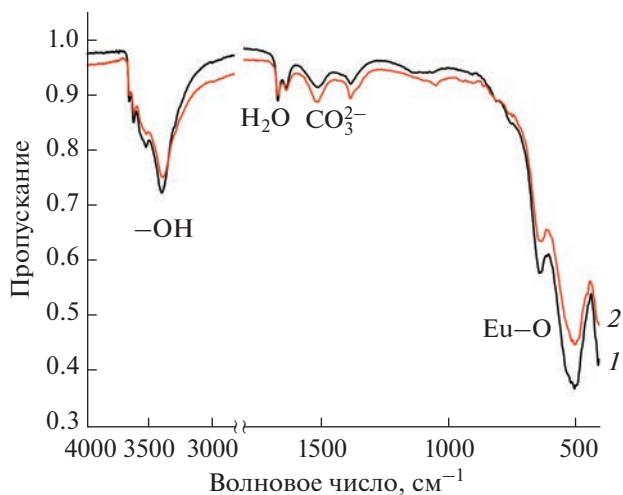


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных в присутствии ГМТА (1) или оксида пропилена (2) при 75°C.

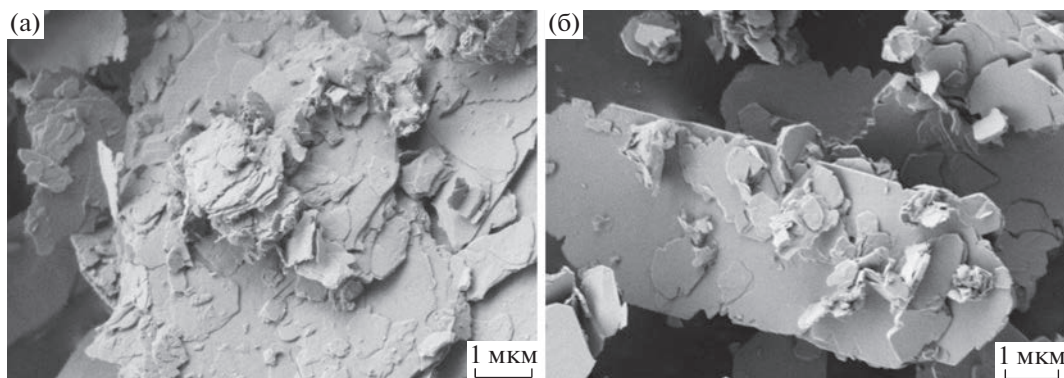


Рис. 3. Микрофотографии слоистого гидроксида европия, полученного в присутствии оксида пропилена (а) при 75°C или в присутствии ГМТА (б).

к валентным колебаниям карбонат-аниона. Необходимо отметить, что примесь карбонат-ионов присутствует в обоих образцах.

По данным СНN-анализа, массовая доля углерода в слоистом гидроксохлориде европия достигает 1.5% в случае его синтеза в присутствии ГМТА, и 1.2% — в случае его синтеза в присутствии оксида пропилена. Таким образом, тип осадителя слабо сказывается на содержании примесных карбонат-анионов в составе слоистых гидроксидов РЗЭ. Соответственно, основной причиной загрязнения слоистых гидроксидов карбонат-анионом можно считать углекислый газ, содержащийся в воздухе.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 3), гидролиз хлорида европия в присутствии оксида пропилена приводит к образованию частиц пластинчатой морфологии, как и в случае осаждения в присутствии ГМТА.

Слоистый гидроксид европия обладает люминесцентными свойствами, однако из-за низкого коэффициента экстинкции, обусловленного запрещенными $f-f$ -переходами Eu^{3+} , интенсивность люминесценции достаточно мала. Для sensibilization люминесценции зачастую используют ароматические карбоксилаты, простейшим из которых является бензоат-анион. Для анализа анионообменных и люминесцентных свойств полученного образца гидроксохлорида европия изучено его взаимодействие с водными растворами бензоата калия и изоникотината натрия при 120°C. Бензоат-анион ранее успешно интеркалировали в слоистый гидроксид иттрия [42], сведения об интеркаляции изоникотинат-аниона в СГ РЗЭ в литературе отсутствуют.

На рис. 4 представлены дифрактограммы продуктов взаимодействия СГХ европия с водными растворами бензоата или изоникотината калия. В

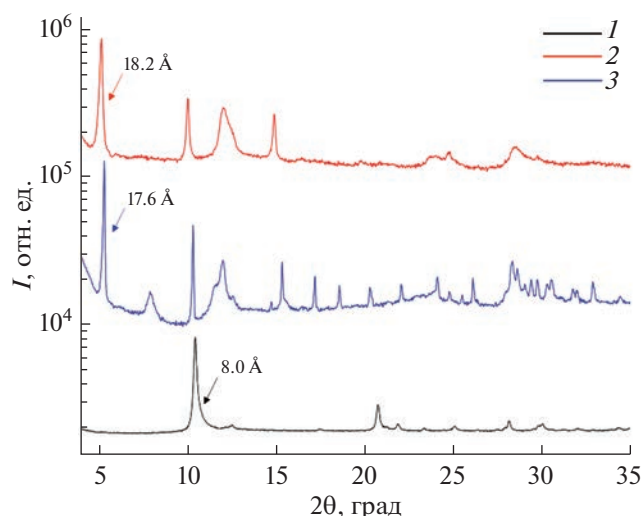


Рис. 4. Дифрактограммы слоистого гидроксохлорида европия (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами бензоата калия (2) или изоникотината натрия (3).

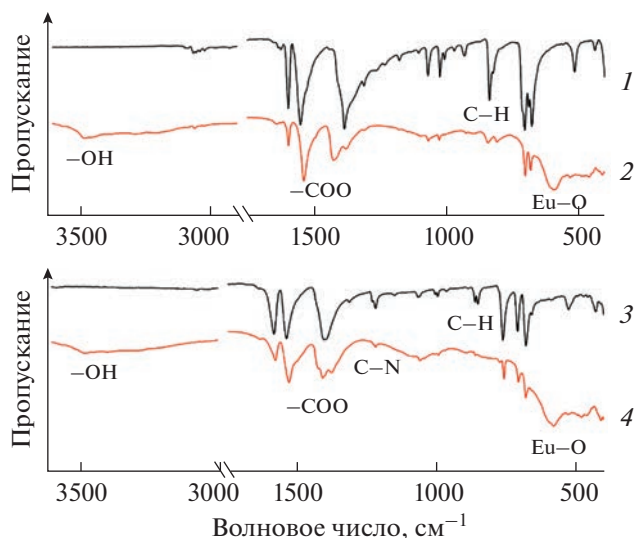


Рис. 5. ИК-спектры бензоата калия (1) и продукта его взаимодействия с СГХ европия (2), изоникотината натрия (3) и продукта его взаимодействия с СГХ европия (4).

результате взаимодействия СГХ европия с бензоатом калия образуется слоистая фаза с базальным межплоскостным расстоянием 18.2 Å. Это значение близко к литературным данным (17.9 Å) [42] и указывает на бислойную упаковку бензоат-аниона (~5–6 Å) в межслоевом пространстве полученного слоистого гидроксида европия (~12 Å). Аналогичная картина наблюдается для изоникотинат-аниона, для которого базальное межплоскостное расстояние составляет 17.6 Å. На дифрактограммах продуктов анионного обмена можно отметить наличие уширенных рефлексов, которые могут соответствовать фазам с иными ориентациями бензоат- и изоникотинат-анионов относительно металлгидроксидных слоев. Согласно данным РСМА, соотношение Eu : Cl в продуктах обмена СГХ европия с бензоат- и изоникотинат-анионами снижается до значений 2 : 0.13 и 2 : 0.2 соответственно, что подтверждает замещение хлора на органические анионы. Учитывая данные СННС-анализа (табл. 2), состав полученных продуктов можно записать как $\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.38}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_{0.62}$ и $\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.36}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_{0.64}$. Таким образом, результаты указывают на наличие у СГХ европия, полученного в присутствии оксида пропилена, выраженных анионообменных свойств.

На рис. 5 представлены ИК-спектры бензоата калия, изоникотината натрия и продуктов обмена СГХ европия с бензоат- или изоникотинат-анионами, которые также подтверждают интеркаляцию анионов в межплоскостное пространство СГ европия. В обоих случаях на спектре видно сохранение полос валентных колебаний карбоксильной группы в районе 1500–1700 cm^{-1} . Отметим, что для продуктов обмена указанные полосы рас-

щепляются и смещаются, что указывает на изменения координации аниона в СГ европия по сравнению с изоникотинатом натрия и бензоатом калия. Полосы в области 1000–1200, а также 700–800 cm^{-1} отвечают валентным и деформационным колебаниям С–Н монозамещенного бензольного кольца соответственно. Кроме того, наблюдаются полосы в диапазоне 1000–1250 cm^{-1} , характерные для колебаний пиридинового кольца изоникотината.

Уникальной особенностью слоистых гидроксидов РЗЭ является возможность сенсibilизации интеркалируемым анионом люминесценции катионов лантанидов в составе СГ. Например, интеркаляция бензолкарбоксилат-анионов в слоистые гидроксиды РЗЭ приводит к увеличению интенсивности люминесценции соединений Eu^{3+} [43, 44]. На рис. 6 представлены спектры возбуждения и люминесценции слоистого гидроксохлорида европия и продуктов его анионного обмена с изоникотинатом натрия или бензоатом калия. В спектрах возбуждения слоистых гидроксидов европия наблюдаются широкие полосы в ультра-

Таблица 2. Результаты СННС-анализа продуктов взаимодействия СГХ европия с водными растворами бензоата калия (а) или изоникотината натрия (б)

Образец	N	C	H	Состав
	%			
а	—	10.2	1.7	$\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.38}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_{0.62}$
б	1.9	7.5	1.5	$\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.36}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_{0.64}$

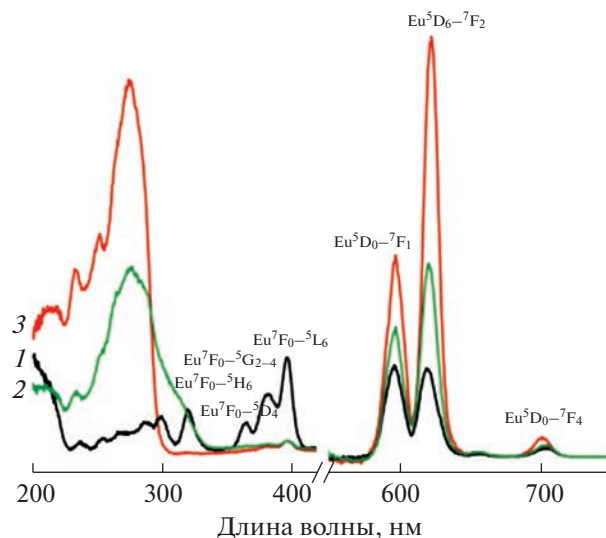


Рис. 6. Спектры возбуждения (619 нм) и люминесценции (397/285 нм) слоистого гидроксохлорида европия (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами изоникотината натрия (2) или бензоата калия (3).

фиолетовой области (250–350 нм), которые можно отнести к переходам из основного состояния S_0 в первое возбужденное состояние S_1 аниона, и серии узких полос $4f$ -электронных переходов Eu^{3+} в области 350–450 нм, среди которых наиболее интенсивной является полоса при 395 нм, обусловленная переходом ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Высокая интенсивность полос возбуждения в интеркалированных слоистых гидроксохлоридах европия по сравнению с полосами собственного возбуждения Eu^{3+} указывает на эффективность сенсibilизации люминесценции Eu^{3+} интеркалированными анионами.

В спектре испускания СГХ европия можно выделить полосы перехода $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) при 550, 595, 612, 655 и 700 нм соответственно. Небольшая интенсивность полосы перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в слоистом гидроксохлориде европия связана с низким коэффициентом экстинкции собственного поглощения Eu^{3+} . В свою очередь, интеркаляция органических анионов изоникотиновой или бензойной кислоты заметно усиливает интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Помимо изменения в абсолютной интенсивности полос Eu^{3+} , в спектрах фиксируется различное отношение интенсивностей полос ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ к ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Это отношение коррелирует с симметрией локального окружения Eu^{3+} в слоистом гидроксиде европия, поскольку электродипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ чувствителен к локальному химическому окружению Eu^{3+} , тогда как магнитодипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ нечувствителен к позиционной симметрии. Так, из литературных данных известно, что точечная группа симметрии для катиона европия

в слоистом гидроксохлориде — C_{2v} [45]. При интеркаляции карбоксилат-анионов в СГ европия точечная группа симметрии катиона европия обычно снижается до C_2 , что проявляется в увеличении интенсивности полосы $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ по отношению к полосе $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [42]. Различия в форме спектров люминесценции Eu^{3+} в зависимости от интеркалируемого в СГ европия аниона могут использоваться для детектирования бензоат-аниона в пищевых добавках [42] и изоникотинат-аниона в попутных продуктах при синтезе витамина В3 (никотиновой кислоты) [46].

Для дополнительной оценки эффективности сенсibilизации люминесценции слоистого гидроксида европия бензоат- или изоникотинат-анионами исследовали кинетические особенности люминесценции соответствующих слоистых гидроксидов. Кинетику затухания люминесценции слоистых гидроксидов европия регистрировали при возбуждении в полосе поглощения лиганда (285 нм) по полосе испускания ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (618 нм). Логарифмические графики затухания (рис. 7) аппроксимировали экспонентой: $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$, где $I(t)$ — зависимость интенсивности люминесценции от времени, I_0 — интенсивность люминесценции в нулевой момент времени, τ — время жизни люминесценции. На основе кинетических кривых затухания люминесценции были определены времена жизни люминесценции слоистого гидроксохлорида европия и продуктов его взаимодействия с изоникотинат- и бензоат- анионами, которые составили 0.204, 0.393, 0.205 мс соответственно. Отметим, что в результате интеркаляции бензоат-аниона в слоистый гидроксид европия время жизни люминесценции

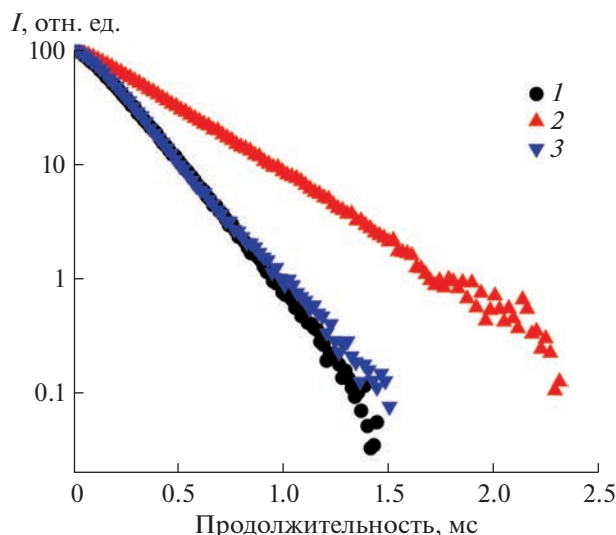


Рис. 7. Кинетические кривые затухания люминесценции слоистого гидроксохлорида европия (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами изоникотината (2) натрия или бензоата калия (3).

Eu^{3+} не меняется, что является необычным для данной системы, в литературе описано исключительно увеличение времени жизни люминесценции Eu^{3+} в результате интеркаляции бензолкарбоксилат-анионов в слоистые гидроксиды европия [43, 44].

В результате интеркаляции время жизни люминесценции Eu^{3+} в составе слоистого гидроксида может меняться в результате следующих процессов.

1) Оно уменьшается при снижении симметрии локального окружения Eu^{3+} согласно теории Джадда–Офельта [49].

2) Время жизни люминесценции Eu^{3+} увеличивается за счет снижения числа гасителей в его координационной сфере, например молекул воды и гидроксильных групп [48]. По-видимому, в результате интеркаляции бензоат-аниона в слоистый гидроксид европия вклады обоих процессов близки, что приводит к сохранению времени жизни люминесценции Eu^{3+} . При интеркаляции в слоистый гидроксид европия изоникотинат-аниона локальная симметрия Eu^{3+} снижается в меньшей степени, чем в случае бензоат-аниона. Кроме того, изоникотинат-анион может дополнительно координироваться к катиону европия азотом пиридинового кольца, что повышает вероятность замещения большего числа гасителей люминесценции Eu^{3+} . Таким образом, для слоистого гидроксида европия, интеркалированного изоникотинат-анионом, превалирует второй процесс, и время жизни люминесценции Eu^{3+} увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия, основанный на гидролизе хлорида европия в присутствии оксида пропилена и позволяющий получать слоистый гидроксохлорид европия с количественным выходом без использования гидротермальной обработки. Проанализировано влияние температуры на выход и состав продуктов гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилена. Наиболее близкая к слоистому гидроксохлориду европия стехиометрия и высокий выход (>80%) наблюдаются для продукта гидролиза при 75°C. Полученный слоистый гидроксохлорид европия обладает выраженными анионообменными свойствами. Показано, что интеркаляция бензоат- или изоникотинат-анионов в межслоевое пространство слоистого гидроксида европия приводит к сенсibilизации люминесценции Eu^{3+} и снижению симметрии его локального окружения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-3504.2022.4) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gándara F., Perles J., Snejko N. et al. // *Angew. Chem. — Int. Ed.* 2006. V. 45. № 47. P. 7998.
<https://doi.org/10.1002/anie.200602502>
2. Liang J., Ma R., Sasaki T. // *Photofunctional Layered Materials*. 2015.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-16991-0_2
3. Wu L., Gao C., Li Z. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. № 21. P. 5207.
<https://doi.org/10.1039/c7tc01246b>
4. Wu L., Chen G., Li Z. // *Small*. 2017. V. 13. № 23. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/smll.201604070>
5. Liu L., Yu M., Zhang J. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. № 10. P. 2326.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02760d>
6. Shen T., Zhang Y., Liu W. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. № 8. P. 1807.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02583k>
7. Lee B. Il, Jeong H., Byeon S.H. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 97. P. 11397.
<https://doi.org/10.1039/c3cc46609d>
8. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Yarovaya T.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 4. P. 415.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040180>
9. Xiang Y., Yu X.F., He D.F. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 22. P. 4388.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201101808>
10. Lee B. Il, Lee K.S., Lee J.H. et al. // *Dalton Trans.* 2009. № 14. P. 2490.
<https://doi.org/10.1039/b823172a>
11. Yoon Y.S., Lee B.L., Lee K.S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. № 21. P. 3375.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200901051>
12. Yoon Y.S., Lee B. Il, Lee K.S. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 21. P. 3654.
<https://doi.org/10.1039/b927570c>
13. Geng F., Xin H., Matsushita Y. et al. // *Chem. — A Eur. J.* 2008. V. 14. № 30. P. 9255.
<https://doi.org/10.1002/chem.200800127>
14. Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.1070/rcr4920>
15. Xu Y., Goyanes A., Wang Y. et al. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 9. P. 3166.
<https://doi.org/10.1039/c7dt03729e>
16. Frolova E.A., Kondakov D.F., Yaprntsev A.D. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 3. P. 259.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615030043>
17. Hindocha S.A., McIntyre L.J., Fogg A.M. // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. № 5. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.039>
18. Willard H.H., Tang N.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. № 7. P. 1190.
<https://doi.org/10.1021/ja01286a010>
19. Liang J., Ma R., Sasaki T. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 27. P. 10355.
<https://doi.org/10.1039/c4dt00425f>
20. Dolgoplova E.A., Ivanova O.S., Sharikov F.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 10. P. 1303.
<https://doi.org/10.1134/S003602361210004X>
21. Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Zabolotskaya A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 12. P. 1383.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120286>
22. Rodina A.A., Yaprntsev A.D., Churakov A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 125.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020169>
23. Yaprntsev A.D., Skogareva L.S., Gol'dt A.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 9. P. 1027.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615090211>
24. Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 14. P. 6724.
<https://doi.org/10.1021/ic900669p>
25. Rao M.M., Reddy B.R., Jayalakshmi M. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2005. V. 40. № 2. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.007>
26. Bann B., Miller S.A. // *Chem. Rev.* 1958. V. 58. № 1. P. 131.
<https://doi.org/10.1021/cr50019a004>
27. Sharipov K.B., Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 2. P. 139.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617020164>
28. Cui H., Zayat M., Levy D. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 35. № 3. P. 175.
<https://doi.org/10.1007/s10971-005-4165-0>
29. Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H. et al. // *J. Non. Cryst. Solids*. 2001. V. 285. № 1–3. P. 22.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
30. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 17. P. 3268.
<https://doi.org/10.1021/cm034211p>
31. Wei T.Y., Chen C.H., Chang K.H. et al. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 14. P. 3228.
<https://doi.org/10.1021/cm9007365>
32. Cheng W., Rechberger F., Niederberger M. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. № 2. P. 2467.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07301>
33. Eid J., Pierre A.C., Baret G. // *J. Non. Cryst. Solids*. 2005. V. 351. № 3. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.11.020>
34. Clapsaddle B.J., Neumann B., Wittstock A. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 64. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2868-6>
35. Leventis N., Vassilaras P., Fabrizio E.F. et al. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. № 15. P. 1502.
<https://doi.org/10.1039/b612625a>
36. Oestreicher V., Jobbágy M. // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 39. P. 12104.
<https://doi.org/10.1021/la402260m>
37. Oestreicher V., Fábregas I., Jobbágy M. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 51. P. 30274.
<https://doi.org/10.1021/jp510341q>
38. Oestreicher V., Jobbágy M. // *Chem. — A Eur. J.* 2019. V. 25. № 54. P. 12611.
<https://doi.org/10.1002/chem.201902627>
39. Du A., Zhou B., Zhang Z. et al. // *Materials (Basel)*. 2013. V. 6. № 3. P. 941.
<https://doi.org/10.3390/ma6030941>
40. Fritz J.S., Oliver R.T., Pietrzyk D.J. // *Anal. Chem.* 1958. V. 30. № 6. P. 1111.
<https://doi.org/10.1021/ac60138a032>

41. Long F.A., Pritchard J.G. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 12. P. 2663.
<https://doi.org/10.1021/ja01593a001>
42. Sakuma K., Fujihara S. // J. Ceram. Process. Res. 2013. V. 14. P. 26. <https://www.applc.keio.ac.jp/~shino-bu/150.pdf>
43. Yapyntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 18. P. 6111.
<https://doi.org/10.1039/c9dt00390h>
44. Chernyshova A.V., Nikolaev A.A., Kolokolov F.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 6. P. 1063.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221060128>
45. Poudret L., Prior T.J., McIntyre L.J. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 24. P. 7447.
<https://doi.org/10.1021/cm802301a>
46. Kirchhoefer R.D. // J. AOAC Int. 1994. V. 77. № 3. P. 587.
<https://doi.org/10.1093/jaoac/77.3.587>
47. Su F., Liu C., Yang Y. et al. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 88. P. 301.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.008>
48. Sun Y., Chu N., Gu Q. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201201048>
49. Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА(III)

© 2023 г. Р. С. Эшмаков^а, *, И. В. Пролубщиков^а, В. П. Зломанов^а

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

*e-mail: rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Рассмотрена зависимость устойчивости модификаций $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ от свойств растворителя, выбранного для перекристаллизации. Малополярные растворители с небольшой величиной диэлектрической проницаемости способствуют усилению межмолекулярных взаимодействий, что приводит к образованию модификации $\beta\text{-Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ при синтезе $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ из растворов в хлороформе. Использование смесей хлороформа с петролевым эфиром позволяет регулировать пересыщение, скорость образования и роста зародышей фаз за счет испарения хлороформа в изотермических условиях. Использование полярных растворителей для перекристаллизации способствует образованию $\gamma\text{-Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического и масс-спектрального анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии определен состав продуктов термического разложения $\beta\text{-Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ в сухой инертной атмосфере. В интервале температур 140–240°C $\beta\text{-Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ плавится с образованием $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. При температурах 500–550°C $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ разлагается до смеси MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и углерода.

Ключевые слова: ацетилацетонат марганца(III), термолиз, разложение, термический анализ, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, масс-спектральный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22600633, **EDN:** GUVRKK

ВВЕДЕНИЕ

Ацетилацетонат марганца(III) $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ($\text{acac}^- = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$) – важный продукт химической промышленности, используемый как одноэлектронный окислитель фенолов [1], катализатор полимеризации алкенов [2] и отвердевания алкидных эмалей [3]. Он применяется также для получения марганец-оксидных катодных материалов литиевых аккумуляторов [4]. Структура получаемого оксида зависит от структуры исходного $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и влияет на характеристики материала, например, на каталитическую активность или электроемкость [5]. Описаны четыре моноклинные и две ромбические структурные модификации $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (табл. 1).

При синтезе модификаций $\text{Mn}(\text{acac})_3$ основную роль играют условия перекристаллизации, а именно температура и природа растворителя. При этом способ получения $\text{Mn}(\text{acac})_3$ – восстановление KMnO_4 ацетилацетоном [10, 11], сопорционирование растворов солей $\text{Mn}(\text{II})$ и KMnO_4 в присутствии ацетилацетона [12, 13], окисление $\text{Mn}(\text{acac})_2$ [14–16], реакция Mn_2O_3 с ацетилацетоном в авто-

клаве [17] – значения не имеет. $\text{Mn}(\text{acac})_3$ растворяется в ацетилацетоне, но не в воде [12]. Конечный продукт образуется при кристаллизации из ацетилацетона по мере его расходования.

При анализе данных о структуре и условиях синтеза модификаций $\text{Mn}(\text{acac})_3$ авторы [8] установили завышение симметрии элементарной ячейки модификации $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ в [6], так как обнаружили слабые сверхструктурные рефлексы, требующие понижения симметрии с удвоением объема ячейки. В работе [6] слабые отражения могли быть пропущены из-за недостаточной чувствительности сканирующей рентгеновской дифракции. Авторы [9] предположили, что в работах [7, 8] пространственная группа кристаллов могла быть определена неверно, так как им не удалось воспроизвести синтез модификации $\gamma\text{-Mn}(\text{acac})_3$ перекристаллизацией из CH_3OH [9], а структуру $\delta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ они предложили отнести к пр. гр. $P2_1/c$, как и $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$. Таким образом, структуры $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ и $\delta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ тождественны и являются лишь разными способами описания одной и той же модификации со статистическим распределением молекул $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с двумя раз-

Таблица 1. Симметрия и размеры элементарных ячеек модификаций $\text{Mn}(\text{acac})_3$, условия их кристаллизации (температура и растворитель)

Название	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град	Растворитель	<i>T</i> , К	Ссылка
β - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (ACACMN02*)	<i>P21/c</i>	14.013(1)	7.600(1)	16.373(1)	99.33(1)	Бензол + этиловый эфир	298	[6]
γ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (ACACMN21)	<i>P21/n</i>	7.786(1)	27.975(4)	8.020(1)	100.34(1)	Метанол Ацетонитрил	298	[7]
ϵ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (ACACMN22)	<i>P21/n</i>	16.117	7.511	27.831	100.03	Циклогексан + + петролейный эфир	180	[8]
δ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (ACACMN23)	<i>P21</i>	19.799	7.618	23.288	99.13	Циклогексан + + петролейный эфир	298	
(ACACMN25)	<i>Pbca</i>	15.0556(3)	13.2378(3)	16.6101(4)	90	Ацетонитрил	298	[9]
(ACACMN32)	<i>Pbca</i>	15.4517(9)	13.4583(9)	16.736(1)	90	Ацетонитрил	100	

* В скобках приведены коды структур ICSD, поскольку не все структуры имеют номенклатурные обозначения.

личающимися по типу искажения координационными полиэдрами [9]. Помимо γ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$, условия получения достоверно не определены и для структуры ACACMN32: обе они получены перекристаллизацией при комнатной температуре из ацетонитрила [7, 9].

Кристаллизация $\text{Mn}(\text{acac})_3$ при 100–180 К и комнатной температуре приводит к образованию разных структур. В [8] при охлаждении до 180 К описан фазовый переход δ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в структуру ϵ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с пр. гр. *P2₁/n* вдвое большего объема, чем у β - $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Аналогичный результат был получен в [9], однако также было выявлено существование ромбической структуры ACACMN25 для кристаллов, полученных из раствора в CH_3CN при 100 К. При схожести параметров ромбические структуры имеют различное строение входящих в состав кристалла молекул. В [9] показано, что координационный полиэдр высокотемпературной ромбической модификации испытывает ромбическое искажение, а низкотемпературной – тетрагональное удлинение (эффект Яна–Теллера).

Таким образом, условия перекристаллизации важны для формирования конечной структуры продукта. Влияние растворителя на структуру $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в полной мере не изучено.

Термолизом $\text{Mn}(\text{acac})_3$ получают оксиды марганца. Из-за отсутствия данных фазового анализа результаты работ [18–22] о составе продуктов термического разложения $\text{Mn}(\text{acac})_3$ требуют уточнения.

Цель настоящей работы – оценка влияния условий перекристаллизации на кристаллическую структуру $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и уточнение особенностей процесса термического разложения β - $\text{Mn}(\text{acac})_3$.

В работе применяли рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопию, термогравиметрический анализ (ТГА) и масс-спектроскопию (МС), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Mn}(\text{acac})_3$ синтезировали из MnSO_4 и KMnO_4 в присутствии аммиачного раствора ацетилацетона по методике [12]. Используемые реактивы имели квалификацию чистоты не ниже, чем “ч. д. а.” Перекристаллизацию проводили из трех типов растворителей: CH_3OH (раствор I), CHCl_3 (раствор II), смесь CHCl_3 с петролейным эфиром (1 : 3 по объему, раствор III). Метанол использовали для уточнения условий получения γ - $\text{Mn}(\text{acac})_3$, приведенных в [7]. Необходимые растворители и ацетилацетон предварительно очищали перегонкой.

Хлороформ хорошо растворяет $\text{Mn}(\text{acac})_3$ [12]. По таким характеристикам, как полярность и диэлектрическая проницаемость, смесь CHCl_3 с петролейным эфиром близка к смеси бензола и петролейного эфира [23], которую использовали для получения β - $\text{Mn}(\text{acac})_3$ [6]. Добавление петролейного эфира к раствору $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в CHCl_3 позволяет регулировать пересыщение, скорость

образования и роста зародышей новых фаз, в том числе и возможных сольватов.

При кристаллизации $\text{Mn}(\text{асас})_3$ из раствора I пересыщение создавали выдерживанием при -20°C в течение 5 сут насыщенного раствора, приготовленного при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отделяли декантацией и сушили на бумажном фильтре. Испарение CH_3OH из раствора при комнатной температуре приводило к образованию вязких плохо кристаллизующихся растворов.

Для перекристаллизации из раствора II готовили при комнатной температуре насыщенный раствор $\text{Mn}(\text{асас})_3$ в хлороформе, затем раствор фильтровали. Для получения раствора III к фильтрату добавляли трехкратный объем петролейного эфира. При охлаждении раствора II выделялись крупные блестящие черные кристаллы сольвата $\text{Mn}(\text{асас})_3$ с хлороформом, которые после просушивания (более суток) на воздухе разлагались, что проявлялось в виде помутнения поверхности и превращения кристаллов в порошок [24].

При перекристаллизации из раствора III пересыщение создавалось за счет испарения растворителя, причем CHCl_3 испарялся раньше петролейного эфира. Поэтому выпавшие кристаллы находились под слоем почти бесцветного раствора. Время кристаллизации составляло от одного до нескольких дней.

Порошковые рентгенограммы получали при комнатной температуре с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 со сцинтилляционным детектором при угловом шаге 0.02° . Параметры элементарной ячейки определяли для монокристаллов $\text{Mn}(\text{асас})_3$, выбранных из растворов I и III. Эксперимент выполняли при 22°C с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$) на дифрактометре STADI VARI с координатным детектором PILATUS 100 K.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Frontier FT-IR при максимальном разрешении прибора. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения Perkin Elmer Spectrum 10, Origin и данных работ [25–28].

ТГА, ДСК и МС проводили с использованием термовесов Netzsch STA 409 PC и масс-спектрометра Netzsch QMS 403C при нагревании вещества ($5^\circ\text{C}/\text{мин}$) в корундовом тигле в токе аргона (30 мл/мин). Для уточнения состава продуктов термоллиза осуществляли отжиг $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ в токе аргона в течение 20 мин при 140, 165, 215, 240, 300, 400 и 500°C . Температуры выбраны согласно результатам ДСК. Отожженные образцы охлаждали до комнатной температуры в токе аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка влияния условий перекристаллизации (типа растворителя и скорости кристаллизации) на структуру $\text{Mn}(\text{асас})_3$. По данным РФА (рис. 1), эксперименты по выращиванию кристаллов $\text{Mn}(\text{асас})_3$ из раствора I приводят к образованию как $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ (рис. 1, кривая 4), так и $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$ (кривая 3), а также смеси кристаллов этих двух модификаций (кривая 2). Проявляется текстурирование для рентгенограммы 4, на которой присутствуют отражения 201 и 11–2, соответствующие $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ и не проявляющиеся на расчетной рентгенограмме (рис. 1). При анализе монокристалла (рис. 1, кривая 3), полученного из раствора I, зарегистрировано 947 рефлексов, из которых 890 индицируются в ячейке с пр. гр. $P2_1/n$ с параметрами $a = 7.771(1) \text{ \AA}$, $b = 27.933(4) \text{ \AA}$, $c = 8.010(1) \text{ \AA}$, $\beta = 100.32(1)^\circ$, $V = 1710.8(4) \text{ \AA}^3$, что соответствует $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$.

По-видимому, при кристаллизации из раствора в метаноле процессы образования и роста фаз $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$ и $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ являются конкурирующими. Структура продукта кристаллизации определяется энтальпией межмолекулярных взаимодействий и температурным фактором, связанным с энтропией взаимодействия. Использование полярных растворителей, характеризующихся высокими величинами полярности и диэлектрической проницаемости, способствует образованию $\gamma\text{-Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ [7].

Рентгенограмма порошка кристаллов, полученных из раствора II и просушенных более суток на воздухе (блестящие кристаллы сольвата $\text{Mn}(\text{асас})_3$ с хлороформом при этом превратились в матовую массу), соответствует структуре $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ (рис. 1, кривая 1). Она является одним из вариантов описания структуры $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$, в которой присутствуют два типа статистически расположенных молекул, различающихся положением одного из лигандов. Таким образом, кристаллизация из раствора II приводит сначала к образованию сольвата $\text{Mn}(\text{асас})_3$ с хлороформом, который при высушивании разлагается с получением $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ [24].

Вид рентгенограмм образцов $\text{Mn}(\text{асас})_3$, полученных из раствора III, заметно искажен из-за эффекта текстурирования, поэтому кристаллы, полученные из раствора $\text{Mn}(\text{асас})_3$ в смеси хлороформа с петролейным эфиром (раствор III), исследовали методом дифракции на монокристалле. При этом зарегистрировано 1136 рефлексов, из которых 1036 индицируются в ячейке с пр. гр. $P2_1$ с параметрами $a = 19.77(1) \text{ \AA}$, $b = 7.600(2) \text{ \AA}$, $c = 23.24(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.13(4)^\circ$, $V = 3447(3) \text{ \AA}^3$, что соответствует ячейке $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$. В $P2_1/c$ -ячейке $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ индицируются только 949 рефлексов

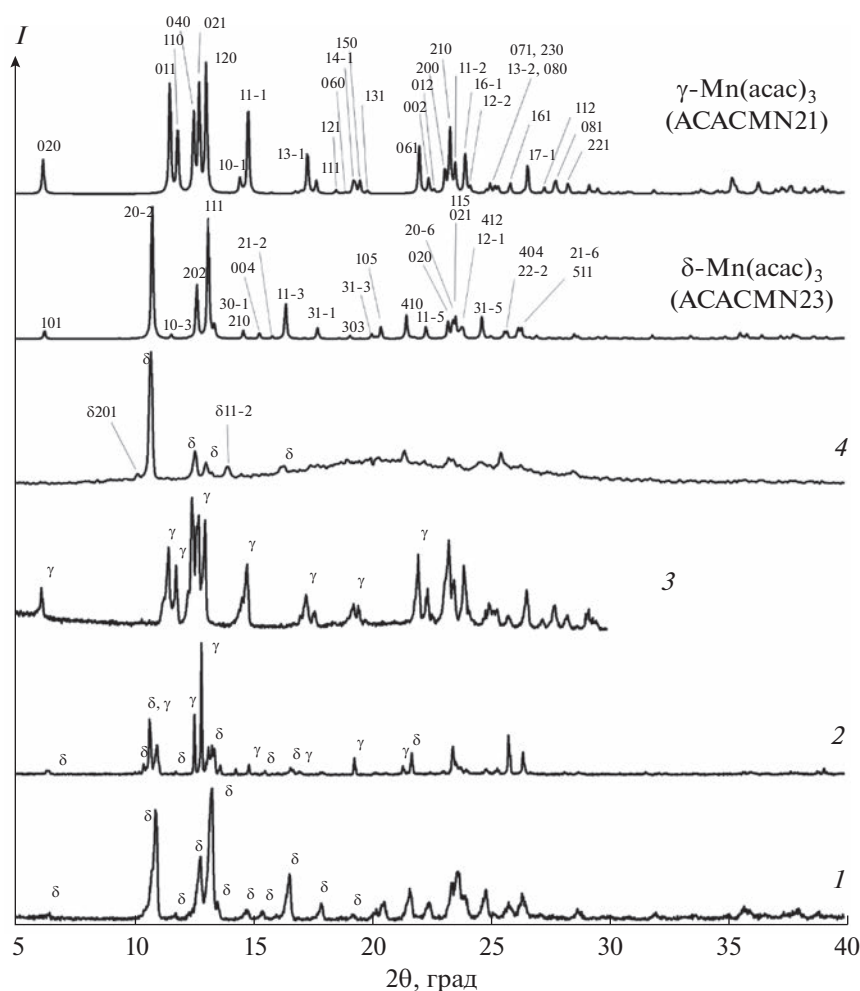


Рис. 1. Рентгенограммы порошков кристаллов $\text{Mn}(\text{acac})_3$, полученных из раствора в CHCl_3 (1) и CH_3OH (2–4); расчетные рентгенограммы $\delta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ (ACACMN23) и $\gamma\text{-Mn}(\text{acac})_3$ (ACACMN21). При $2\theta > 20^\circ$ из-за уширения и перекрывания рефлексов сравнение рентгенограмм неинформативно.

из 1136, причем за удвоение объема отвечает 121 рефлекс. С учетом приведенных выше замечаний по поводу тождественности структур $\delta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ и $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ можно полагать, что перекристаллизация из раствора III приводит к образованию структуры $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$.

Таким образом, $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ удобно получать из раствора III путем испарения растворителя — хлороформа — в изотермических условиях, а получение $\gamma\text{-Mn}(\text{acac})_3$ возможно охлаждением до -20°C насыщенного при комнатной температуре раствора $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в метаноле. Полученные данные согласуются с результатами работы [9].

Уточнение особенностей термического разложения $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$. Состав продуктов термического разложения $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ в инертной атмосфере исследовали при помощи ТГА, МС и ДСК.

На кривых ТГА и ДСК (рис. 2) при температурах 175 и 250°C наблюдается по два последова-

тельных эффекта. Первый связан с плавлением и разложением исходного вещества, второй — с кристаллизацией продуктов разложения [18, 19, 29]. При 375°C замечен еще один эффект, отвечающий, возможно, протеканию реакции между твердыми продуктами разложения $\text{Mn}(\text{acac})_2$. При конечной температуре эксперимента с учетом потери образцом 60% массы окончательного разложения до Mn_2O_3 не происходит: в этом случае потеря массы составила бы 77.6%.

Масс-спектры фиксировали синхронно с ТГА. Результаты представлены на рис. 3. Экстремумы ионных токов наблюдались при температурах, соответствующих, по данным ТГА, эффектам плавления. $\text{Mn}(\text{acac})_3$ при разложении в инертной атмосфере сначала отщепляет один лиганд, превращаясь в $[\text{Mn}(\text{acac})_2]_3$. При этом в масс-спектре наблюдается ацетилацетонат-ион, который разрушается ионизирующим пучком на несколько

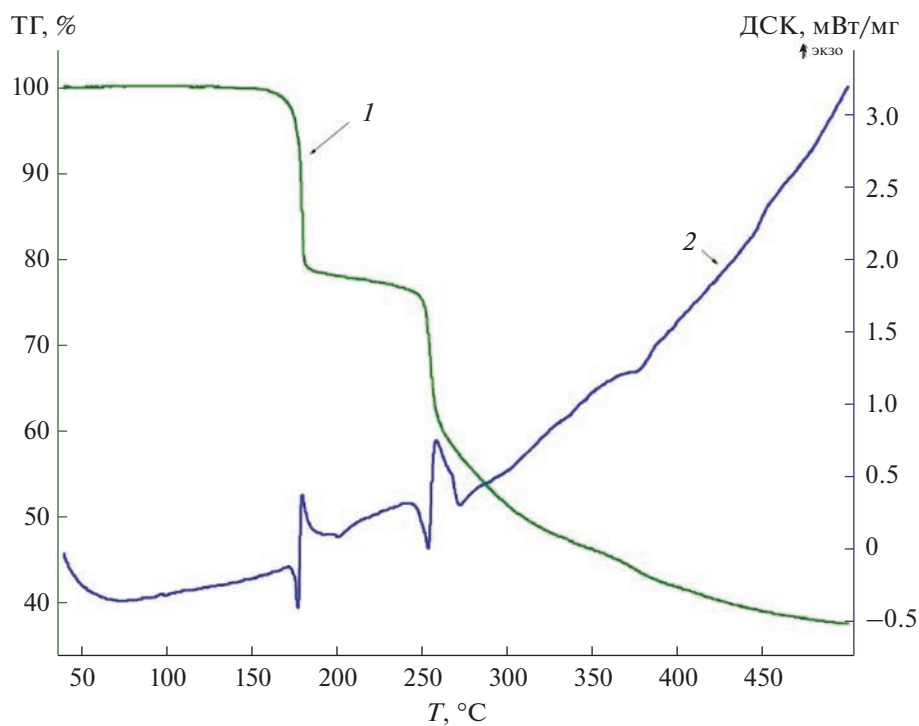


Рис. 2. Кривые ТГА (1) и ДСК (2) кристаллов β -Mn(asac)₃, полученных из хлороформа и хранившихся 2 сут.

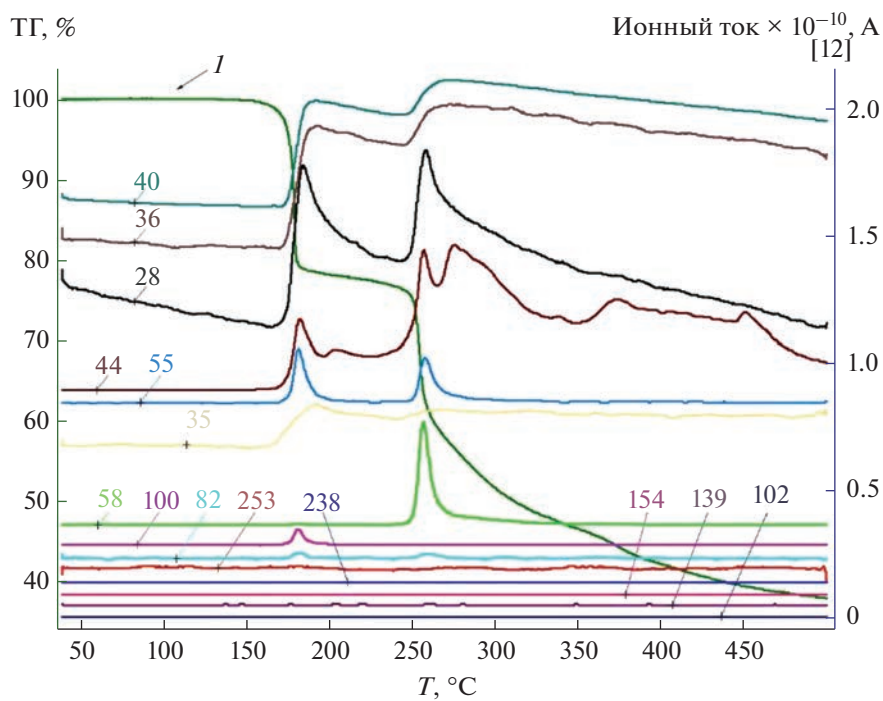


Рис. 3. Масс-спектр и кривая ТГА (1) для β -Mn(asac)₃. Ионные токи соответствуют указанным массовым числам ионов.

Таблица 2. Соотнесение массовых чисел и структурных фрагментов

Массовое число	Формула	Комментарий
154	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)^+$	—
139	$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)^+$	—
102	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3^+$	Уксусный ангидрид
100	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$	Ацетилацетонат-ион
82	CCl_2^+	Дихлоркарбен (фрагмент CHCl_3)
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$	Ацетон
55	Mn^+	—
44	CO_2^+	—
40	C_3H_4^+	Пропин
36	HCl^+	Следы хлороформа
35	Cl^+	Следы хлороформа
18	H_2O^+	—

фрагментов: C_3H_4^+ , CO^+ , CO_2^+ (табл. 2). При дальнейшем нагревании оставшиеся лиганды отщепляются и разлагаются электронным пучком на $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$, C_3H_4^+ , CO^+ и CO_2^+ . Ионы Mn^+ образуются при разрушении ионизирующим пучком молекул $\text{Mn}(\text{acac})_2$. Появление ионов CO_2^+ на завершающих стадиях термолитического разложения может свидетельствовать о восстановлении оксидов марганца углеродсодержащим твердым остатком. Отмеченные факты соответствуют данным [29, 30].

В масс-спектрах обнаруживаются хлорсодержащие фрагменты: CCl_2^+ , HCl^+ , Cl^+ , что указывает на присутствие хлороформа в исследуемых образцах.

Для уточнения данных о составе продуктов термического разложения проводили отжиг $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ в токе осушенного аргона. Температурный режим отжига был выбран с использованием данных ТГ и ДСК.

В процессе нагревания до 215°C исследуемый образец приобретал светлую окраску, что свидетельствовало об образовании $\text{Mn}(\text{acac})_2$. Затем образец снова чернел вследствие образования оксидов марганца. При плавлении происходило

Таблица 3. Соответствие частот наблюдаемых полос поглощения колебаниям связей в ацетилацетонате марганца(III) [26–28]

Наблюдаемое волновое число, cm^{-1}	Колебания связей в ацетилацетонате марганца(III)
2997	Валентные и деформационные колебания связи C—H в метильной группе
1596	Валентные растягивающие колебания связей C=O в хелатном кольце
1512	Валентные растягивающие колебания связей C=C в хелатном кольце
1393	Валентные и деформационные колебания связи C—H в метильной группе CH_3
1360	Валентные и деформационные колебания связи C—H в метильной группе CH_3
1258	Составная полоса из валентных колебаний связей C=C в кольце и C— CH_3
1192	Плоскостные деформационные колебания связей C=CH
1016	Крутильные колебания группы CH_3 относительно углерода хелатного цикла
924	Валентные деформационные колебания связи C— CH_3
800	Внеплоскостные колебания связей C=C—H
769	Внеплоскостные колебания связей C=C—H
670	Составная полоса, соответствующая колебаниям связей Mn—O, C— CH_3 и O=C— CH_3
543	Составная полоса, соответствующая валентным колебаниям связей Mn—O, Mn—O=C, $\text{CH}_3\text{—C=O}$
449	Составная полоса, соответствующая валентным колебаниям связей Mn—O, C=C, C— CH_3
408	Составная полоса, соответствующая валентным колебаниям связей $\text{CH}_3\text{—C=C}$, Mn—O=C, O=C— CH_3

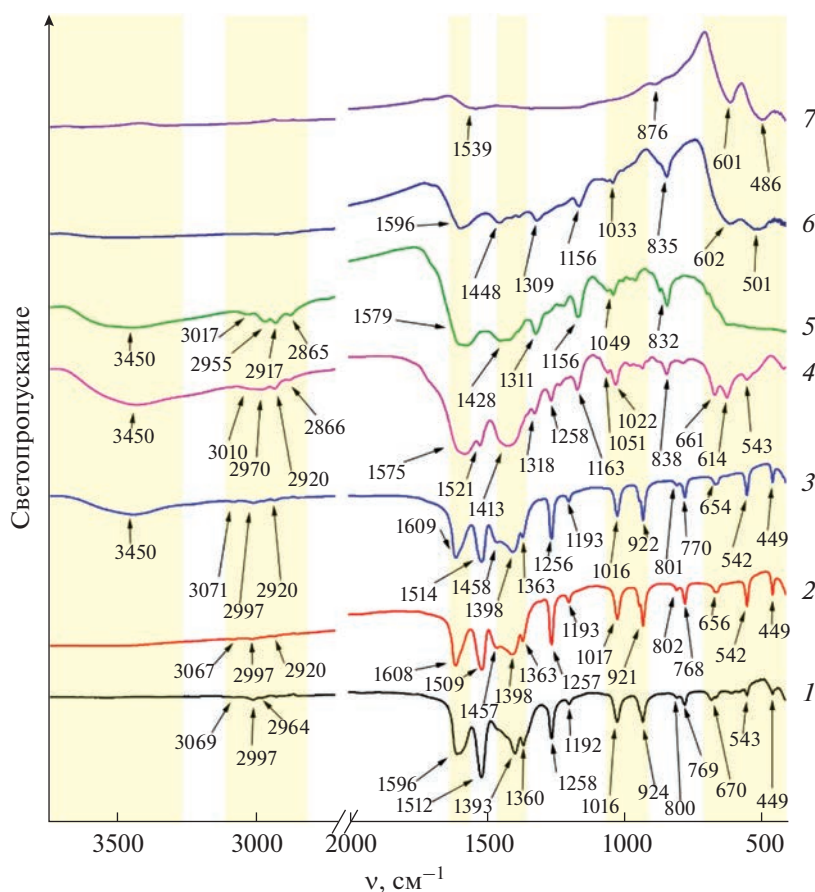


Рис. 4. ИК-спектры продуктов разложения β -Mn(асас)₃ при последовательном нагревании в инертной атмосфере. Интенсивности спектров нормализованы. Спектры при 140 (1), 165 (2), 215 (3), 240 (4), 300 (5), 400 (6), 500 °C (7).

разложение образцов, поэтому отоженное вещество представляло собой застывшую блестящую пористую хрупкую массу серо-черного цвета. Состав продуктов отжига исследовали при помощи ИК-спектроскопии (рис. 4) и рентгенофазового анализа (рис. 5). При РФА использовали рентгенограммы из литературы: Mn_3O_4 [31], Mn_2O_3 [32], MnO [33] и C [34]. Отнесение полос, наблюдаемых в ИК-спектрах, выполнено в табл. 3. При температуре 140 °C фазовый состав вещества, по данным ИК-спектроскопии и РФА, соответствует β -Mn(асас)₃, что согласуется с результатами термогравиметрического анализа (рис. 1, 2).

При температуре 165 °C вещество, по данным РФА, представляет собой смесь Mn(асас)_2 и Mn(асас)_3 . ИК-спектр остается практически неизменным, поскольку в Mn(асас)_2 по-прежнему сохраняется хелатный цикл.

Согласно РФА, при температуре 215 °C основным кристаллическим компонентом вещества является $[\text{Mn(асас)}_2]_3$ [35]. В ИК-спектре вещества появляется широкая полоса поглощения при

3450 cm^{-1} , отвечающая колебаниям O—H, которая свидетельствует об образовании воды или гидроксопроизводных в ходе реакции. Меняется соотношение интенсивностей полос колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ (1596 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ (1512 cm^{-1}). Возрастает интенсивность полосы при 543 cm^{-1} , которую можно отнести к колебанию металлоциклического фрагмента (табл. 3). Новые полосы, соответствующие колебаниям Mn—O, не обнаружены, следовательно, на этой стадии не происходит образования новых связей Mn—OH или Mn—O. Это свидетельствует о разрушении в ходе термолитизации одного из ацетилацетонатных лигандов и восстановления Mn(III) до Mn(II) с образованием безводного тримерного $[\text{Mn(асас)}_2]_3$ при данной температуре. Согласно данным масс-спектрометрии (рис. 3), среди продуктов разложения отщепляющегося лиганда присутствуют CO , CO_2 , C_3H_4 и H_2O . Данные об образовании $[\text{Mn(асас)}_2]$ на этой стадии согласуются с результатами [18, 19, 35].

При температуре 240 °C, согласно РФА, вещество аморфизировано и наблюдаются слабые отражения, отвечающие Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . В ИК-спектре присутствует множество колебаний в об-

Таблица 4. Состав твердой и газовой фазы при термолизе β -Mn(acac)₃ в атмосфере сухого аргона. Процессы на разных стадиях распада

T, °C	Состав твердой фазы (ИК, РФА)	Состав пара (МС)	Происходящие процессы
140	β -Mn(acac) ₃	—	—
165	β -Mn(acac) ₃ , [Mn(acac) ₂] ₃	CO, CO ₂ , C ₃ H ₄ , H ₂ O	Плавнение Mn(acac) ₃ . Разрушение связей Mn—O с одним из лигандов и его деструкция. Образование безводного тримерного [Mn(acac) ₂] ₃
215	[Mn(acac) ₂] ₃	CO, CO ₂ , C ₃ H ₄ , H ₂ O	»
240	Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , предположительно: (RCOO) _x Mn, MnO(OH) _x	CO, CO ₂ , C ₃ H ₄ , H ₂ O, (CH ₃) ₂ CO	Разрыв связей C—O, разрушение скелета асac [−] . Образование оксо- и гидроксопроизводных Mn
300	—	H ₂ O, CO, CO ₂	Дегидратация оксидов марганца, окисление и термолиз органических примесей: разрыв связей C—C, C—H
400	—	CO, CO ₂	Восстановление и кристаллизация оксидов марганца
500	MnO, Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , C	CO, CO ₂	»

тенсивность полос при 770, 800, 924 и 1016 см^{−1}, относящихся к колебаниям связей C=C—C, C—CH₂—H, C—CH₃ ацетилацетонатного лиганда. Появляется новая полоса при 838 см^{−1}, которая, возможно, принадлежит оксалату марганца [37]. Уменьшается интенсивность полос при 449 и 543 см^{−1}, соответствующих колебаниям атома марганца с хелатным циклом. Обнаруживаются новые колебания при 614 и 661 см^{−1}, относящиеся к Mn₃O₄ и Mn₂O₃ соответственно [38, 39]. Указанные факты свидетельствуют о разрушении исходного ацетилацетонатного лиганда. По данным масс-спектрометрии, деструкция ацетилацетонат-иона приводит к образованию C₃H₄⁺, CO₂⁺, CO⁺, H₂O⁺ и (CH₃)₂CO⁺.

С повышением температуры до 300°C интенсивность полос колебаний связей O—H и Mn—OH уменьшается. Усиливается полоса при 832 см^{−1}, а полосы колебаний связей Mn—O сливаются в широкую зону при 400—600 см^{−1}. В масс-спектре обнаруживаются углекислый газ и вода. Таким образом, при данной температуре происходит дегидратация гидроксопроизводных марганца и образование из Mn₂O₃ и Mn₃O₄ других оксидов марганца, возможно, за счет восстановления органическими остатками.

При температуре 400°C практически исчезают полосы, соответствующие фрагментам со связями C—H и O—H. Сохраняется полоса колебаний C=O. Из зоны колебаний Mn—O выделяются полосы при 602 и 501 см^{−1}.

При 500°C среди продуктов в реакционной смеси обнаруживаются MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ и, возможно, углерод. ИК-спектр демонстрирует отсутствие колебаний, которые могут быть отнесены к органическим фрагментам. Присутствуют полосы поглощения при 601 и 486 см^{−1}, соответствующие колебаниям Mn—O в оксидах марганца [40].

Кратко информация о протекающих в ходе термолиза в инертной атмосфере процессах приведена в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура ацетилацетоната марганца(III) зависит от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Модификация β -Mn(acac)₃, описанная в литературе как ACACMN02 и ACACMN23 (табл. 1), образуется при кристаллизации путем испарения раствора в хлороформе или хлороформе с петролевым эфиром при комнатной температуре, а также часто из растворов в метаноле в качестве второй

фазы. Выбор сильнополярного растворителя (метанола) и понижение температуры до -20°C делают возможным получение $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$, отличающегося от $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ молекулярной структурой.

Термолиз $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ в сухой инертной атмосфере протекает в три стадии. На первой стадии ($140\text{--}240^{\circ}\text{C}$) происходит плавление и разложение $\text{Mn}(\text{асас})_3$ с образованием безводного $\text{Mn}(\text{асас})_2$. Вторая стадия протекает в диапазоне температур $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$: ацетилацетонат марганца(II) разлагается до смеси Mn_3O_4 и Mn_2O_3 . При дальнейшем отжиге при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ образуется смесь MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и углерода (третья стадия).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д. х. н. проф. А.В. Яценко за проведение рентгенодифракционного анализа монокристаллов, к. х. н. доц. Т.Б. Шаталовой за выполнение процедуры ТГ, МС-анализа и ДСК.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов при подготовке данной статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snider B.B. // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. John Wiley & Sons Ltd, 2001. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rm022>
2. Ban H.T., Kase T., Murata M. // J. Polym. Sci. A1. 2001. V. 39. № 21. P. 3733. <https://doi.org/10.1002/pola.10021>
3. Gorkum R., Bouwman E., Reedijk J. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 8. P. 2456. <https://doi.org/10.1021/ic0354217>
4. Sleightholme A.E.S., Shinkle A.A., Liu Q. et al. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 13. P. 5742. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.020>
5. Park Y.J., Kim J.G., Kim M.K. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 130. № 3. P. 203. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)-00551-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)-00551-8)
6. Fackler J.P., Avdeef A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1864. <https://doi.org/10.1021/ic50138a016>
7. Stults B.R., Marianelli R.S., Day V.W. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 7. P. 1853. <https://doi.org/10.1021/ic50197a028>
8. Geremia S., Demitri N. // J. Chem. Educ. 2005. V. 82. № 3. P. 460. <https://doi.org/10.1021/ed082p460>
9. Arslan E., Lalancette R.A., Bernal I. // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 1. P. 201. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0864-0>
10. Bhattacharjee M.N., Chaudhuri M.K., Khathing D.T. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982. № 3. P. 669. <https://doi.org/10.1039/DT9820000669>
11. Kunstle G. Patent FRG. №2420775 A1. 1974
12. Charles R.G., Bryant B.E. // Inorg. Synth. 1963. P. 183. <https://doi.org/10.1002/9780470132388.ch49>
13. Cartledge G.H. Patent USA № 2556316. 1951.
14. Linke W., Zirker G. Pat FRG № 1039056B. 1957.
15. Gach F. // C.R. Acad. Sci. Ser. II: Chim. 1900. P. 98.
16. Грачев В.И., Носков С.В., Филатов И.Ю. Пат. РФ № 2277529C1 // Бюлл. 16 от 10.06.2006.
17. Matthews J.C., Wood L.L. Pat. USA № 474464. 1969.
18. Siddiqi M.A., Siddiqui R.A., Atakan B. // Surf Coat. Tech. 2007. V. 201. № 22. P. 9055. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.036>
19. McNeill I.C., Liggat J.J. // Polym. Degrad. Stabil. 1992. V. 37. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(92\)90088-M](https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90088-M)
20. Babich I.V., Davydenko L.A., Sharanda L.F. et al. // Thermochim. Acta. 2007. V. 456. № 2. P. 145. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.02.010>
21. Reichert C., Bancroft G.M., Westmore J.B. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 9. P. 1362. <https://doi.org/10.1139/v70-225>
22. Macdonald C.G., Shannon J.S. // Aust. J. Chem. 1966. V. 19. № 9. P. 1545. <https://doi.org/10.1071/CH9661545>
23. Новый справочник химика и технолога / Под ред. Москвина А.В. СПб., 2006. 456 с.
24. Zlomanov V.P., Eshmakov R.S., Prolubshchikov I.V. // Condensed Matter and Interphases. 2022. V. 24. № 1. P. 29. [Зломанов В.П., Эшмаков Р.С., Пролубищиков И.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 29.] <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/000>
25. Тарасевич Б.Н. // ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 55 с.
26. Diaz-Acosta I., Baker J., Hinton J.F. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2003. V. 59. № 2. P. 363. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00166-X)
27. Lawson K.E. // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 3. P. 248. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(61\)80071-4](https://doi.org/10.1016/0371-1951(61)80071-4)
28. Pinchas S., Silver B.L., Laulicht I. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1506. <https://doi.org/10.1063/1.1840881>
29. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Севастьянов В.Г. и др. // Высокоочищенные вещества. 1987. Т. 3. С. 112.
30. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. // J. Phys. IV. France. 2001. V. 11. P. 995.

31. Jarosch D. // Miner. Petrol. 1987. V. 37. № 1. P. 15.
<https://doi.org/10.1007/BF01163155>
32. Hase W. // Phys. Status Solidi B. 1963. V. 3. № 12.
P. K446. <https://doi.org/10.1002/pssb.19630031225>
33. Jay A.H., Andrews K.W. // J. Iron Steel I. 1945. V. 152.
№ 2. P. 15.
34. Hassel O., Mark H. // Z. Phys. 1924. V. 25. № 1. P. 317.
35. Shibata S., Onuma S., Inoue H. // Inorg. Chem. 1985.
V. 24. № 11. P. 1723.
<https://doi.org/10.1021/ic00205a028>
36. Tran M. van, Ha A.T., Le P.M.L. // J. Nanomater. 2015.
V. 16. № 1.
<https://doi.org/10.1155/2015/609273>
37. Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. et al. // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2011.
38. Wu Z., Yu K., Huang Y. et al. // Chem. Cent. J. 2007.
V. 1. № 1. P. 8.
<https://doi.org/10.1186/1752-153X-1-8>
39. Sharrouf M., Awad R., Roumié M. et al. // Mater. Sci. Appl. 2015. V. 6. № 10. P. 850.
40. Zheng M., Zhang H., Gong X. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 166.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-16>

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ БОРОФЕН, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ НАТРИЕМ: СТРУКТУРА, УСТОЙЧИВОСТЬ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Д. В. Стегленко^a, *, Т. Н. Грибанова^a, Р. М. Миняев^a, В. И. Минкин^a

^aЮжный федеральный университет, Институт физической и органической химии,
пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: dvsteglenko@srfedu.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

При помощи расчетов DFT исследована кристаллическая форма гексагонального борофена, допированного натрием (B_2Na_2). Расчеты предсказывают динамическую устойчивость B_2Na_2 , структура которого представляет собой плоский сотовый борный лист, заключенный между двумя слоями натрия. Согласно оценкам электронных и механических свойств, B_2Na_2 является сравнительно мягким материалом с металлическими характеристиками. Оценка термостабильности методом молекулярной динамики указывает на достаточную стабильность прогнозируемого материала, что позволяет наблюдать его экспериментально при температурах ниже 200 К.

Ключевые слова: двумерные материалы, DFT-расчеты, зонная структура, механические свойства, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044457X22600839, EDN: GVCTTK

ВВЕДЕНИЕ

Графен является одной из аллотропных модификаций углерода и характеризуется плоской двумерной структурой (1), состоящей из углеродных шестиугольников. Атомы углерода в графене находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии и имеют электроны на p_z -орбиталях, перпендикулярных плоскости системы, что обеспечивает реализацию π -связывания, стабилизирующего графеновые листы. Получение графена [1], а затем силицена [2, 3] положило начало активным теоретическим и экспериментальным исследованиям аналогичных производных бора.

Однако бор, в отличие от углерода, не имеет электронов для π -связывания, и планарная сотовая графеноподобная структура бора (*hex-B* или гексагональный борофен) нестабильна. Согласно расчетам, борный аналог графена имеет неплоскую гофрированную структуру (2), состоящую из борных треугольников (рис. 1) и характеризующуюся металлическими свойствами [4–6]. Поэтому проблема стабилизации плоской сотовой структуры бора, идентичной структуре графена, стала интригующей задачей для теоретиков и экспериментаторов.

Один из предложенных подходов к стабилизации плоского борного листа включает стратегию, основанную на использовании атомов металла в

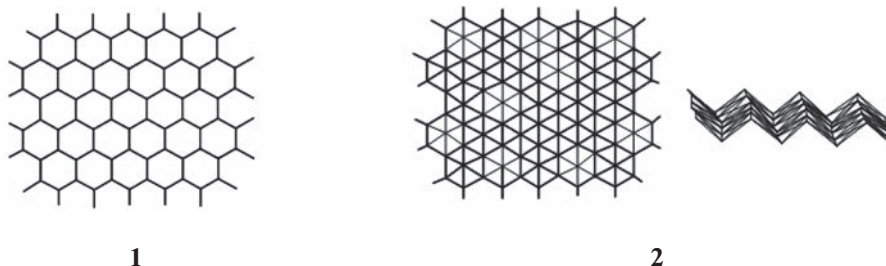


Рис. 1. Пространственные структуры графена (1) и борофена (2).

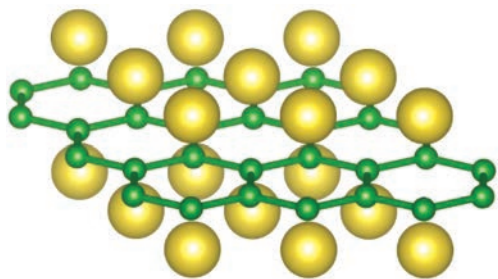


Рис. 2. Строение двумерного материала натрий-допированного борофена (B_2Na_2). Атомы бора, формирующие сотовую структуру, изображены зеленым цветом, атомы натрия, находящиеся в апиальном положении, — золотистым цветом.

качестве доноров электронной плотности, компенсирующих электронный дефицит. Как показали теоретические исследования [7–10], борофен может быть получен на поверхности металла, при этом структура борофена определяется природой металла. Образование гексагональной сотовой структуры борофена возможно при адсорбции на активных металлах (Mg, Al) с сильным переносом заряда от металла к кластеру бора [7], тогда как относительно компенсированные смешанные треугольно-гексагональные полиморфные формы борофена образуются на менее активных подложках (Cu, Ag, Au) [8–10].

Теоретические исследования получили экспериментальное подтверждение: различные треугольно-гексагональные модификации борофена были получены на поверхности серебра [11, 12], а также на поверхностях Cu [13, 14] и Au [15], а графеноподобный сотовый борофен был получен [16] на подложке из Al(111). Основным фактором, обеспечивающим формирование борной сотовой структуры, является большой перенос заряда и сильное взаимодействие бор–металл [7, 17–19].

Борофен, допированный атомами щелочных и щелочноземельных металлов, характеризуется уникальными механическими, термическими, электронными, оптическими и сверхпроводящими свойствами [20–26] и может найти различное применение, включая материалы для металл-ионных аккумуляторов [27–29], накопителей водорода [30, 31], сенсоров и катализаторов [32]. Ввиду того, что свойства борофена в значительной степени определяются природой металла, исследование металлопроизводных борофена и их различных модификаций представляет значительный интерес для прогнозирования новых материалов с уникальными характеристиками. Так, согласно теоретическим исследованиям, гексагональный борофен, стабилизированный хромом, обладая высокой динамической, термодинамической и термической стабильностью, демонстрирует характеристики дираковского полуметалла и

является перспективным 2D-материалом для использования в спинтронике [33].

Теоретическое изучение адсорбции щелочных, щелочноземельных и ряда переходных (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au) металлов на поверхности *hex*-B показало, что плоская гексагональная форма стабилизируется только в случае бериллия, что обусловлено полной компенсацией электронного дефицита и эффективным заполнением пустот сотовой структуры [34].

Можно предположить, что стабилизация гексагонального борофена посредством щелочных металлов будет обеспечена в условиях двустороннего допирования, приводящего к формированию структуры со стехиометрическим соотношением 1 : 1 (B : Na), изоэлектронной графену. Как показали наши предыдущие исследования борных фуллеренов в условиях окружения щелочными металлами [35–37], эффективность стабилизации определяется как электронными (компенсация электронного дефицита борной системы), так и стерическими (формирование внешнего металлического каркаса) факторами. В ряду щелочных металлов наиболее оптимальным кандидатом для стабилизации гексагонального борофена является натрий, характеризующийся как выраженной электронодонорной способностью, позволяющей компенсировать электронный дефицит бора, так и подходящим для расположения над шестичленными циклами размером атома. В настоящей работе изучена новая модификация натрий-допированного гексагонального борофена с двусторонним расположением натрия относительно борной плоскости (рис. 2). Нами представлены результаты DFT-расчетов структуры, стабильности и электронных свойств этой системы, полученные в приближении идеального двумерного кристалла.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты в приближении двумерного бесконечного кристалла были выполнены с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [38–41] при помощи функционала PBEsol [42] и псевдопотенциалов PAW (версия GW) [43, 44]. Во всех расчетах энергия плоских волн составляла 750 эВ, порог минимизации волновой функции — 1×10^{-8} эВ, а точные градиенты на атомах были $< 1 \times 10^{-4}$ эВ Å⁻¹. Дискретизацию зоны Бриллюэна проводили по методу Монкхорста–Пэка [45] с автоматически генерируемой сеткой плотностью $19 \times 19 \times 1$. Фононный спектр рассчитывали с использованием программы Phonopy [46] на суперъячейке размером $5 \times 5 \times 1$. При расчетах зонной структуры сетка, использованная в дискретизации зоны Бриллюэна, была увеличена до $31 \times 31 \times 1$. Для исклю-

чения влияния соседних слоев друг на друга было установлено межслоевое расстояние 16 Å. Для оценки термической стабильности монослоя B_2Na_2 были проведены расчеты методом молекулярной динамики (МД) в приближении канонического (NVT) ансамбля при температуре 100 и 200 К. Для этого использовали суперъячейку размером $5 \times 5 \times 1$, а дискретизация зоны Бриллюэна была установлена как $1 \times 1 \times 1$. Кроме того, было выполнено дополнительное моделирование для подтверждения стабильности двумерного B_2Na_2 при 100 К для суперъячейки размером $4 \times 4 \times 1$ при дискретизации $3 \times 3 \times 1$. Во всех расчетах методом молекулярной динамики энергия плоских волн была установлена равной 400 эВ. Температурный контроль осуществляли с помощью модели термостата Nosé [47]. Для визуализации исследуемых систем использовали программы Vesta [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам расчетов, оптимизированная кристаллическая структура имеет гексагональную сингонию и относится к пр. гр. $P6/mmm$ (191). В табл. 1 приведены длины соответствующих векторов решетки Браве, координаты атомов в элементарной ячейке и позиции Вайкоффа для атомов бора и натрия.

На рис. 3 показана пространственная структура двумерной поверхности борофена, допированного атомами Na ($2D\ B_2Na_2$).

Базис решетки Браве составляют два атома бора и два атома натрия со стехиометрическим соотношением 1 : 1 (B : Na). Атомы бора формируют идеальную плоскую сотовую решетку, находящуюся между двумя слоями натрия, в которых атомы натрия расположены апиально с двух сторон относительно центров борных шестиугольников. Рассчитанное расстояние B–Na составляет 2.662 Å, а длина связи B–B между атомами сотовой решетки – 1.806 Å. Расстояния B–B несколько

Таблица 1. Рассчитанные параметры решетки Браве, координаты атомов и позиции Вайкоффа для двумерного гексагонального B_2Na_2

Вектора трансляции				
$\bar{a} = 3.1284244$		$\bar{c} = 16.00000000$		
атом	позиции Вайкоффа	координаты атомов		
		x	y	z
Na	2e	0.00000	0.00000	0.62224
B	2d	0.33333	0.66666	0.50000

удлиненны относительно параметров одинарной связи B–B (1.75 Å [49]), превышая сумму ковалентных радиусов атомов бора (1.70 Å) на 0.106 Å. То же самое наблюдается для расстояния B–Na, которое превышает сумму ковалентных радиусов (2.40 Å) на 0.262 Å. При этом расстояния между соседними атомами натрия (3.128 Å) близки к сумме ковалентных радиусов (3.100 Å).

В табл. 2 представлены величины энергии адсорбции атомов натрия на борной поверхности и степень переноса заряда, рассчитанные по методике, использованной в работе [34].

$$E_{ads} = -(E_{B_2Na_2} - (E_{B_2} + 2E_{Na})).$$

Как видно из этих данных, рассмотренное в нашем случае двухстороннее допирование значительно повышает энергию адсорбции по сравнению с односторонним вариантом [34], при этом связывание атомов Na с борной поверхностью усиливается, что отражается в сокращении высоты адсорбции h . В то же время степень переноса заряда с атомов Na на атомы B уменьшается, что обусловлено большей насыщенностью атомами металла двумерной системы B_2Na_2 по сравнению с вариантом [34].

Как уже упоминалось выше, гексагональный борофен (*hex*-B) в свободном состоянии является

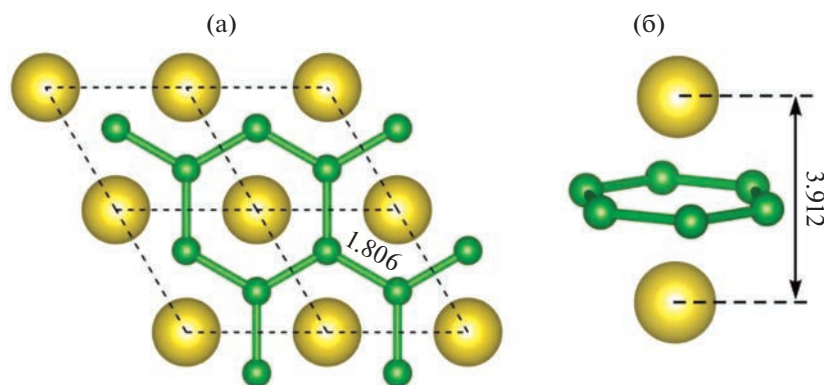


Рис. 3. Фрагмент $2D\ B_2Na_2$: а – вид сверху, б – вид сбоку. Атомы бора и натрия показаны зеленым и золотистым цветом соответственно.

Таблица 2. Рассчитанные энергии адсорбции атомов Na, приходящиеся на элементарную ячейку, на поверхности *hex*-B $E_{\text{адс}}$ (эВ), высота атома над поверхностью h (Å) и перенос заряда Δ (ē) с атома Na на поверхность *hex*-B

Атом	$E_{\text{адс}}$, эВ	h , Å	Δ , ē
Na	3.636	1.956	0.60
Na*	1.49	2.13	0.99

* Одностороннее допирование натрием плоского *hex*-борофена [34].

неустойчивым. Неустойчивость обусловлена тем, что σ -уровни, отвечающие связям, расположенным в плоскости сотовой структуры, и π -уровни, которые должны формировать связи вне борной плоскости, частично заполнены. В результате в фононном спектре *hex*-B присутствуют дисперсионные кривые, находящиеся в мнимой области спектра (рис. 4а). Для оценки динамической устойчивости B_2Na_2 нами был также рассчитан его фононный спектр (рис. 4б).

Как показали результаты расчетов, в фононном спектре B_2Na_2 отсутствуют дисперсионные кривые, лежащие в мнимой области во всей зоне Бриллюэна (рис. 4б). Таким образом, можно утверждать, что предсказанная структура динамически устойчива. График показывает отсутствие энергетической щели между акустической и оптической дисперсионными кривыми. Две нижние оптические ветви фононного спектра (LO) двукратно вырождены (E_{1g}) в точке Г, а колебание, отвечающее этим ветвям, представляет собой продольное смещение атомов натрия в своей плоскости относительно центра борного шестиугольника. Наивысшая оптическая мода соответствует внеплоскостным (B_{2g}) колебаниям (ZO) и

относится к деформационным колебаниям атомов бора, образующих шестиугольник. Этот факт наглядно показывает, что сотовая структура, формируемая атомами бора, достаточно стабильна. В спектре монослоя также присутствуют три акустические моды. Самая низкочастотная ветвь (ZA) соответствует внеплоскостным поперечным колебаниям, деформирующим идеальную плоскость, сформированную атомами бора. Следующая акустическая ветвь (TA) соответствует поперечным колебаниям атомов в борофеновом монослое. Наивысшая акустическая ветвь (LA) описывает продольные колебания атомов в борной плоскости. Эти данные также указывают на то, что связи, соединяющие соседние атомы бора сотовой решетки, являются наиболее прочными.

Для анализа электронных свойств двумерного натрий-допированного борофена были рассчитаны электронная зонная структура и плотность состояний. Рассчитанная зонная структура вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна представлена на рис. 5. Согласно результатам расчетов, B_2Na_2 имеет зонную структуру, характерную для металлов: здесь отсутствует запрещенная зона, а валентная зона и зона проводимости пересекают уровень Ферми ($E = 0$). Следовательно, в отличие от полуметаллического графена, B_2Na_2 является металлом.

На рис. 6 и 7 представлены результаты расчетов частичных плотностей электронных состояний, образованных орбиталями атомов бора и натрия.

Как видно из представленных данных, валентная зона и зона проводимости образованы p -орбиталями бора с небольшой примесью s -орбиталей натрия (рис. 6). Вклад атомов натрия по сравнению с атомами бора незначителен, и они слабо участвуют в образовании валентной зоны и зоны

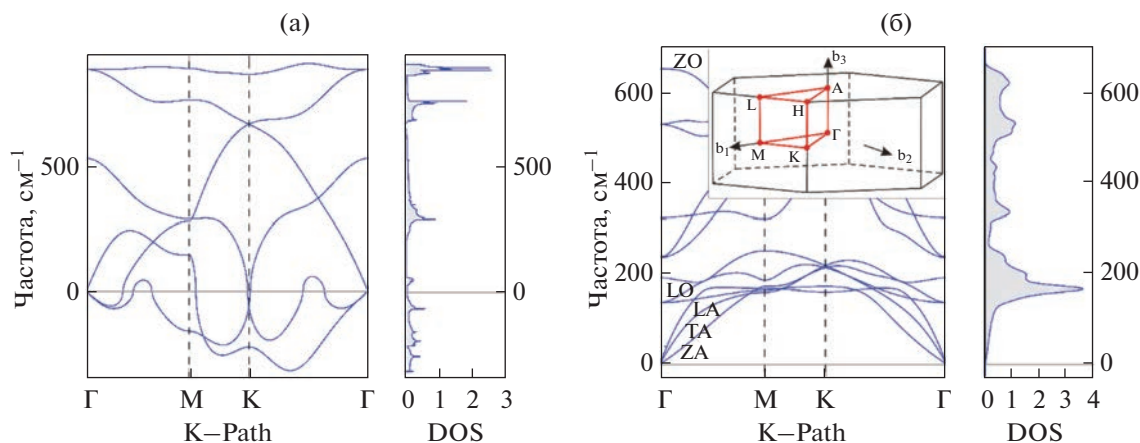


Рис. 4. Рассчитанные дисперсионные кривые фононного спектра вдоль пути Γ –M–K– Γ (левая часть рисунка) и плотность фононных состояний (правая часть рисунка) для двумерного *hex*-борофена (а) и Na-допированного *hex*-борофена (б).

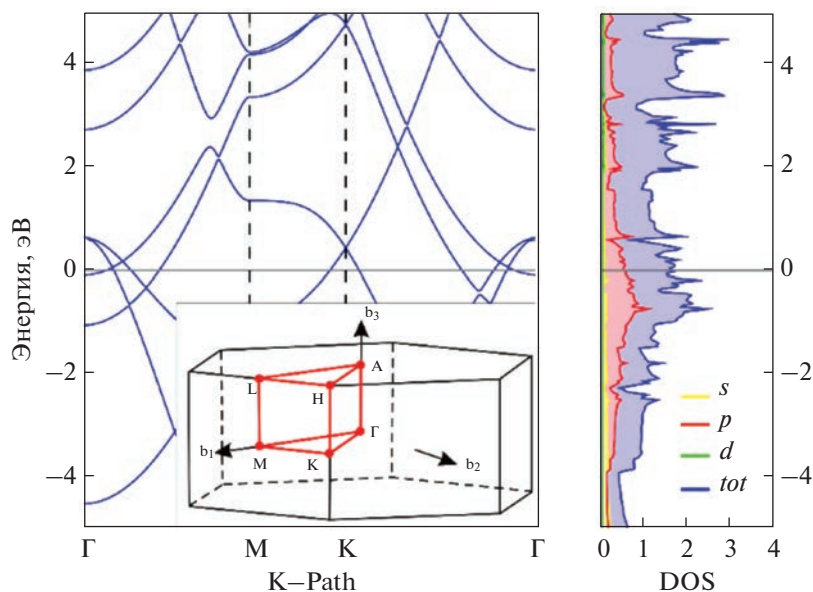


Рис. 5. Рассчитанная электронная зонная структура Na-допированного *hex*-борофена вдоль пути Γ –M–K– Γ (левая часть рисунка) и плотность электронных состояний (правая часть рисунка).

проводимости (рис. 7). В связи с незначительным вкладом *s*-орбиталей за проводимость двумерного B_2Na_2 отвечает π -подсистема борной сотовой решетки. В целом полученная картина согласуется с результатами, представленными в работе [34], где авторами также было показано преобладание вклада орбиталей атомов бора над атомами натрия, хотя и не столь значительное, как в нашем случае.

Для оценки изменения свойств при переходе от молекулярной структуры к двумерной поверхности нами проведены B3LYP/6-311++G** расчеты бипирамидальной молекулярной системы $B_6H_6Na_2$, воспроизводящей мономерное звено

кристаллической структуры натрий-допированного борофена. Расчет показал неустойчивость формы D_{6h} -симметрии с плоским базальным циклом. Устойчивой структуре отвечает форма с креслообразной конфигурацией борного цикла, т.е. в молекулярной форме аксиальное допирование натрием не обеспечивает планаризацию гексагонального борного цикла. Стабилизация плоских гексагональных борных циклов в кристаллической форме обеспечивается не только за счет донирования электронов с атомов натрия, но

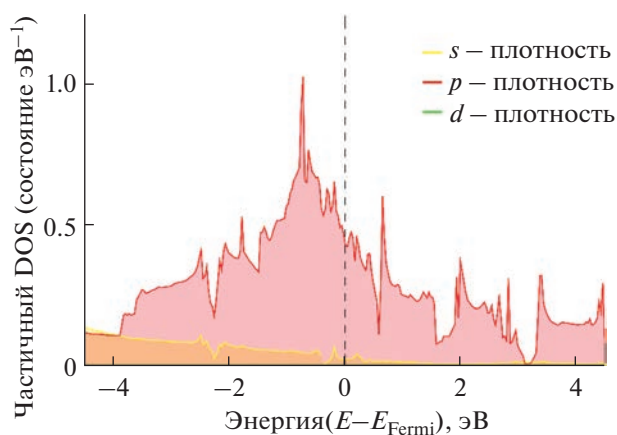


Рис. 6. Частичная плотность электронных состояний, образованная орбиталями атомов бора. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми.

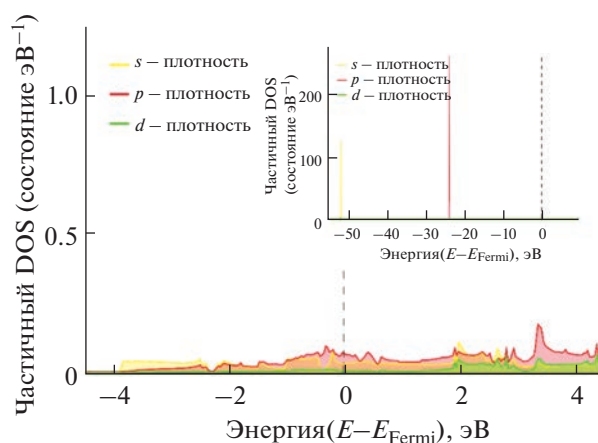


Рис. 7. Частичная плотность электронных состояний, образованная орбиталями атомов натрия. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми. На дополнительном рисунке представлена частичная плотность электронных состояний для полного энергетического спектра.

Таблица 3. Рассчитанные значения констант эластичности (c_{ij} , Н м⁻¹), модуль Юнга (Y_{2D} , Н м⁻¹) и коэффициент Пуассона ν

Соединение	c_{11}	c_{12}	c_{66}	Y_{2D}	ν
Графен	358.0 [69]	55.0 [69]	152.0 [69]	340.0 ± 50 [54, 55]	0.149 [54]
2D <i>hex</i> -BN	293.2 [70]	66.1 [70]	113.6 [70]	289 ± 24 [56]	0.218 [70]
2D <i>hex</i> -W ₂ B ₂	284.0 [59]	61.0 [59]	109.0 [59]	271.0 [59]	0.020 [59]
2D FeB ₆	374.9 [57]	26.6 [57]	173.4 [57]	373.0 [57]	0.070 [57]
2D MnB ₆	337.8 [58]	18.4 [58]	159.7 [58]	336.8 [58]	0.050 [58]
2D MoS ₂	140.0 [61]	40.0 [61]	50.0 [61]	130 [60, 61]	0.290 [61]
2D B ₂ Na ₂	107.1	8.36	49.35	106.4	0.078
Силицен	71.3 [71]	23.2 [71]	24.1 [71]	62 [62]	0.325 [71]
2D AsP	63.4 [63]	9.6 [63]	26.9 [63]	62 [63]	0.151 [63]
Германен	46.4 [72]	13.1 [72]	16.7 [72]	43 [62, 72]	0.282 [72]

Таблица 4. Рассчитанные значения энергии (в эВ) атомов бора, фосфора и двумерного B₂Na₂. Энергия образования E_f дана в пересчете на формульную единицу (эВ), E_{f2} – в пересчете на атом (эВ атом⁻¹)

Соединение	B	Na	B ₂ Na ₂	E_f , эВ	E_{f2} , эВ атом ⁻¹
Энергия, эВ	-0.367	-3.714	-22.308	-14.15	-3.54

и благодаря эффектам упаковки, повышающим стерическую жесткость каркаса.

Для оценки потенциальной применимости предсказанного двумерного B₂Na₂ с помощью DFT-расчетов были рассчитаны его механические свойства. Главный необходимый и достаточный критерий механической устойчивости гексагональных систем определяется как [50]: $c_{11} > |c_{12}|$, $2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12})$, $c_{44} > 0$. В двумерном случае приведенные выше неравенства для компонент тензора упругости имеют следующий вид: $c_{11} > |c_{12}|$, $c_{66} > 0$. Рассчитанные значения упругих постоянных представлены в табл. 3. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона – это величины, которые характеризуют меру жесткости и поперечной деформации при сжатии или удлинении твердого тела. Для поперечно-изотропного материала модуль Юнга в поперечном направлении можно рассчитать следующим образом: $Y_x = (c_{11} - c_{12})((c_{22} + c_{21})c_{33} - 2c_{13}^2)/c_{22}c_{33} - c_{13}^2$ [51]. В случае двумерного поперечно изотропного материала получаем: $Y_{2D} = c_{11}^2 - c_{12}^2/c_{11}$. Аналогичным образом коэффициент Пуассона определяется как: $\nu = c_{12}/c_{11}$ [52, 53].

Как видно из представленных в табл. 3 данных, рассчитанный модуль Юнга (Y_{2D}) для B₂Na₂ составляет 106 Н м⁻¹, что значительно ниже, чем для

графена (340 ± 50 Н м⁻¹) [54, 55], двумерного нитрида бора – *hex*-BN (289 ± 24 Н м⁻¹) [56], двумерных гексагональных боридов железа (373.0) [57], марганца (336.8) [58] и вольфрама (271.0) [59], а также двумерного MoS₂ (180 ± 60 Н м⁻¹, 130 Н м⁻¹) [60, 61]. Однако такое значение модуля Юнга больше, чем у монослоев силицена, германена или фосфида мышьяка (62, 43, 62 Н м⁻¹ соответственно) [62, 63], и по своим механическим свойствам B₂Na₂ больше напоминает монослой Cu₂Si, для которого $Y_{2D} = 93$ Н м⁻¹ [64]. Таким образом, предсказанный B₂Na₂ – относительно мягкий материал. Низкое значение коэффициента Пуассона указывает на то, что при одноосном растяжении или сжатии поперечная деформация монослоя B₂Na₂ будет относительно невысокой и сопоставимой с двумерным FeB₆.

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергии атомов натрия, бора и двумерного B₂Na₂. Для изолированных атомов спин-поляризованные DFT-расчеты проводили методом нарушенной симметрии.

Энергию образования рассчитывали по формуле:

$$E_f = \frac{E_{B_2Na_2} - (2E_{Na} + 2E_B)}{n},$$

где $n = 1$ в случае E_f и $n = 4$ в случае E_{f2} .

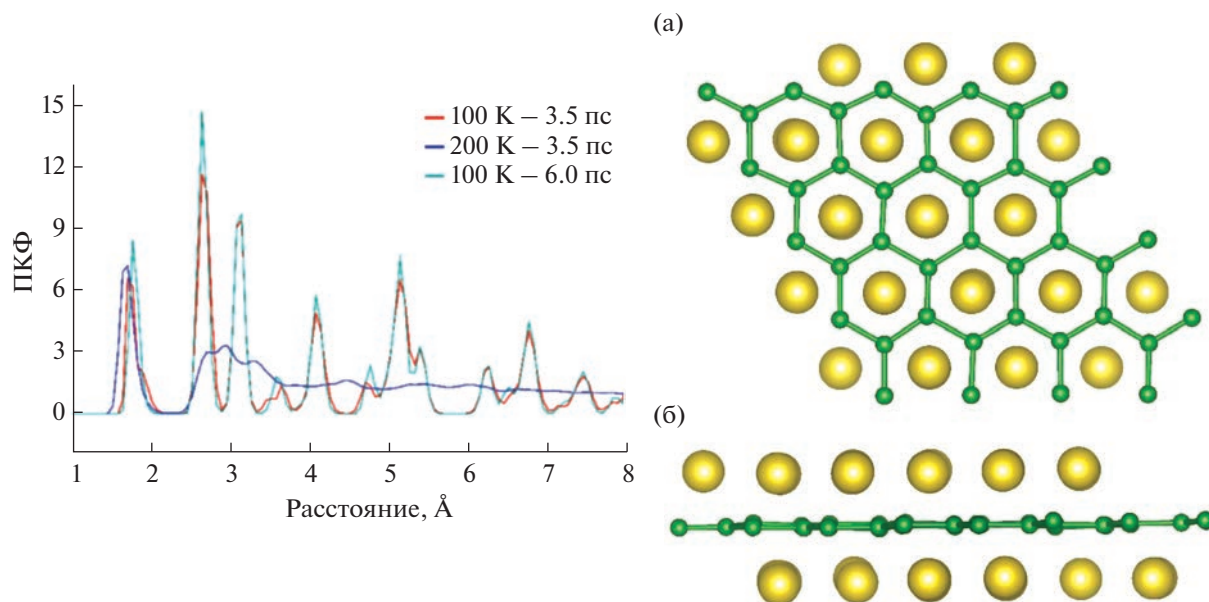


Рис. 8. Парная корреляционная функция (ПКФ), рассчитанная для двумерного B_2Na_2 при различных температурах (левая часть рисунка), и фрагмент поверхности размером $4 \times 4 \times 1$ при температуре 100 K (правая часть рисунка), а — вид сверху, б — вид сбоку.

Как следует из табл. 4, предсказанный двумерный B_2Na_2 представляет собой относительно стабильное соединение, термодинамическая стабильность которого ниже, чем у силицена ($4.57 \text{ эВ атом}^{-1}$) [65], и сравнима с таковой для германена ($3.74 \text{ эВ атом}^{-1}$) [66].

Для оценки термической стабильности было выполнено квантово-химическое моделирование процесса плавления листа B_2Na_2 методом молекулярной динамики. Во всех расчетах методом МД шаг интегрирования составлял 1 фс, полная траектория в фазовом пространстве — 3.5 пс. Для моделирования использовали суперъячейку размером $5 \times 5 \times 1$, содержащую 150 атомов. Кроме того, на заключительном этапе были выполнены молекулярно-динамические расчеты со временем моделирования 6 пс и размером суперъячейки $4 \times 4 \times 1$ (96 атомов). Серия расчетов, проведенных для различных температур, показала, что B_2Na_2 сохраняет свою стабильность при температуре 100 K (рис. 8).

Для отслеживания процесса плавления была использована парная корреляционная функция, которая отражает степень дальнего порядка в веществе [67]. При фазовом переходе твердое тело — жидкость пики, отвечающие наличию дальнего порядка, исчезают, что указывает на плавление [68], происходящее в B_2Na_2 уже при 200 K (рис. 8). Уширение и уменьшение пиков обусловлено ростом амплитуды тепловых колебаний, которые искажают структуру (рис. 8), однако плавления не происходит (по крайней мере при 100 K).

Как показывает рассчитанный график парной корреляционной функции, с повышением температуры от 100 до 200 K происходит плавление B_2Na_2 , что отражено в исчезновении дальнего порядка в кристаллической структуре. Вместе с тем более продолжительное время моделирования суперъячейки $2D B_2Na_2$ размером $4 \times 4 \times 1$ подтверждает его устойчивость при 100 K. Из правой части рис. 8 видно, что общая двумерная структура сохраняется, хотя можно отметить наличие деформированных связей сотовой решетки и отклонение от идеальной плоскости. Таким образом, можно сделать вывод, что предсказанная структура B_2Na_2 будет иметь достаточную термическую стабильность при температуре жидкого азота и, возможно, при более высокой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные DFT-расчеты предсказывают устойчивость кристаллической структуры натрий-допированного плоского гексагонального борофена B_2Na_2 , которая обусловлена как стерическими, так и электронными эффектами (достаточно жесткий трехслойный каркас и компенсация электронного дефицита борной решетки). Кристаллическая структура B_2Na_2 обладает достаточной термической стабильностью при температуре жидкого азота, что позволяет предположить возможность экспериментального обнаружения этого соединения. Двумерный B_2Na_2 характеризуется металлическими свойства-

ми и представляет собой достаточно мягкий материал, сопоставимый с ранее предсказанным двумерным Cu_2Si . Сочетание этих характеристик позволяет надеяться, что такой материал в случае его экспериментальной реализации может найти применение в индустрии двумерных наносистем и устройств молекулярной электроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 183.
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
2. Aufray B., Kara A., Vizzini S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 18. P. 183102.
<https://doi.org/10.1063/1.3419932>
3. Lalmi B., Oughaddou H., Enriquez H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 22. P. 223109.
<https://doi.org/10.1063/1.3524215>
4. Boustani I. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1997. V. 55. № 24. P. 16426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.16426>
5. Lau K.C., Pandey R. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 7. P. 2906.
<https://doi.org/10.1021/jp066719w>
6. Lau K.C., Pandey R. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. № 33. P. 10217.
<https://doi.org/10.1021/jp8052357>
7. Zhang L.Z., Yan Q.B., Du S.X. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 34. P. 18202.
<https://doi.org/10.1021/jp303616d>
8. Liu H., Gao J., Zhao J. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. № 1. P. 3238.
<https://doi.org/10.1038/srep03238>
9. Liu Y., Penev E.S., Yakobson B.I. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013. V. 52. № 11. P. 3156.
<https://doi.org/10.1002/anie.201207972>
10. Zhang Z., Yang Y., Gao G. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. № 44. P. 13022.
<https://doi.org/10.1002/anie.201505425>
11. Mannix A.J., Zhou X.-F., Kiraly B. et al. // *Science.* 2015. V. 350. № 6267. P. 1513.
<https://doi.org/10.1126/science.aad1080>
12. Feng B., Zhang J., Zhong Q. et al. // *Nat. Chem.* 2016. V. 8. № 6. P. 563.
<https://doi.org/10.1038/nchem.2491>
13. Wu R., Gozar A., Božović I. // *npj Quantum Materials.* 2019. V. 4. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1038/s41535-019-0181-0>
14. Wu R., Drozdov I.K., Eltinge S. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2019. V. 14. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0317-6>
15. Kiraly B., Liu X., Wang L. et al. // *ACS Nano.* 2019. V. 13. № 4. P. 3816.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09339>
16. Li W., Kong L., Chen C. et al. // *Science Bulletin.* 2018. V. 63. № 5. P. 282.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.02.006>
17. Zhu L., Zhao B., Zhang T. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 23. P. 14858.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03447>
18. Shirodkar S.N., Penev E.S., Yakobson B.I. // *Science Bulletin.* 2018. V. 63. № 5. P. 270.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.02.019>
19. Zhang Z., Shirodkar S.N., Yang Y. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. № 48. P. 15421.
<https://doi.org/10.1002/anie.201705459>
20. Wang Z.-Q., Lü T.-Y., Wang H.-Q. et al. // *Front. Phys.* 2019. V. 14. № 3. P. 33403.
<https://doi.org/10.1007/s11467-019-0884-5>
21. Zhang Z., Yang Y., Penev E.S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 9. P. 1605059.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201605059>
22. Mannix A.J., Zhang Z., Guisinger N.P. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2018. V. 13. № 6. P. 444.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0157-4>
23. Zhang Z., Penev E.S., Yakobson B.I. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 22. P. 6746.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00261k>
24. Xie S.-Y., Wang Y., Li X.-B. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. № 36. P. 1900392.
<https://doi.org/10.1002/adma.201900392>
25. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. et al. // *Struct. Chem.* 2020. V. 31. № 6. P. 2105.
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01606-9>
26. Xie Z., Meng X., Li X. et al. // *Research.* 2020. V. 2020. P. 2624617.
<https://doi.org/10.34133/2020/2624617>
27. Zhang X., Hu J., Cheng Y. et al. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 33. P. 15340.
<https://doi.org/10.1039/c6nr04186h>
28. Banerjee S., Periyasamy G., Pati S.K. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 11. P. 3856.
<https://doi.org/10.1039/c3ta14041e>
29. Jiang H.R., Lu Z., Wu M.C. et al. // *Nano Energy.* 2016. V. 23. P. 97.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.013>

30. *Haldar S., Mukherjee S., Singh C.V.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 37. P. 20748.
<https://doi.org/10.1039/c7ra12512g>
31. *Chen X., Wang L., Zhang W. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 31. P. 20036.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.143>
32. *Shi L., Ling C., Ouyang Y. et al.* // Nanoscale. 2017. V. 9. № 2. P. 533.
<https://doi.org/10.1039/c6nr06621f>
33. *Wang Y., Jiang X., Wang Y. et al.* // Phys. Chem. 2021. V. 23. № 32. P. 17150.
<https://doi.org/10.1039/d1cp01708j>
34. *John D., Nharangatt B., Chatanathodi R.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 37. P. 11493.
<https://doi.org/10.1039/c9tc03628h>
35. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148.
<https://doi.org/10.1134/s0036023610140032>
36. *Ionov S.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1589.
<https://doi.org/10.1134/s0036023611100123>
37. *Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // Struct. Chem. 2018. V. 29. № 1. P. 327.
<https://doi.org/10.1007/s11224-017-1031-y>
38. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1993. V. 47. № 1. P. 558.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
39. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 49. № 20. P. 14251.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
40. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
41. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
42. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 13. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
43. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
44. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
45. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
46. *Togo A., Tanaka I.* // Scr. Mater. 2015. V. 108. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
47. *Nosé S.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 1. P. 511.
<https://doi.org/10.1063/1.447334>
48. *Koichi M., Fujio I.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1272.
<https://doi.org/doi:10.1107/S0021889811038970>
49. Emsley J. The elements / written and compiled by John Emsley, Oxford [Oxfordshire]: Clarendon Press, 1991. 2nd ed.
50. *Mouhat F., Coudert F.-X.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2014. V. 90. № 22. P. 224104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>
51. *Lubarda V.A., Chen M.C.* // J. Mech. Mater. Struct. 2008. V. 3. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.2140/jomms.2008.3.153>
52. *Wei X., Fragneaud B., Marianetti C.A. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80. № 20. P. 205407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205407>
53. *Cadelano E., Palla P.L., Giordano S. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 82. № 23. P. 235414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235414>
54. *Kudin K.N., Scuseria G.E., Yakobson B.I.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2001. V. 64. № 23. P. 235406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235406>
55. *Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
56. *Falin A., Cai Q., Santos E.J.G. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 15815.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15815>
57. *Li J., Wei Y., Fan X. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 40. P. 9613.
<https://doi.org/10.1039/c6tc03710k>
58. *Li J., Fan X., Wei Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 46. P. 10866.
<https://doi.org/10.1039/c6tc03584a>
59. *Yan L., Bo T., Zhang W. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 28. P. 15327.
<https://doi.org/10.1039/c9cp02727k>
60. *Bertolazzi S., Brivio J., Kis A.* // ACS Nano. 2011. V. 5. № 12. P. 9703.
<https://doi.org/10.1021/nn203879f>
61. *Cooper R.C., Lee C., Marianetti C.A. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2013. V. 87. № 3. P. 035423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035423>
62. *Şahin H., Cahangirov S., Topsakal M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80. № 15. P. 155453.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155453>
63. *Tang J.-P., Xiao W.-Z., Wang L.-L.* // Mater. Sci. Eng., B. 2018. V. 228. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.003>
64. *Yang L.-M., Bačić V., Popov I.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 7. P. 2757.
<https://doi.org/10.1021/ja513209c>

65. *Drummond N.D., Zólyomi V., Fal'ko V.I.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2012. V. 85. № 7. P. 075423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075423>
66. *Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S. et al.* // New J. Phys. 2014. V. 16. № 9. P. 095002.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>
67. *Ding J., Xu M., Guan P.F. et al.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 6. P. 064501.
<https://doi.org/10.1063/1.4864106>
68. *Sun J., Liu P., Wang M. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 3408.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-60416-5>
69. *Klintenberg M., Lebègue S., Ortiz C. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 33. P. 335502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/33/335502>
70. *Peng Q., Ji W., De S.* // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 56. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.12.029>
71. *Peng Q., Wen X., De S.* // RSC Adv. 2013. V. 3. № 33. P. 13772.
<https://doi.org/10.1039/c3ra41347k>
72. *Andrew R.C., Mapasha R.E., Ukpong A.M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2012. V. 85. № 12. P. 125428.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125428>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3

ПРОБЛЕМЫ ОТОБРАЖЕНИЯ РАСПАДОВ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ Ag–Cu–Ni и Ag–Cu–Pb

© 2023 г. В. П. Воробьева^а, *, В. И. Луцык^а, М. Д. Парфенова^а

^аИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

С помощью трехмерных (3D) компьютерных моделей изобарных фазовых диаграмм Ag–Cu–Ni и Ag–Cu–Pb, построенных по 23 и 31 базовым точкам соответственно, сформированных сборкой из 14 и 32 поверхностей, 9 и 15 фазовых областей и преобразовавших информацию об этих диаграммах в цифровой формат о системах, проведена проверка корректности интерпретации опубликованных изо- и политермических разрезов, как расчетных, так и экспериментальных. На 3D моделях уточнены геометрические особенности тех фрагментов фазовых диаграмм, которые относятся к расслаиванию жидкости и распаду твердого раствора. На политермических разрезах показаны ошибки, вызванные как неверным отображением распада твердого раствора меди с никелем, так и противоречиями в значениях температуры тройной эвтектики Ag–Cu–Pb.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, трехмерная визуализация, бес-свинцовые припои, серебро, медь, никель, свинец

DOI: 10.31857/S0044457X22600852, EDN: GVDGWT

ВВЕДЕНИЕ

При разработке материалов, например припоев, практический интерес представляют собой не только высокотемпературные фрагменты соответствующей фазовой диаграммы, связанные с процессами плавления/начала кристаллизации, но и вся фазовая диаграмма (во всем температурном диапазоне от ликвидуса до субсолидуса). Фундаментальное исследование фазовой диаграммы трехкомпонентной системы не может ограничиваться лишь поверхностями ликвидуса и презентацией изо- и политермических разрезов. Оно должно сводиться к полноценному изучению всех ее поверхностей и фазовых областей. Такого рода исследования удобно выполнять в процессе построения трехмерных компьютерных моделей фазовых диаграмм [1–4].

3D компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы тройной системы получается в результате сборки из поверхностей и/или фазовых областей. Сначала строится прототип фазовой диаграммы, т.е. некий набросок будущей фазовой диаграммы (рис. 1). В прототипе лишь формально показана общая конструкция диаграммы, однако это помогает понять ее геометрическое строение (рис. 2). Затем, после ввода в прототип координат (состав–температура) базовых точек, он трансформируется в 3D модель фазовой диа-

граммы реальной системы (рис. 3). Для ее построения используется программа PD Designer (конструктор фазовых диаграмм) [2].

Система Ag–Cu–Ni и образующие ее бинарные системы изучались начиная с 1913 г. [5–15], в том числе при поиске подходящего варианта бессвинцового припоя. Ее прототип (со ссылкой на [6]) вошел в известную монографию А. Принса [7]. Большой объем экспериментальной и расчетной информации по металлическим системам (включая систему Ag–Cu–Ni) – возможным кандидатам на бессвинцовые припои – аккумулирован в базе данных Alloy Database for Microsolders (ADAMIS) [10]. В работе [13] с использованием CALPHAD-метода проведены термодинамические расчеты фазовых равновесий в системе Sn–Ag–Cu–Ni–Au, которая, по словам авторов [13], имеет важное значение для разработки бессвинцовых припоев, поскольку наиболее многообещающими кандидатами на замещение традиционного эвтектического припоя Sn–Pb можно считать припои, основанные на сплавах системы Ag–Cu–Sn. При этом покрытия из золота используются для защиты проводящих поверхностей от окисления, а никель часто применяется в качестве диффузионного барьерного слоя между бессвинцовыми припоями и подложками.

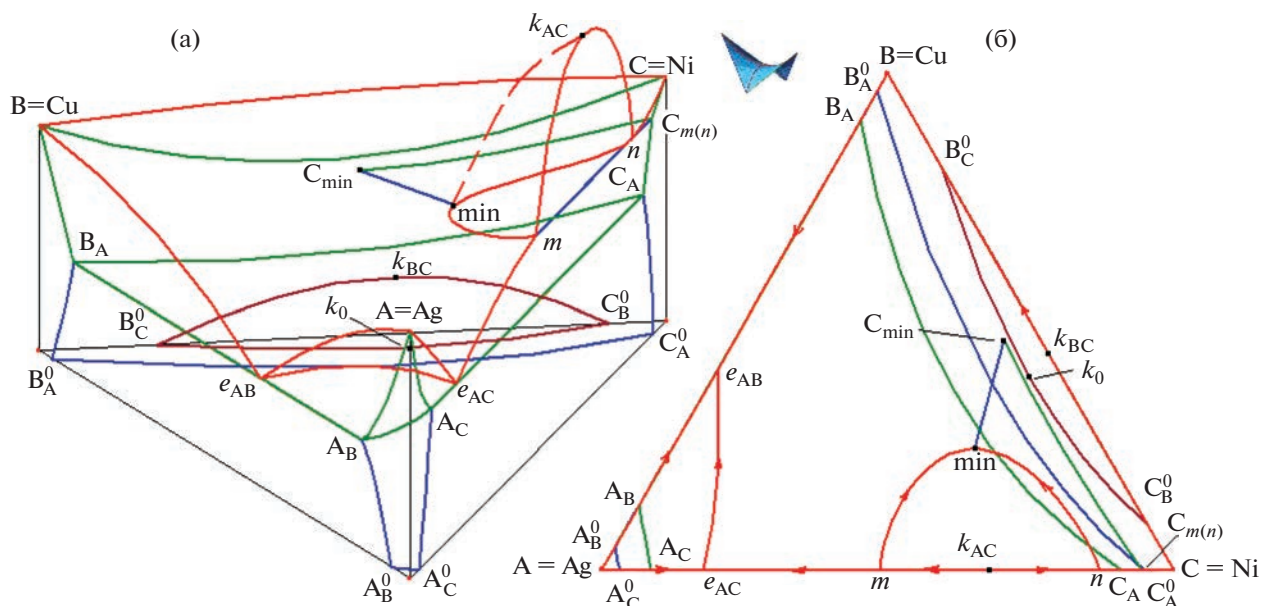


Рис. 1. Прототип T - x - y -диаграммы системы Ag–Cu–Ni (а) и ее x - y -проекция (б).

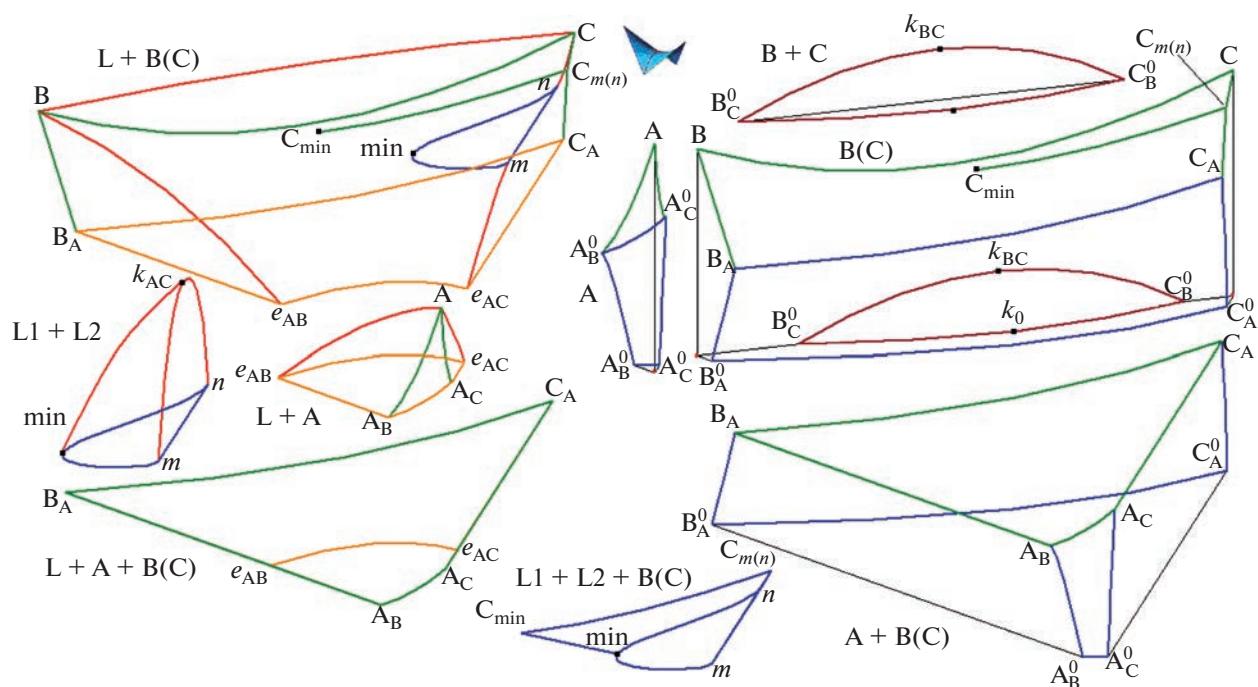


Рис. 2. Фазовые области прототипа T - x - y -диаграммы системы Ag–Cu–Ni (A – B – C): двухфазные $L1 + L2$, $L + A$, $L + B(C)$ и трехфазные $L + A + B(C)$, $L1 + L2 + B(C)$ с расплавом, однофазные A , $B(C)$ и двухфазные $A + B(C)$, $B + C$ без расплава.

Итоговая информация (как по результатам экспериментального исследования, так и по расчетным данным) собрана в Атласе фазовых диаграмм по бессвинцовым припоям [16], где система Ag–Cu–Ni представлена фазовыми диаграммами двойных систем, x - y -проекцией поверхностей

ликвидуса тройной системы с нанесенными на них изотермами и четырьмя изотермическими разрезами при 700, 795, 860 и 900°C. По этим данным была построена 3D компьютерная модель фазовой диаграммы Ag–Cu–Ni [17]. Ее адекватность была подтверждена совпадением как по ликвидусу, так

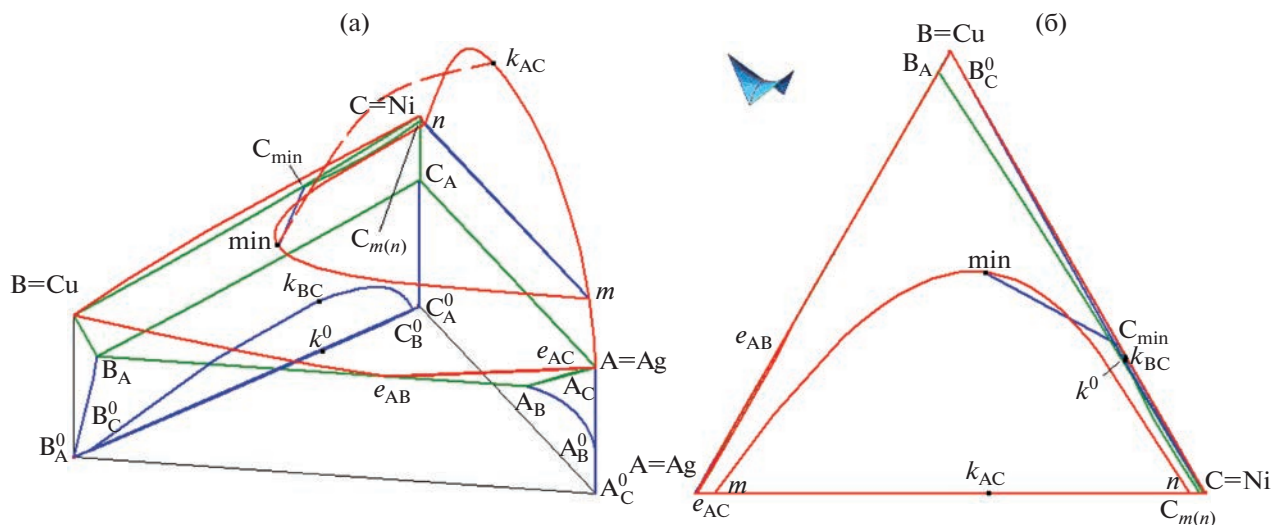


Рис. 3. 3D модель фазовой диаграммы системы Ag–Cu–Ni (а) и ее x – y -проекция (б).

и с представленными в [16] изотермическими разрезами.

Несмотря на то, что Атлас [16] посвящен бесвинцовым системам, в нем дана информация о фазовой диаграмме системы со свинцом – Ag–Cu–Pb. Для нее построена 3D модель, с помощью которой затем удалось скорректировать представления об этой системе.

3D КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Ag–Cu–Ni

Поскольку для четкого понимания фазовой диаграммы удобно сначала построить ее прототип и затем на нем разбирать особенности ее геометрического строения, пусть прототип, в отличие от реальной системы Ag–Cu–Ni, носит название A–B–C (рис. 1а) (это формальное требование программы PD Designer [2], с помощью которой строятся трехмерные модели фазовых диаграмм). Исходные данные, по которым строится 3D модель, взяты из [16].

Бинарные системы, образующие Ag–Cu–Ni (или A–B–C), геометрически очень просты. Система Ag–Cu (A–B) эвтектическая, имеет широкие области гомогенности вблизи температуры 779.9°C двойной эвтектики $L \rightarrow Ag + Cu$ (e_{AB}) с содержанием расплава (0.597, 0.403) и выделяющихся из него серебра (0.869, 131) и меди (0.045, 0.955) в соответствующих базовых точках A_B и B_A .

В системе Ag–Ni (A–C) помимо слабо выраженной эвтектики $L \rightarrow Ag + Ni$ ($L \rightarrow A + C$) при 961.1°C, которой соответствуют неинвариантные базовые точки e_{AC} , A_C , C_A с координатами (0.997, 0.003), (0.997, 0.003), (0.003, 0.997) соответственно, практически во всем концентрационном интервале имеет место расслаивание жидкости

(рис. 1а, 3а), а при 1430.3°C – монотектическая реакция $L1 \rightarrow L2 + Ni$ ($L1 \rightarrow L2 + C$) на отрезке, заданном точками m , n , $C_{m(n)}$ с координатами (0.962, 0.038), (0.039, 0.970), (0.010, 0.990) соответственно. Расслаивание жидкости начинается при 2447°C в точке k_{AC} с координатами (0.420, 0.580).

В системе Cu–Ni (B–C) образуются непрерывные ряды твердых растворов Cu(Ni) или B(C), которые, в свою очередь, начинают распадаться на медь и никель при 371°C, чему на фазовой диаграмме соответствует точка k_{BC} с координатами (0.395, 0.605).

В тройной системе Ag–Cu–Ni не образуются тройные соединения и отсутствуют неинвариантные превращения, а имеет место лишь монвариантное превращение эвтектического типа, которому на ликвидусе соответствует линия, связывающая бинарные эвтектики e_{AB} и e_{AC} (рис. 1б, 3б). Расслаивание жидкости ограничено куполом, формируемым бинарной кривой с максимумом k_{AC} и минимальной тройной точкой min при 1300°C [16].

Схема фазовых реакций для этой системы дана в [14], при описании именно этой системы она избыточна и выглядит тривиальной, поскольку в системе всего два монвариантных превращения: $L \rightarrow Ag + Cu(Ni)$ ($L \rightarrow A + B(C)$) и $L1 \rightarrow L2 + Cu(Ni)$ ($L1 \rightarrow L2 + B(C)$) и нет неинвариантных.

3D компьютерная модель фазовой диаграммы (сначала прототипа (рис. 1), а затем и реальной системы Ag–Cu–Ni (рис. 3)) была построена по 23 базовым точкам и получена в качестве сборки из 14 поверхностей и 9 фазовых областей [17]. Кроме двух поверхностей ликвидуса и двух – сольвуса, диаграмму формируют две поверхности сольвуса и две триады линейчатых поверхностей,

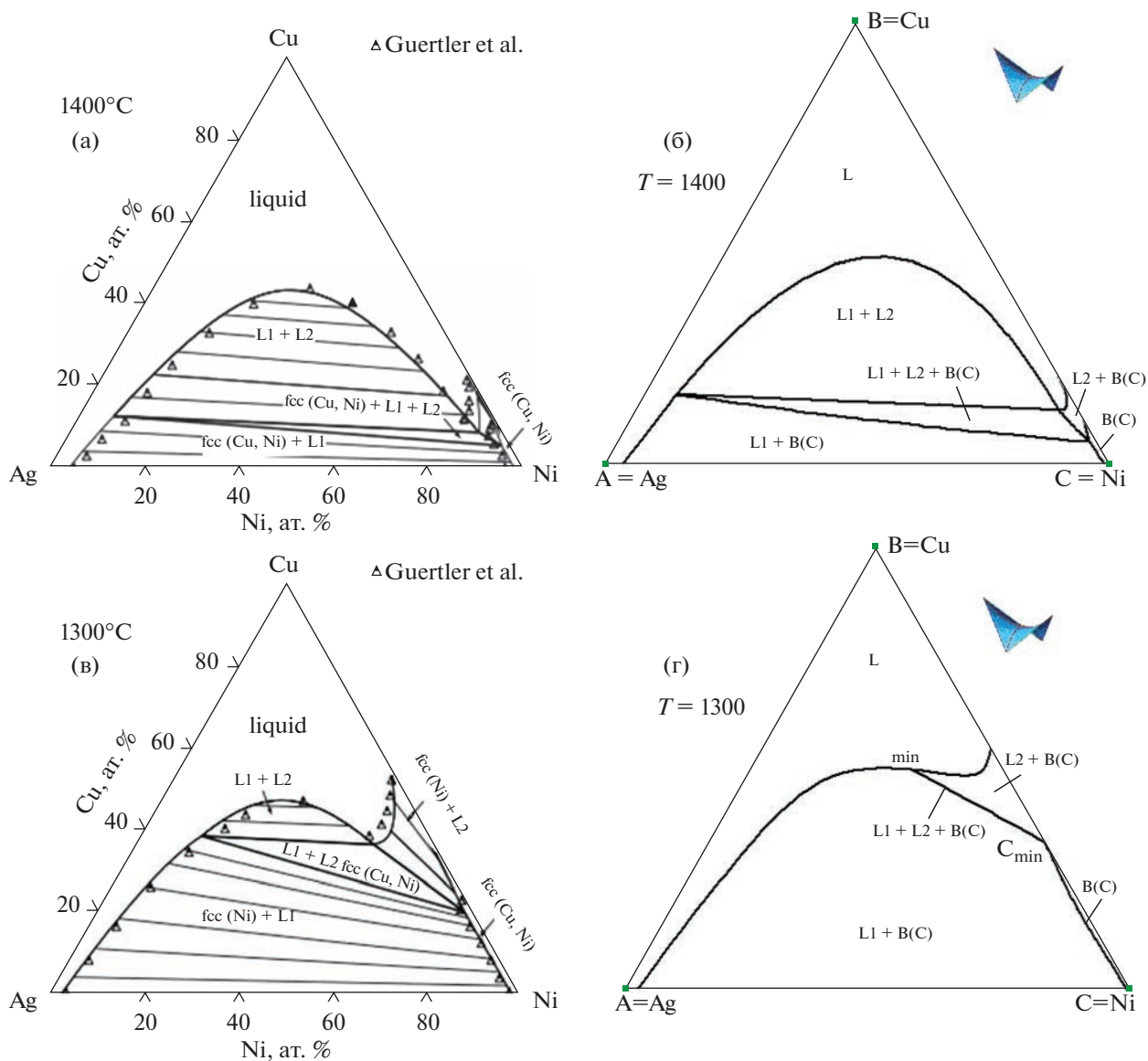


Рис. 4. Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Ag–Cu–Ni: 1400°C [14] (а) и 3D модели (б); 1300°C [14] (в) и 3D модели (г).

которые служат границами трехфазных областей $L + Ag + Cu(Ni)$ и $L1 + L2 + Cu(Ni)$ или $L + A + B(C)$ и $L1 + L2 + B(C)$, а также два купола распада жидкого и твердого растворов (рис. 2).

ОТОБРАЖЕНИЕ РАСПАДОВ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО РАСТВОРОВ НА РАЗРЕЗАХ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Ag–Cu–Ni

Из двух сопряженных с ликвидусом поверхностей солидуса одна — поверхность окончания первичного выделения серебра — очень близко прижата к стороне A–B (рис. 3). Во второй “вырезу” m – min – n на ликвидусе соответствует складка $C_{m(n)}C_{min}$ на солидусе. Благодаря этой складке вы-

полняется не только строгое соответствие ликвидуса и солидуса, но и с ее помощью вместе с двумя фрагментами m – min и n – min линии m – min – n формируются три линейчатые поверхности — границы области $L1 + L2 + Cu(Ni)$ или $L1 + L2 + B(C)$. Сечения этой области хорошо видны на изотермических разрезах при температурах выше, чем в точке min (рис. 4а, 4б).

При температуре точки min треугольное сечение области вырождается в коноидный отрезок min – C_{min} (рис. 4г). В Атласе [16], по данным которого построена 3D модель, эта температура равна 1300°C. При сравнении модельного изотермического разреза при этой температуре с аналогичным разрезом из [14] (рис. 4в) можно подумать,

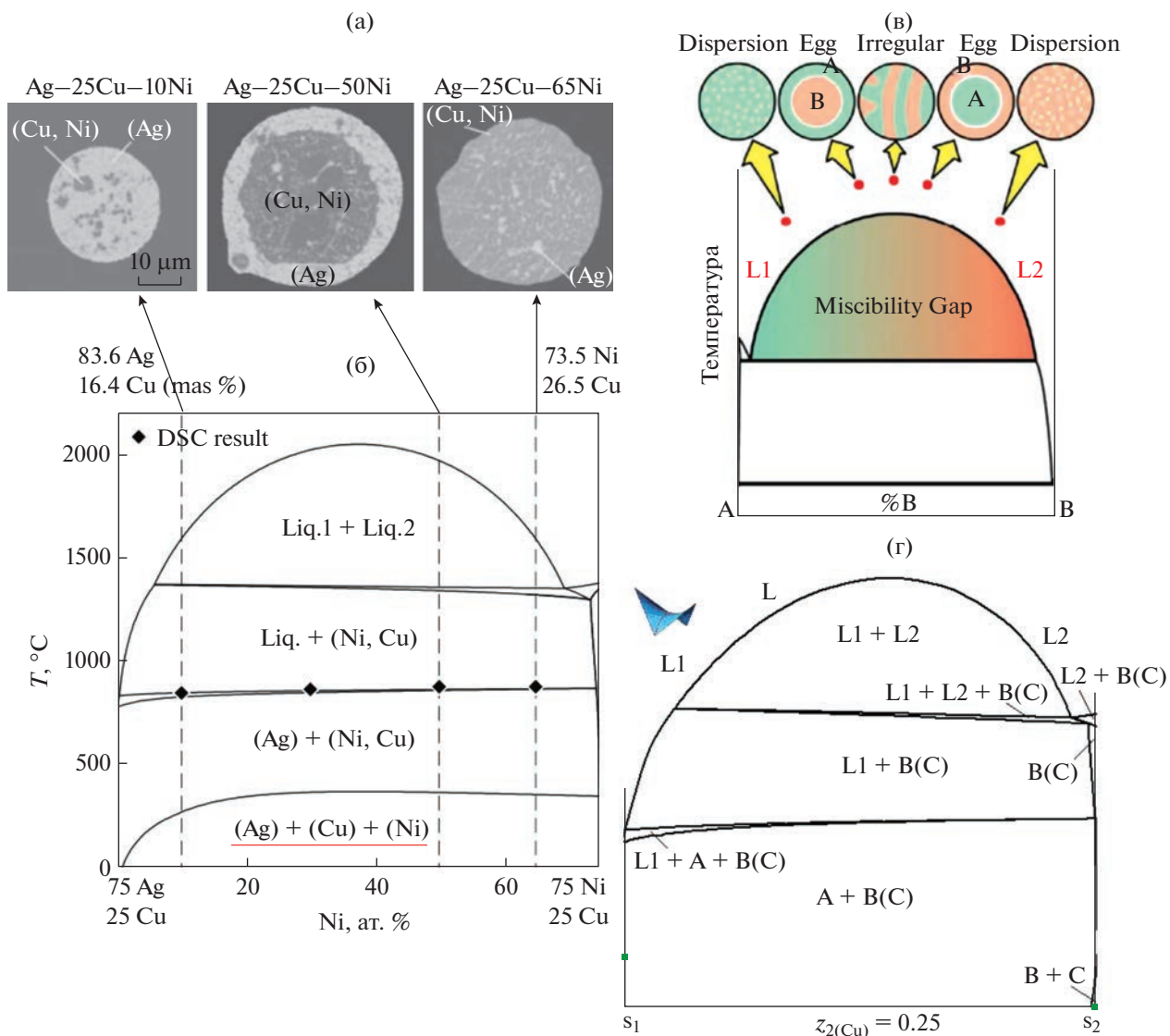


Рис. 5. Типичные микроструктуры сплавов Ag–Cu–Ni с предысторией распада расплава [15] (а); политермический разрез $S_1(0.75, 0.25, 0) - S_2(0, 0.25, 0.75)$ или $z_{2(\text{Cu})} = 0.25$: рассчитан в [15] и показывает сечение несуществующей поверхности – границу несуществующей области (Ag) + (Cu) + (Ni) (б) и 3D модели (г); эволюции микроструктуры распыляемого порошка на куполе распада расплава [23] (в).

что на рисунке, приведенном в работе [14], этот разрез показан неверно, поскольку явно видна область $L1 + L2 + \text{Cu}(\text{Ni})$. Однако это не так, потому что в [14] температуру точки min определяют равной 1250 °C. Следует отметить, что на разрезе в [14] (рис. 4в) показана область $\text{fcc}(\text{Cu}, \text{Ni})$ с участием твердого раствора $\text{Cu}(\text{Ni})$, при этом обозначения двух областей – $L1 + \text{fcc}(\text{Ni})$ и $L2 + \text{fcc}(\text{Ni})$ – нужно, очевидно, подправить, понимая, что это $L1 + \text{fcc}(\text{Cu}, \text{Ni})$ и $L2 + \text{fcc}(\text{Cu}, \text{Ni})$.

В [16] изотермические разрезаны даны в интервале температур от 700 до 900 °C. При этих температурах купол распада жидкости на разрезе не отображается, поэтому невозможно по этим разрезам получить представление о форме

куполо. В работе [15] исследована эволюция как формы купола распада жидкости вплоть до температуры 1500 °C, так и микроструктуры, связанной с этим распадом (рис. 5а).

Что касается формы и размеров купола распада твердого раствора $\text{Cu}(\text{Ni})$ на медь и никель, то по известным политермическим разрезам о них судить нельзя. Более того, купол на этих разрезе не отображается, а на политермическом разрезе в [15] показана трехфазная область $\text{Ag} + \text{Cu} + \text{Ni}$, которой не может быть, поскольку в системе нет неинвариантного эвтектического превращения $L \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu} + \text{Ni}$, в результате которого и образовалась бы данная трехфазная область. Кроме того, на этом разрезе показана неизвестная поверх-

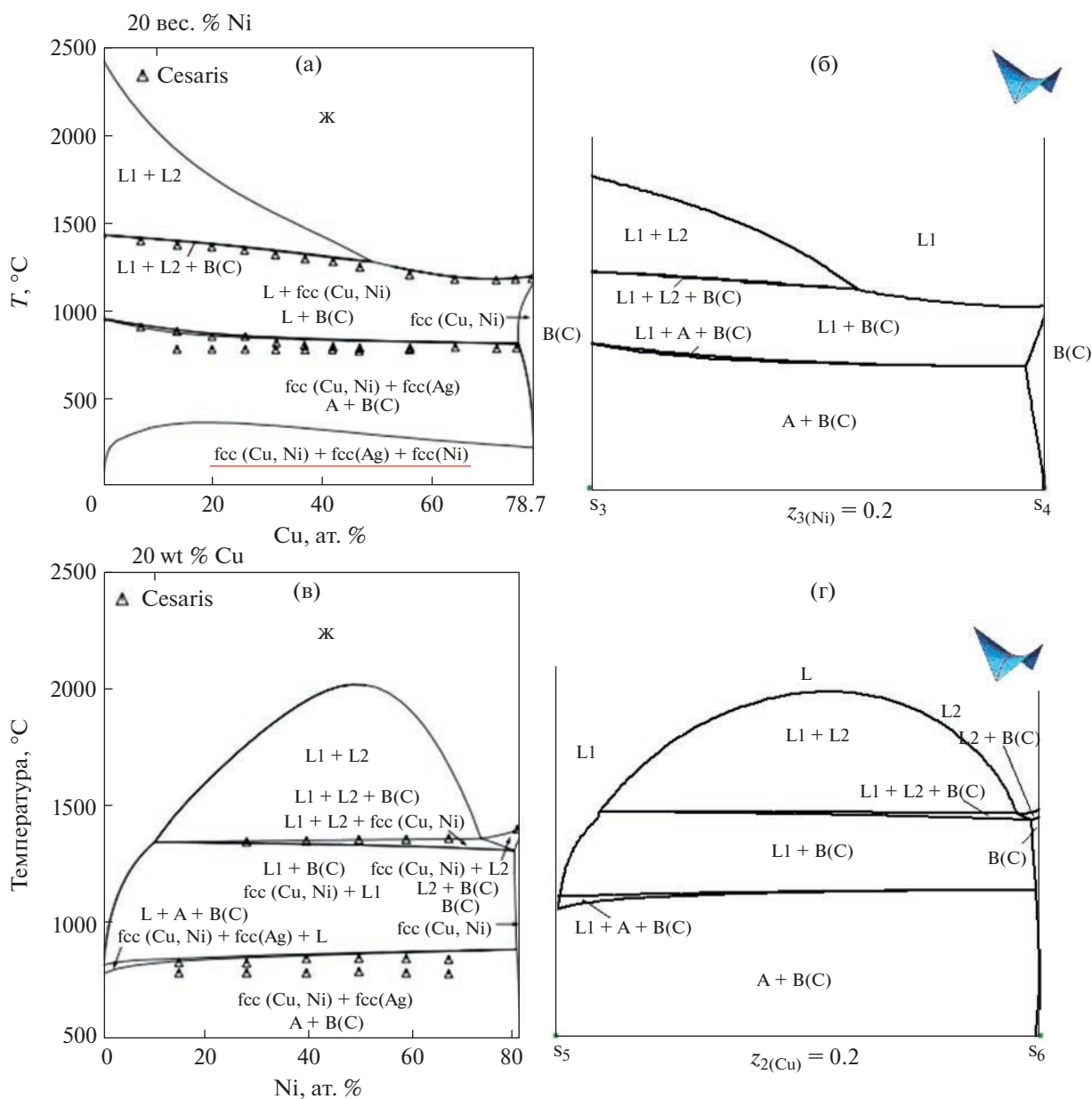


Рис. 6. Политермические разрезы фазовой диаграммы Ag–Cu–Ni: $S_3(0.80, 0, 0.20)$ – $S_4(0, 0.80, 0.20)$ или $z_3(\text{Ni}) = 0.2$: [14] с сечением несуществующей поверхности – границей несуществующей области $\text{fcc}(\text{Cu}) + \text{fcc}(\text{Ag}) + \text{fcc}(\text{Ni})$ (а) и 3D-модели (б); $S_5(0.80, 0.2, 0)$ – $S_6(0, 0.20, 0.80)$ или $z_3(\text{Cu}) = 0.2$: [14] (в) и 3D модели (г).

ность, ограничивающая данную область (рис. 5б). Отмечено, что область $\text{Ag} + \text{Cu} + \text{Ni}$ не существует, говорят и срезы микроструктуры (рис. 5а), на которых видны области серебра и вкрапления частиц твердого раствора $\text{Cu}(\text{Ni})$. Корректный разрез построен с помощью 3D модели (рис. 5г). Интересно, что подобную поверхность, ограничивающую несуществующую в данной системе область $\text{Ag} + \text{Cu} + \text{Ni}$, можно встретить и в [14] (рис. 6). Стоит отметить, что при сравнении пересекающихся политермических сечений с 20% Cu (рис. 6а) и 20% Ni (рис. 6в) расхождение по температуре пересечения в точке (0.60, 0.20, 0.20) купола рассла-

ивания составляет 170–180°C. Кроме того, на разрезах [15] (рис. 5б) и [14] (рис. 6а) не уточняется, какая именно жидкость ($L1$ или $L2$) входит в состав двух- и трехфазных областей после расслаивания, как это отмечено на соответствующих модельных разрезах (рис. 5г и 6б).

3D КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Ag–Cu–Pb

Трехмерные (3D) компьютерные модели T – x – y -диаграмм являются эффективным инструментом не только для анализа фазовых равновесий,

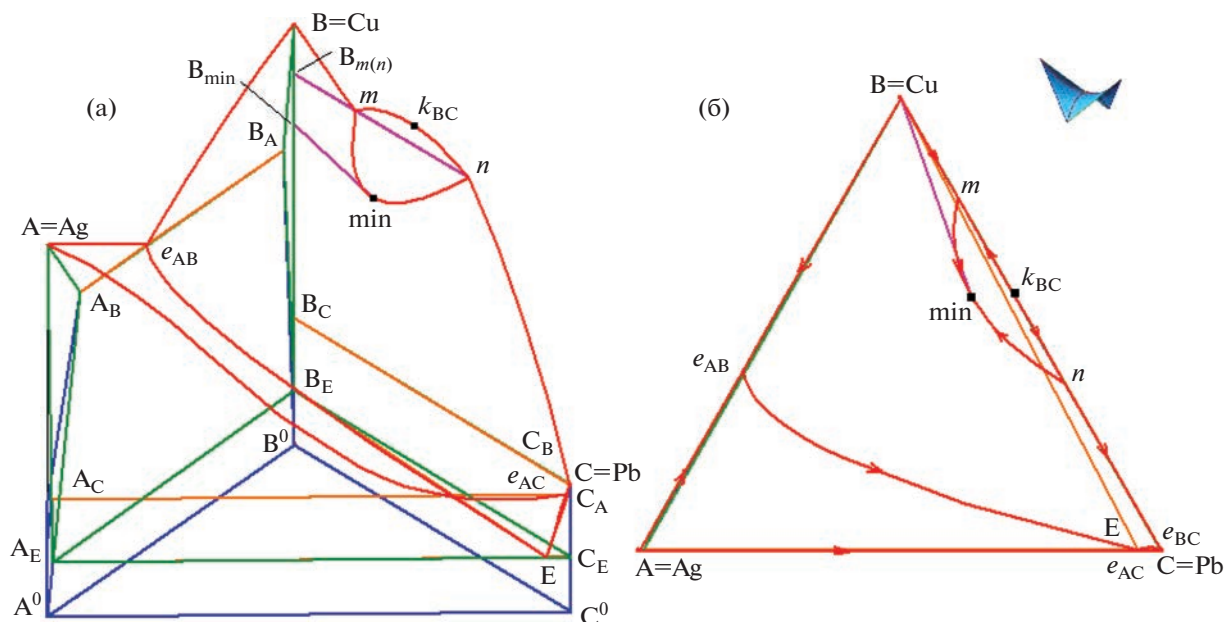


Рис. 7. 3D модель фазовой T - x - y -диаграммы Ag–Cu–Pb, построенная по данным [16] (а), и ее x - y -проекция (б).

происходящих в тройной системе, но и для верификации исходных данных. Так, с помощью 3D модели T - x - y -диаграммы Ag–Cu–Pb (A–B–C) обнаружены противоречия ее описания в различных публикациях.

Образующие систему Ag–Cu–Pb (A–B–C) диаграммы плавкости бинарных систем Ag–Cu (A–B) и Ag–Pb (A–C) эвтектические [16, 18, 19], а в эвтектической системе Cu–Pb (B–C) происходит расслаивание жидкости [20]. В Атлас [16] данные о системе Ag–Pb (A–C) взяты из двух ранее неопубликованных работ, а именно: температура двойной эвтектики e_{AC} дана равной 302°C , а составы этой эвтектики и выделяющихся Ag и Pb – равными e_{AC} (0.005, 0.995) и A_C (0.994, 0.006), C_A (0.002, 0.998) соответственно. По системам Cu–Pb и Ag–Cu–Pb авторы [16] воспользовались источником [18], в котором, в свою очередь, информация для системы Cu–Pb была получена из работы [20]. В этой двойной системе расслаивание жидкости наступает при 1008.3°C в точке k_{BC} состава (0.59, 0.41) (рис. 7). Монотектическая реакция $L1 \rightarrow L2 + \text{Cu}$ происходит при температуре 956.8°C , и составы взаимодействующих фаз равны соответственно m (0.778, 0.222), n (0.369, 0.631), $B_{m(n)}$ (0.008, 0.992); эвтектическая реакция $L \rightarrow \text{Cu} + \text{Pb}$ ($L \rightarrow \text{B} + \text{C}$) – при 326.3°C . Эвтектика e_{BC} близко прижата к “свинцовой вершине”, ее состав равен (0.002, 0.998), а участвующие в реакции Cu и Pb практически не растворяются.

В обеих публикациях [16, 18] приводится проекция поверхности ликвидуса, кроме того, в [16] даны изотермические разрезы при 600 и 302°C

(как указано в [16], “вблизи точки тройной эвтектики”), а также два политермических разреза, построенных с соотношениями Ag : Pb и Cu : Pb, равными 1 : 1.

Тройная система характеризуется расслаиванием жидкости под куполом, формируемым бинарной кривой с максимумом k_{BC} и минимальной тройной точкой $\min$, и тройной эвтектикой E : $L \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu} + \text{Pb}$ ($L \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{C}$) (рис. 7). При этом в [16] ее температура указана равной 138.5°C , а в [18] – 302.7°C . Температура двойной эвтектики в системе Ag–Pb равна 302°C [16, 19], что немного ниже указанной в [18] для тройной эвтектики (302.7°C). Поскольку температура двойной эвтектики не может быть ниже температуры тройной эвтектики, корректной следует считать температуру 138.5°C , как в [16]. В то же время в [16] на политермическом разрезе, построенном из Cu на середину противоположающей вершины, плоскость эвтектического превращения показана при температуре, немного превышающей 200°C , а на разрезе, выходящем из вершины Ag в сторону Cu–Pb, – при 302°C . Разрешить противоречие с помощью работы [18] не получается, потому что ее авторы дают только проекцию поверхностей ликвидуса.

Все разъясняется в [21] – следующем Атласе той же серии, что и [16]. Данные в него по системе Ag–Pb взяты из более поздней работы [22], в которой температура двойной эвтектики равна 303.7°C , а состав e_{AC} – (0.045, 0.955). В [22] показана температура тройной эвтектики, равная 302.6°C , и те же политермические разрезы, что и в

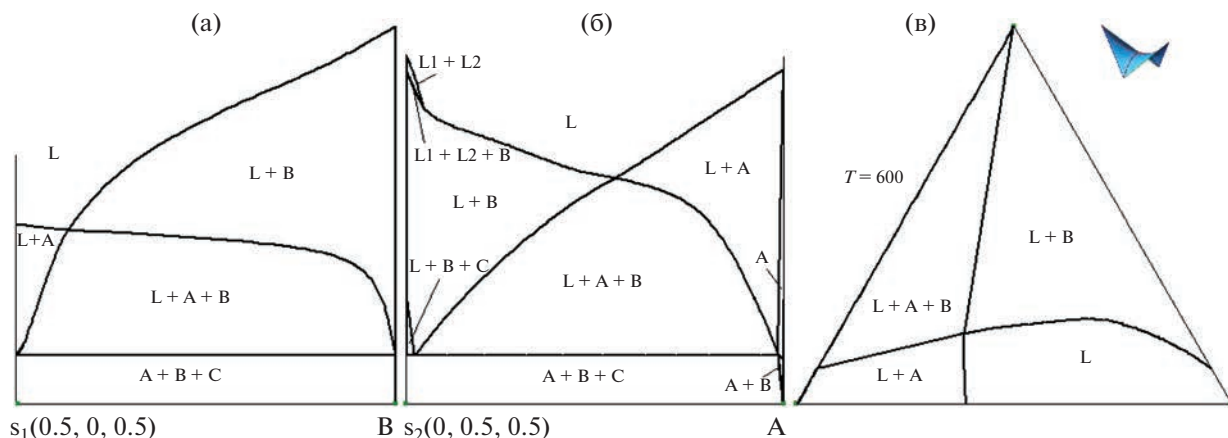


Рис. 8. Политермические $S_1(0.5, 0, 0.5)$ –B (Cu) (а), $S_2(0, 0.5, 0.5)$ –A (Ag) (б) и изотермический $T = 600^\circ\text{C}$ (в) разрезы 3D модели фазовой диаграммы Ag–Cu–Pb.

[16], но исправленные, на них сечения эвтектической плоскости проходят при температуре 302.6°C .

В итоге оказалось, что 3D модель, построенная, согласно [21], по 31-й базовой точке и сформированная из 32 поверхностей и 15 фазовых областей, корректна и верно воспроизводит эти изо- и политермические разрезы (рис. 8). При этом ясно, что в Атласе [16] температура тройной эвтектики дана с ошибкой: не 138.5 , а 302.6°C .

Простую эвтектическую фазовую диаграмму Ag–Cu–Pb усложняет расслаивание жидкости, спровоцированное системой Cu–Pb: появляется купол расслаивания и три линейчатые поверхности, в границах которых заключена трехфазная область $L1 + L2 + \text{Cu}$. К сожалению, по приведенным в литературе политермическим разрезам судить о форме купола или уточнить геометрические размеры этой трехфазной области невозможно. Есть только один разрез, проходящий через эти фазовые области (рис. 8б). Для более подробного описания этого фрагмента фазовой диаграммы необходимы дополнительные сечения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что информация о фазовых равновесиях в тройной системе является решающей при создании новых материалов. Наличие пространственной компьютерной фазовой диаграммы многократно увеличивает эти возможности. Возможности компьютерной модели рассмотрены подробно на примере такого важного элемента фазовой диаграммы Ag–Cu–Ni, как область расслаивания расплава. Для расслаивающихся расплавов, которые существуют и в системе Ag–Cu–Ni [23, 24], проанализировано формирование структур ядро–оболочка яйцевид-

ного типа (рис. 5в). Такая микроструктура впервые была получена при распылении порошка [25], когда незначительное количество жидкой фазы продуцирует образование сердцевин “яйца”. С момента этого открытия были проведены обширные исследования механизма формирования такой микроструктуры [26–28], роли межфазной энергии [29] и характеристик объемных слитков с ядрообразной микроструктурой [30]. Основным выводом можно считать то, что структура ядро–оболочка яйцевидного типа образуется, когда химический состав сплава расположен в средней части двухфазной области расслаивания, а варианты диспергирования второй фазы в матрице образующегося композита соответствуют расположению химического состава сплава на обоих концах области расслаивания (рис. 5в). Из этого следует, что точное определение границ области расслаивания и ее конфигурации при помощи компьютерной модели фазовой диаграммы, которые невозможно определить по опубликованным изо- и политермическим разрезам, будет играть ключевую роль в прогнозе микроструктурной эволюции распыляемого порошка (с образованием двух вариантов микроструктур (ядро–оболочка и диспергированная в матрице фаза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система Ag–Cu–Ni входит в число 35 систем, включенных в обзорный справочник по бессвинцовым припоям [31]. В его предисловии отмечено, что информация о фазовых равновесиях в тройной системе является решающей при дизайне соответствующих материалов для бессвинцовой пайки. Особое внимание авторы этого справочника акцентируют на том, что такие знания особенно важны для преодоления дорогостоящего и времязатратного метода “проб и ошибок” в

процессе конструирования материала с заданными свойствами.

Компьютерные модели изобарных фазовых диаграмм Ag–Cu–{Ni, Pb} и других аналогичных систем [3, 32] позволяют значительно усилить соответствующие возможности материалововеда в процессе дизайна микроструктур.

Наряду с расширением таких возможностей компьютерного дизайна необходимо обратить внимание на то, что 3D модели фазовых диаграмм (как реальных систем, так и их прототипов) помогают выявлять ошибки в графике при ошибочных интерпретациях данных эксперимента и расчетов (термодинамических или первопринципных). Например, в изобарной фазовой диаграмме тройной системы, состоящей всего из шести фазовых областей, точки двух бинарных эвтектик соединяют по ошибке не одной, а двумя линиями [33]. Производной от такой диаграммы является диаграмма системы Ag–Cu–Ni, содержащая дополнительно три фазовые области: L1 + L2, L1 + L2 + B(C) и B + C (рис. 2). Для этой диаграммы в работах [14, 15] показана (также по ошибке) трехфазная субсолидусная область Ag + Cu + Ni (рис. 5 и 6), существование которой запрещает схема фазовых реакций.

Что касается системы Ag–Cu–Pb, то можно уверенно использовать информацию, приведенную в работе [22] по двойной системе Ag–Pb и в Атласе [21] по тройной системе, но с учетом ошибок, обнаруженных в Атласе [16].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в соответствии с госзадачей ФГБУН ИФМ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 0270-2021-0002).

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/S0044457X22600852>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. P. 25. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-04>
2. Lutsyk V.I., Zyryanov A.M. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. V. 804. P. JJ9.18.1.
3. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 894. [Vorob'eva V.P., Зеленая А.Э., Луцык В.И. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 798.] <https://doi.org/10.1134/S003602362106022X>
4. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2021. V. 42. P. 1753. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
5. Cesaris P.D. // Gazz. Chim. Ital. 1913. V. 25. P. 365 (цит. по [9, 16]).
6. Guertler W., Bergmann A. // Z. Metallkd. 1933. V. 25. P. 53 (цит. по [9, 16]).
7. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Amsterdam: Elsevier, 1966.
8. Siewert T.A., Heinen R.W. // Metall. Trans. A. 1977. V. 8A. P. 515 (цит. по [9, 16]).
9. Chang Y.A., Goldberg D., Neumann J.P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. № 3. P. 621.
10. Luo H.-T., Chen S.-W. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 5059.
11. Liu X.J., Ohnuma I., Wang C.P. et al. // J. Electron. Mater. 2003. V. 32. № 11. P. 1265. <https://doi.org/10.1007/s11664-003-0021-6>
12. Chiu C.-N., Huang Y.-C., Zi A.-R. et al. // Mater. Trans. 2005. V. 46. № 11. P. 2426. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2426>
13. Liu X.J., Wang C.P., Gao F. et al. // J. Electron. Mater. 2007. V. 36. № 11. P. 1429. <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0247-9>
14. Liu X.J., Gao F., Wang C.P. et al. // J. Electron. Mater. 2008. V. 37. № 2. P. 210. <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0315-1>
15. Ohnuma I., Saegusa T., Takaku Y. et al. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0537-x>
16. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering compiled / Eds. Dinsdale A. et al. Brno: Vydavatelství KNIHAR, 2008. V. 1. P. 289.
17. Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хімічных навук. 2021. Т. 57. № 1. С. 15. [Parfenova M.D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. // Proc. National. Academy of Sciences of Belarus, Chemical. Series. 2021. V. 57. № 1. P. 15. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24>]
18. Hayes F.H., Lukas H.L., Effenberg G., Petzow G. // Z. Metallkd. 1986. V. 77. P. 749. <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcupb.html>
19. Lee B.-Z., Oh C.-S., Lee D.N. // J. Alloys Compds. 1994. V. 215. P. 293.
20. Bolcavage A., Kao C.R., Chen S.-L., Chang Y.A. Thermodynamic Calculation of Phase Stability Between Copper and Lead-Indium Solder, Applications of Thermodynamics in Synthesis and Processing of Material. Warrendale, 1995. P. 171.
21. COST MP0602 – Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Atlas of Phase Diagrams compiled / Eds. Dinsdale A. et al. 2012. V. 1. P. 218.
22. Hassam S., Boa D., Benigni P., Rodes J. // Thermochem. Acta. 2010. V. 510. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.06.020>
23. Ohnuma I., Ishida K. // Tecnol. Metal. Mater. Miner. 2016. V. 13. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.1085>

24. Takaku Y., Ohnuma I., Kainuma R. *et al.* // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. № 11. P. 1926.
<https://doi.org/10.1007/s11664-006-0295-6>
25. Wang C.P., Liu X.J., Ohnuma I. *et al.* // Science. 2002. V. 297. № 5583. P. 990.
<https://doi.org/10.1126/science.1073050>
26. Zhao J.Z., He J., Hu Z.Q. *et al.* // Z. Metallkd. 2004. V. 95. № 5. P. 362.
<https://doi.org/10.3139/146.017967>
27. Wu M., Ludwig A., Pelzer M. *et al.* // Adv. Eng. Mater. 2005. V. 7. № 9. P. 846.
<https://doi.org/10.1002/adem.200500098>
28. He J., Zhao J.Z., Ratke L. // Acta Mater. 2006. V. 54. № 7. P. 1749.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.023>
29. Kaptay G. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2125.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1902-2>
30. Wang C.P., Liu X.J., Kainuma R. *et al.* // Metal. Mater. Trans. A. 2004. V. 35. № 4. P. 1243.
<https://doi.org/10.1007/s11661-004-0298-y>
31. Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams / Eds. Watson A., Kroupa A. Stuttgart, 2021. V. 20. 554 p.
32. Ahmedov E.J., Aliev Z.S., Babanly D.M. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 538. [Ахмедов Э.Дж., Алиев З.С., Бабанлы Д.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 498.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040021>
33. Zaitseva I.Ya., Kovaleva I.S., Fedorov V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 261. [Зайцева И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 297].
<https://doi.org/10.1134/S0036023610020191>

УДК 541.49+546.723+547.854.5/.83

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С БАРБИТУРОВОЙ И 2-ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. А. П. Лакеев^{a, b, *}, Н. М. Коротченко^a, И. А. Курзина^a^aНациональный исследовательский Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия^bТомский национальный исследовательский медицинский центр РАН, Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга, пр-т Ленина, 3, Томск, 634028 Россия

*e-mail: lakeevs@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Методами спектрофотометрии и рН-метрии в диапазоне рН 1.3–3.3 ($I = 0.1$ (NaCl), $t = 20^\circ\text{C}$) изучено комплексообразование в системах, содержащих хлорид железа(III) и барбитуровую (H_2BA) или 2-тиобарбитуровую (H_2TBA) кислоту. Установлено наличие комплексных частиц состава 1 : 1 как с моно-, так и с депротонированной формой лиганда, определены их константы устойчивости (в лог. ед.): $^1[\text{FeHBA}]^{2+}$ (3.49 ± 0.15), $[\text{FeHTBA}]^{2+}$ (2.69 ± 0.07), $[\text{FeBA}]^+$ (12.22 ± 0.13) и $[\text{FeTBA}]^+$ (11.05 ± 0.08). Показано, что более высокая термодинамическая устойчивость барбитуратных комплексов по сравнению с 2-тиобарбитуратными обусловлена большей основностью барбитурат-аниона. На основании полученных величин констант устойчивости предложено использовать ортофосфат-, фторид- и этилендиаминтетраацетат-ионы для устранения мешающего влияния железа(III) при определении малонового диальдегида тиобарбитуратным методом. В практическом применении наиболее удобна ортофосфорная кислота, позволяющая как замаскировать железо(III), так и создать сильноокислую среду, необходимую для образования окрашенного аддукта “малоновый диальдегид– H_2TBA ”.

Ключевые слова: барбитуровая кислота, тиобарбитуровая кислота, ионы железа(III), комплексообразование, константы устойчивости

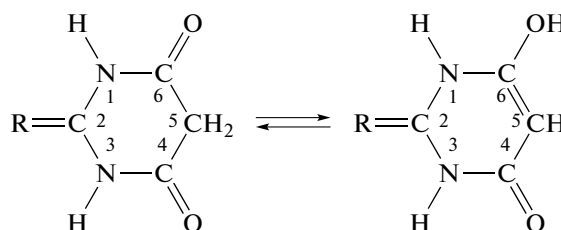
DOI: 10.31857/S0044457X22601171, EDN: GVMNHC

ВВЕДЕНИЕ

Железо – жизненно необходимый микроэлемент, регулирующий процессы дыхания, роста клеток, обмена веществ, синтеза и репарации ДНК [1–3]. В частности, железо(III) в виде гема входит в состав цитохрома P450, изоферменты которого участвуют как в первой фазе метаболизма большого числа экзо- и эндогенных соединений, так и в биосинтезе стероидных гормонов, холестерина, желчных кислот, простаноидов [4]. Очевидно, что железо(III) выступает в роли активного центра связывания различных биолигандов, содержащих в своей структуре донорные атомы азота, кислорода и серы. Типичными представителями последних являются барбитуровые кислоты, принадлежащие к классу лигандов экзогенного происхождения.

Барбитуровая ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, H_2BA) и 2-тиобарбитуровая ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, H_2TBA) кислоты – родо-

начальники обширной группы лекарственных препаратов, обладающих анестезирующим, антисклеротическим, противосудорожным и седативным действием [5, 6]. Отдельные представители класса демонстрируют антибактериальную, противогрибковую, противовоспалительную, противовирусную и противораковую активность [5–10]. В аналитической практике H_2BA и H_2TBA широко применяются при колориметрическом определении цианидов (реакция Кенига) [11] и малонового диальдегида (МДА) [12] соответственно. В водных растворах кислоты ($\text{R} = \text{O}$ для H_2BA и $\text{R} = \text{S}$ для H_2TBA) существуют преимущественно в кетонной (слева) и енольной (справа) формах [7]:



¹ Для равновесия образования кислого комплекса: $\text{Fe}^{3+} + \text{HL}^- \xrightleftharpoons{\beta_{\text{HL}}} [\text{FeHL}]^{2+}$.

Таблица 1. Результаты определения констант устойчивости комплексных частиц железа(II, III) с анионами барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислот в водном растворе методами спектрофотометрии и рН-метрии

Равновесие	lg K	Метод определения	Условия	Литература
Fe ³⁺ + HBA ⁻ ⇌ [FeHBA] ^{2+*}	3.89 ± 0.11	рН-метрия	t = 25°C, I = 0.1 (фон – NaCl),	[13]
	3.56 ± 0.15	Б–Х**	рН 1.5–2.0	
	3.29 ± 0.08	Изомолярная серия	t = 20°C, I = 0.1 (фон – NaCl), рН 1.3–3.0	Наст. работа
	3.71 ± 0.19	Б–Х		
3.65 ± 0.11	D–рН			
	3.30 ± 0.20	рН-метрия		
Fe ³⁺ + BA ²⁻ ⇌ [FeBA] ⁺	12.13 ± 0.23	Б–Х	t = 20°C, I = 0.1 (фон – NaCl),	
	12.30 ± 0.03	рН-метрия	рН 2.6–3.3	
Fe ³⁺ + HTBA ⁻ ⇌ [FeHTBA] ^{2+*}	2.45 ± 0.07	D–рН	t = 20°C, I = 0.1 (фон – NaCl),	
	2.92 ± 0.07	рН-метрия	рН 1.6–3.1	
Fe ³⁺ + TBA ²⁻ ⇌ [FeTBA] ⁺	10.83 ± 0.12	Изомолярная серия	t = 20°C, I = 0.1 (фон – NaCl),	
	11.27 ± 0.03	рН-метрия	рН 2.5–3.1	
Fe ²⁺ + TBA ²⁻ ⇌ [FeTBA] ⁰	6.56 ± 0.10	рН-метрия	t = 18°C, I = 0.1 (фон – NaClO ₄)	[19]
[FeTBA] ⁰ + TBA ²⁻ ⇌ ⇌ [Fe(TBA) ₂] ²⁻	4.72 ± 0.10			

* Равновесие образования кислого комплекса [27, 28]. ** Метод Бенеси–Хильдебранда.

Наличие электронодонорных атомов азота, кислорода и серы в составе имидной >N–H, карбонильной >C=O и тионной >C=S групп определяет способность H₂BA и H₂TBA выступать в роли моно- или бидентатных лигандов. Кислотные свойства обусловлены атомами водорода гидроксильной –OH (с учетом возможной енолизации группы >C=O) и имидной групп (обе формы, положения 1 и 6).

В литературе имеются сведения о составе и свойствах соединений железа(III) с H₂BA [13, 14] и H₂TBA [7, 15]. За счет образования интенсивно окрашенных комплексов растворимые соли железа(III) находят применение как при количественной оценке содержания указанных барбитуровых кислот (рН 2–4) [13, 16], так и при определении подлинности их производных в фармацевтической химии [17]. Морелли [18] предложил использовать H₂TBA в качестве аналитического реагента на ионы Cu²⁺ и Fe³⁺ при их совместном определении без предварительного разделения. Методом молярных отношений при различных значениях рН установлен стехиометрический состав 1 : 2 доминирующих в системе FeCl₃–H₂TBA комплексов ($\lambda_{\text{макс}} = 375$ нм). Тем не менее в настоящее время процессы комплексообразования между рассматриваемыми компонентами в водном растворе практически не изучены, особенно это касается количественной характеристики равновесий (табл. 1).

В 1964 году Уиллс [20] заметил, что спектрофотометрическое определение МДА тиобарбитурат-

ным методом в присутствии железа(III) приводит к ошибочным результатам в связи со значительным увеличением поглощения ($\lambda = 535$ нм). Он предположил, что причина заключается в образовании 2-тиобарбитуратных комплексов железа(III). Позже Чжоу с коллегой [21] показали, что описанное ранее интерферирующее влияние ионов Fe³⁺ действительно обусловлено формированием комплексных частиц между железом(III) и H₂TBA, обладающих выраженным поглощением при 532 нм или флуоресценцией при 553 нм (характерные максимумы для аддукта МДА–H₂TBA). Авторы приводят вероятный стехиометрический состав комплекса как 1 : 3 (наблюдалось выпадение осадка). Таким образом, присутствие железа, учитывая его биогенный характер, может приводить к ложноположительным результатам биохимических испытаний при количественной оценке МДА, являющегося маркером окислительного стресса, тиобарбитуратным методом. Согласно описанным спектрофотометрическим методикам [12, 22–24], определение МДА в виде аддукта с H₂TBA проводят в сильноокислой среде, используя ортофосфорную и ледяную уксусную кислоты, а также ее хлорзамещенные производные.

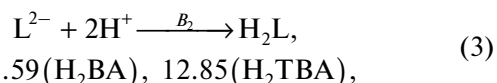
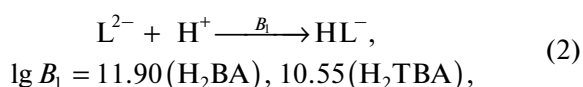
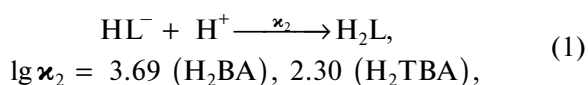
Цель настоящей работы – изучение комплексообразования в системе железо(III)–барбитуровая (2-тиобарбитуровая) кислота, включающее определение состава и термодинамической устойчивости комплексных частиц в водном растворе в кислой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. В качестве исходных реактивов использовали барбитуровую (Реахим, Россия) и 2-тиобарбитуровую (Диаэм, Россия) кислоты марки “ч. д. а.”, гексагидрат хлорида железа(III) “х. ч.” (Реахим, Россия), гидроксид натрия “ч. д. а.” (Химреактив, Россия), хлорид натрия “х. ч.” (база № 1 Химреактивов, Россия), дигидроортофосфат калия “х. ч.” (база № 1 Химреактивов, Россия), дигидрат фторида калия “ч. д. а.” (Реахим, Россия), ортофосфорную “х. ч.” (Химпром, Россия) и соляную “ос. ч.” (Сигма Тек, Россия) кислоты, дигидрат сульфосалициловой кислоты “х. ч.” (база № 1 Химреактивов, Россия), трилон Б (стандарт-титр, Реахим, Россия). В рабочих растворах поддерживали постоянную ионную силу $I = 0.1$ (NaCl) и температуру $t = 20^\circ\text{C}$. Концентрацию лигандов H_2L предварительно уточняли рН-метрическим титрованием раствором щелочи, железа(III) — прямым комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б с применением сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора по известной методике [25]. Для предотвращения процесса гидролиза раствор хлорида железа(III) предварительно подкисляли соляной кислотой. При проведении экспериментов использовали сверхчистую воду (тип I), полученную с применением специализированной системы очистки воды Millipore Direct-Q 5 UV (Merck, США).

Спектрофотометрические измерения в УФ- и видимой областях спектра осуществляли на спектрофотометре Cary-50 (Varian, США) в кварцевых кюветах ($l = 10$ мм, раствор сравнения — вода). Измерение рН проводили с использованием рН-метра-673 (Аналитприбор, Грузия) в концентрационной шкале, для чего стеклянный электрод предварительно калибровали по растворам (H, Na)Cl с различной концентрацией HCl ($I = 0.1$). рН-метрическое титрование при определении констант протонирования анионов лиганда и констант устойчивости комплексных частиц осуществляли раствором предварительно стандартизированной бескарбонатной щелочи ($I = 0.1$) при непрерывном перемешивании и пропускании через титруемый раствор очищенного азота.

Выбор констант протонирования лигандов. В расчетах использовали величины констант протонирования одно- (HL^-) и двухзарядного (L^{2-}) анионов исследуемых лигандов, характеризующие следующие равновесия:



где κ_2 — ступенчатая константа протонирования, а B_1 и B_2 — общие константы протонирования иона L^{2-} .

Ступенчатые константы протонирования κ_2 (в лог. ед.) лигандов определены предварительно методом рН-метрии ($I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$): 3.69 ± 0.02 (H_2BA), 2.30 ± 0.01 (H_2TBA). Общие константы протонирования по первой ступени B_1 (в лог. ед.) взяты из работ [19, 26]: 11.90 ± 0.04 для H_2BA ($I = 0.1$ (KNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$) и 10.55 ± 0.10 для H_2TBA ($I = 0.1$ (NaClO_4), $t = 18^\circ\text{C}$). Общие константы протонирования по второй ступени B_2 получены из соотношения: $\lg B_2 = \lg B_1 + \lg \kappa_2$. Разность температур не учитывалась, поскольку была незначительной (согласно [19], повышение температуры на 13°C приводило к изменению величины $\lg B_1$ лишь на 0.11 ед.).

Определение состава и устойчивости комплексных частиц. Состав и устойчивость комплексных частиц, образующихся в исследуемых системах при заданных условиях, определяли по данным спектрофотометрических (методы изомольных серий, Бенеш-Хильдебранда, D —рН [27, 28]) и рН-метрических измерений в диапазоне рН 1.3—3.3. Эффективную длину волны, при которой наблюдаемое поглощение максимально для комплекса и минимально для свободных металла и лиганда ($D_L = 0$), приняли равной 440 или 540 нм для системы FeCl_3 — H_2BA и 490 или 540 нм для FeCl_3 — H_2TBA . Перед измерениями поглощения смеси выдерживали в течение 1 мин до установления практически постоянного значения D .

Обработка результатов измерений и расчетов. Расчет констант протонирования (“Кислота 1”) и констант устойчивости комплексных частиц по данным спектрофотометрии (“ D —рН”) и рН-метрии (“Бьеррум 1”), построение диаграмм выхода равновесных частиц исследуемых лигандов (“Выход кислоты”) в зависимости от рН водного раствора, а также статистическую обработку полученных результатов (“Дельта”) проводили с применением программ, указанных в скобках [28]. При расчетах общих констант устойчивости комплексных частиц учитывали возможные процессы протонирования аниона лиганда (равновесия (1)–(3)) и гидролиза катиона металла по первой ступени ($\lg K_{h1} = -2.84$ [28]). В случае серии D —рН также принимали во внимание комплексообразование ионов Fe^{3+} с анионами фонового электролита (Cl^-). Для каждой исследуемой системы проводили не менее двух параллельных экспериментов.

Маскирование железа(III) в присутствии 2-тиобарбитурат-аниона. При оценке возможности маскирования железа(III) в присутствии 2-тио-

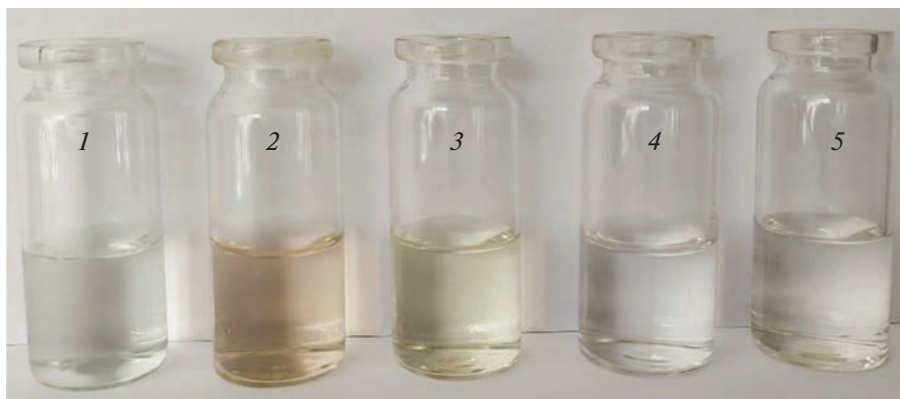


Рис. 1. Визуальное представление растворов, используемых при оценке возможности маскирования железа(III) на фоне H_2TBA ($C_L = C_{\text{Fe}} = C_{\text{смеси}} = 1.68 \times 10^{-3}$ М, $V_{\text{общ}} = 6$ мл, $I \sim 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$): 1 – FeCl_3 (рН 1.35), 2 – $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$ (рН 1.36), 3 – $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ ($C_{\text{добавки}} = 1.68 \times 10^{-3}$ М, рН 1.53), 4 – $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA} + \text{KF(тв.)}$ (рН 1.89), 5 – $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA} + \text{KH}_2\text{PO}_4(\text{тв.})$ (рН 1.77).

барбитурат-аниона использовали ряд известных маскирующих агентов: ортофосфат-, фторид- и этилендиаминтетраацетат-анионы. В качестве образцов сравнения выступали водные растворы 1.68×10^{-3} М FeCl_3 (раствор 1, рН 1.35) и $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$ (1 : 1, раствор 2, $C_{\text{Fe}} = C_L = 1.68 \times 10^{-3}$ М, рН 1.36). Далее к полученной смеси добавляли стехиометрическое количество водного раствора трилона Б (раствор 3, рН 1.53), а также на кончике шпателя вносили твердые KF (раствор 4, рН 1.89) и KH_2PO_4 (раствор 5, рН 1.77). Затем растворы перемешивали, оставляли на 10 мин и фиксировали их окраску (рис. 1). Во всех случаях поддерживали постоянную ионную силу $I = 0.1$ добавлением смеси (Н, Na)Cl и температуру $t = 20^\circ\text{C}$. Вместо KH_2PO_4 в раствор 5 также вносили 10 мкл концентрированной H_3PO_4 ($V_{\text{общ}} = 6$ мл). Все исследуемые растворы были стабильны как минимум в течение суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и устойчивость комплексных частиц. При сливании водных растворов FeCl_3 и H_2L наблюдалось окрашивание смеси в красно-коричневый цвет, сопровождаемое значительным повышением оптической плотности как в УФ-, так и в видимой ($D_L = 0$) областях спектра (рис. 2а и 2б). Электронные спектры поглощения растворов H_2L в УФ-диапазоне (рис. 2а и 2б) содержат выраженные максимумы (табл. 2), обусловленные внутрилигандными переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ в гетероциклических фрагментах рассматриваемых кислот и их функциональных групп [14], а также претерпевающие гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения комплексов. Полоса поглощения систем $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{BA}$ и $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$ в видимом диапазоне (рис. 2а и 2б) образует выраженное

плечо, исходящее из УФ-области, и может принадлежать комплексу с переносом заряда. Согласно работе [13], в спектрах системы $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{BA}$ также присутствовала полоса переноса заряда в области 430–480 нм. Приведенные факты однозначно указывают на протекание процессов комплексообразования в исследуемых системах. Это также косвенно подтверждается тем, что кривые титрования систем $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{L}$ расположены значительно ниже кривых титрования самих кислот, поскольку ион Fe^{3+} способствует вытеснению протона лиганда [13].

Определению состава и термодинамической устойчивости комплексных частиц железа(III) с анионами H_2BA и H_2TBA предшествовало изучение кислотно-основных свойств лигандов методом рН-метрии. Полученные значения логарифмов ступенчатых констант протонирования анионов BA^{2-} (3.69 ± 0.02) и TBA^{2-} (2.30 ± 0.01) при $I = 0.1$ (NaCl) и $t = 20^\circ\text{C}$ удовлетворительно совпадают с имеющимися к настоящему времени литературными данными [7, 13, 19, 26].

Изучение систем $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{L}$ методами изомольных серий (рис. 3) и $D\text{--pH}$ (соотношение $M : L \sim 1 : 1$) показало доминирование в них в условиях эксперимента (рН 1.3–2.4, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$) комплексных частиц состава 1 : 1, содержащих протонированную форму лиганда. В то же время по результатам рН-метрии (рН 2.6–3.1) установлено одновременное присутствие как кислых $[\text{FeHL}]^{2+}$, так и средних $[\text{FeL}]^+$ комплексов. Таким образом, учитывая выход равновесных частиц H_2L в зависимости от рН раствора, образование барбитуратных и 2-тиобарбитуратных комплексов железа(III) в водном растворе можно представить следующими равновесиями:



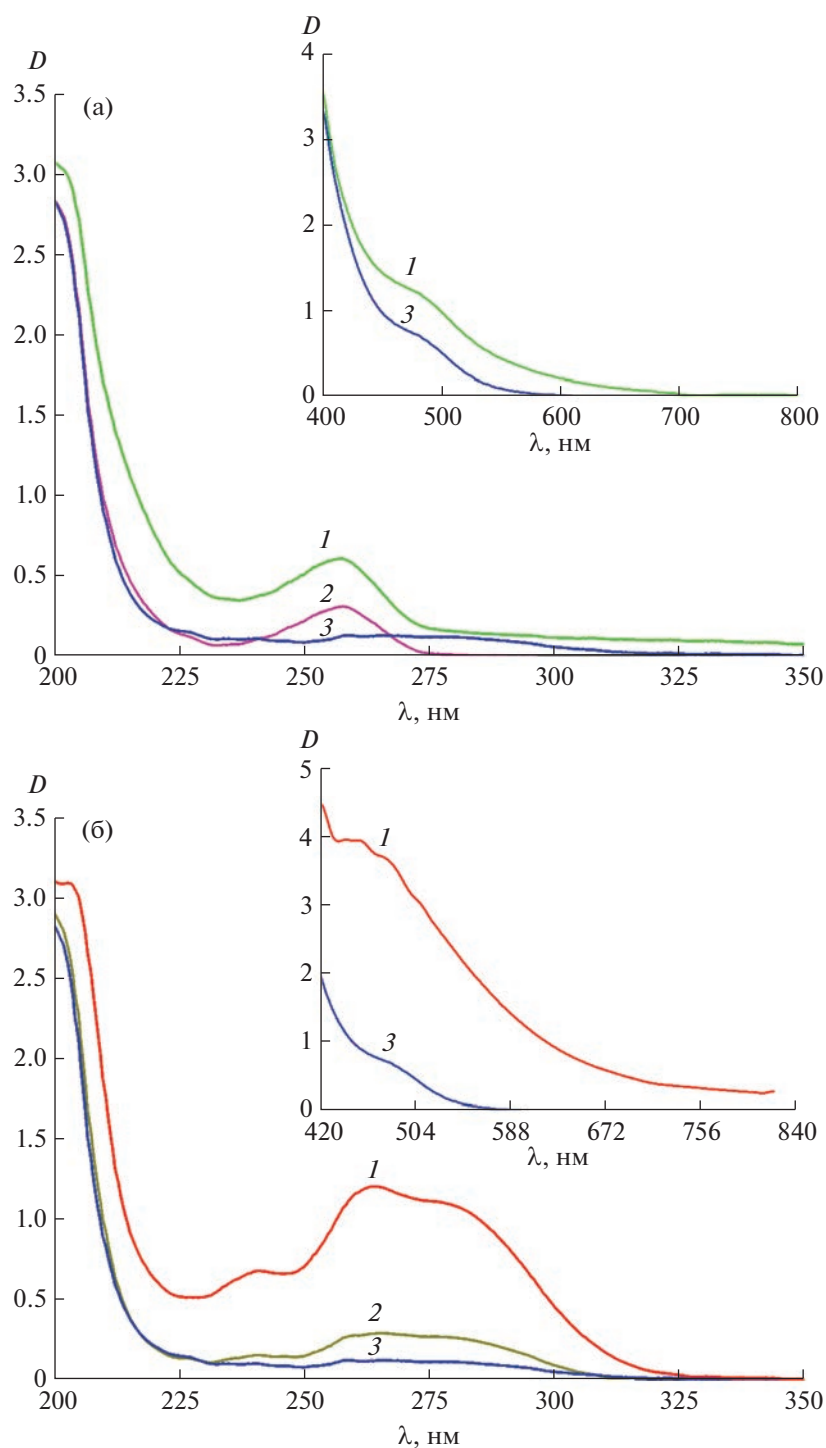


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ($I \sim 0.1$, $\text{pH} \sim 3.0$, $t = 20^\circ\text{C}$) водных растворов $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{L}$ (1), H_2L (2) и FeCl_3 (3) в УФ- ($C_L = C_{\text{Fe}} = C_{\text{смеси}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) и видимой области ($C_L = C_{\text{Fe}} = C_{\text{смеси}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$), где $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{BA}$ (а) или H_2TBA (б).

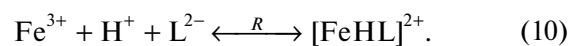
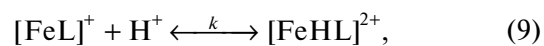
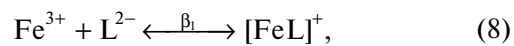
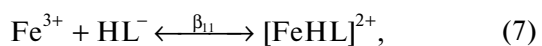
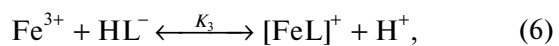


Таблица 2. Результаты УФ-спектрофотометрического изучения систем $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{L}$, а также свободных лигандов в водном растворе ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{L}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ М}$, $I = 0.1$, $\text{pH} \sim 3.0$, $t = 20^\circ\text{C}$, $l = 10 \text{ мм}$)

Система	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм*	$D_{\text{макс}}$
H_2BA	260	—	0.313
$\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{BA}$	257	—3	0.617
H_2TBA	242	—	0.176
	267	—	0.300
	276	—	0.289
$\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$	242	0	0.703
	263	—4	1.222
	271	—5	1.164

*Для величин $\Delta\lambda$ гипсохромное смещение обозначено знаком минус.

По результатам изомолярных серий при использовании областей с молярным соотношением компонентов, близким к 1 : 1, рассчитаны константы устойчивости комплексных частиц $[\text{FeHBA}]^{2+}$ ($\lg\beta_{11} = 3.29 \pm 0.08$, $\text{pH} \sim 1.9$) и $[\text{FeTBA}]^+$ ($\lg\beta_1 = 10.83 \pm 0.12$, $\text{pH} \sim 2.5$). Методом Бенеша–Хильдебранда как при $C_{\text{Fe}} \gg C_{\text{L}}$, так и при $C_{\text{L}} \gg C_{\text{Fe}}$ в системе $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{BA}$ определены константы устойчивости кислого $[\text{FeHBA}]^{2+}$ ($\lg\beta_{11} = 3.71 \pm 0.19$, $\text{pH} \sim 2.1$) и среднего $[\text{FeBA}]^+$ ($\lg\beta_1 = 12.13 \pm 0.23$, $\text{pH} \sim 3.3$) комплексов. Кроме того, обработка экспериментальных данных, по-

лученных методом $D\text{--pH}$ для системы $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{BA}$ ($\text{pH} 1.3\text{--}2.4$), привела к следующим результатам: $n \sim 1$ и $\lg R = 15.55 \pm 0.20$, где n — количество протонов в составе комплекса, R — константа равновесия (10). Из равновесий (2), (7) и (10) следует, что $\lg\beta_{11} = \lg R - \lg B_1 = 15.55 - 11.90 = 3.65$ ($s^2 = 3.02 \times 10^{-3}$). Для системы $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$ ($\text{pH} 1.6\text{--}2.4$) имеем: $n \sim 1$ и $\lg R = 13.00 \pm 0.90$, откуда $\lg\beta_{11} = 13.00 - 10.55 = 2.45$ ($s^2 = 4.23 \times 10^{-3}$).

Указанные методы предполагают преобладание в равновесной смеси лишь единственного комплекса. Однако целесообразность подобных допущений (учет лишь комплексных частиц одного сорта) подтверждается данными рН-метрии, позволяющей учесть одновременное присутствие нескольких комплексных частиц различного состава. Так, обработка рН-метрических данных титрования смеси $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{BA}$ ($\text{pH} 2.6\text{--}3.0$; табл. 3) привела к следующим результатам: $\lg\beta_1 = 12.30 \pm 0.03$, $\lg\beta_{11} = \lg R_{\text{опт}} - \lg B_1 = 15.20 - 11.90 = 3.30$ ($s^2 = 1.03 \times 10^{-2}$). Для системы $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$ ($\text{pH} 2.6\text{--}3.1$) имеем: $\lg\beta_1 = 11.27 \pm 0.03$, $\lg\beta_{11} = \lg R_{\text{опт}} - \lg B_1 = 13.47 - 10.55 = 2.92$ ($s^2 = 4.23 \times 10^{-3}$). Рассчитанные разными методами значения констант устойчивости комплексных частиц $[\text{FeHL}]^{2+}$ и $[\text{FeL}]^+$ удовлетворительно совпадают как между собой, так и с известными к настоящему времени литературными данными [13] (табл. 1), что указывает на правильность выбранной модели расчета и корректность заложенных в нее процессов.

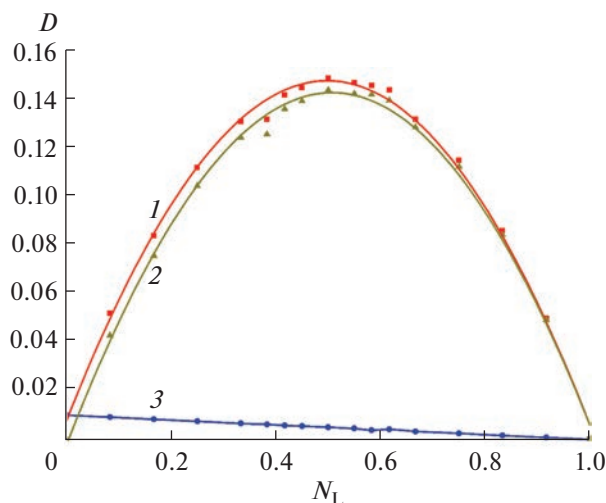


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D от молярной доли лиганда N_L в серии изомолярных растворов системы $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{TBA}$: D_i (1), ΔD_i (2), $D_{\text{Fe}, i}$ (3) (i — номер экспериментальной точки, $\lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ нм}$, $l = 10 \text{ мм}$, $C_{\text{L}}^0 = C_{\text{M}}^0 = 6.00 \times 10^{-3} \text{ М}$, $\Delta D_{\text{макс}} = 0.144$, $V_{\text{общ}} = 6 \text{ мл}$, $\text{pH} \sim 2.5$, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$).

При сопоставлении значений β_{11} и β_1 (табл. 1) видно, что комплексные частицы $[\text{FeHL}]^{2+}$ менее устойчивы, чем $[\text{FeL}]^+$. Это связано с меньшей дентатностью иона HL^- по сравнению с L^{2-} , поскольку в первом случае атом азота имидной группы блокирован протоном и не способен участвовать в координации комплексообразователем. Согласно теории ЖМКО Пирсона и классификации Арланда–Чатта–Дэвиса [29], катион Fe^{3+} , имеющий наполовину заполненный d -подуровень и обладающий близким к сферическому распределению зарядом, является типичной жесткой кислотой (катион класса “А”) и образует наиболее устойчивые комплексы с жесткими основаниями — лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота. Логично, что анион HL^- выступает в качестве монодентатного лиганда, координируясь ионом Fe^{3+} посредством депротонированного атома кислорода гидроксогруппы (см. ранее кето-енольное равновесие), протон которой вытесняется в первую очередь. Координация аниона L^{2-} осуществляется, вероятно, посредством донорных атомов кислорода и азота.

Таблица 3. Исходные данные и результаты расчета константы устойчивости комплекса $[\text{FeBA}]^+$ при одновременном присутствии $[\text{FeHBA}]^{2+}$ по данным рН-метрии ($V_M^\circ = V_L^\circ = 5.00$ мл, $C_L^\circ = 1.04 \times 10^{-2}$ М, $C_M^\circ = 1.00 \times 10^{-2}$ М с $C_{\text{HCl}} = 1.142 \times 10^{-3}$ М, $C_{\text{NaOH}} = 1.68 \times 10^{-2}$ М, $\lg K_{h1} = -2.84$, $\lg B_1 = 11.90$, $\lg B_2 = 15.59$, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$)

$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	pH	$\lg \beta_1$	$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	pH	$\lg \beta_1$	$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	pH	$\lg \beta_1$
0.20	2.60	12.25	1.10	2.71	12.38	2.00	2.90	12.25
0.40	2.60	12.38	1.20	2.73	12.37	2.10	2.91	12.27
0.50	2.61	12.40	1.40	2.78	12.31	2.20	2.92	12.29
0.60	2.63	12.38	1.50	2.80	12.30	2.40	2.95	12.30
0.80	2.66	12.39	1.60	2.83	12.25	2.50	2.96	12.33
0.90	2.68	12.37	1.80	2.87	12.23	2.60	2.97	12.35
1.00	2.69	12.40	1.90	2.89	12.23	2.80	2.98	12.42

$\lg \bar{\beta}_1 = 12.30 \pm 0.03$, $\lg \beta_{11} = 3.30$ ($s^2 = 1.03 \times 10^{-2}$).

Найденные значения β_{11} для $[\text{FeHTBA}]^{2+}$ и $[\text{FeHBA}]^{2+}$, β_1 для $[\text{FeTBA}]^+$ и $[\text{FeBA}]^+$ хорошо коррелируют между собой, а также с величиной β_1 2-тиобарбитуратного комплекса железа(II) $[\text{FeTBA}]^0$ [19] (табл. 1). Из простых электростатических представлений для катионов со сферическим распределением заряда (или близким к нему) следует, что комплекс тем устойчивее, чем больше заряд и меньше размер ионов, входящих в его состав. Удобным критерием оценки комплекссообразующей способности ионов является величина их ионного потенциала ϕ ($\phi = z_u/r_u$) [30, 31]: более устойчив тот комплекс, у которого значение ϕ больше (при одинаковом составе комплексов). Действительно, большая устойчивость 2-тиобарбитуратного комплекса железа(III) $[\text{FeTBA}]^+$ по сравнению с таковым для железа(II) $[\text{FeTBA}]^0$ (табл. 1) связана с изменением электростатических характеристик катионов при переходе от Fe^{2+} (d^6 , $r_u = 0.92$ Å, $z_u = +2$, $\phi = 2.17$) к Fe^{3+} (d^5 , $r_u = 0.79$ Å, $z_u = +3$, $\phi = 3.80$). Как следствие, в комплексе $[\text{FeTBA}]^+$ реализуется более сильное электростатическое взаимодействие М–L, чем в частице $[\text{FeTBA}]^0$. Помимо этого чем выше основность лиганда, тем прочнее образующиеся комплексы: ион Fe^{3+} , как и протон, преимущественно связывается с более основным лигандом. Так, при сравнении устойчивости 2-тиобарбитуратных ($\lg B_1 = 10.55$, $\lg B_2 = 12.85$, $\lg \kappa_2 = 2.30$) и барбитуратных ($\lg B_1 = 11.90$, $\lg B_2 = 15.59$, $\lg \kappa_2 = 3.69$) комплексов (табл. 1) видно, что анионы НВА[–] и ВА^{2–} обладают большей основностью, чем НТВА[–] и ТВА^{2–}. В результате барбитуратные комплексы оказываются на порядок более устойчивыми, чем 2-тиобарбитуратные аналоги.

Маскирование железа(III) в присутствии 2-тиобарбитурат-аниона. Известно, что ионы биогенных металлов, присутствующие в биологических жидкостях животных и человека, могут оказывать

существенное интерферирующее влияние на результаты различных биохимических исследований. В частности, мешающее влияние ионов Fe^{3+} при изучении состояния перекисного окисления липидов тиобарбитуратным методом обусловлено их взаимодействием с H_2TBA и образованием интенсивно окрашенного продукта [20, 21].

В работе [20] установлено, что добавление различных хелатообразующих агентов (трилон Б, желатин, овальбумин, разбавленная лошадиная сыворотка) к смеси МДА и H_2TBA в присутствии железа(III) приводит к заметному уменьшению поглощения раствора. Наблюдаемое явление можно объяснить связыванием железа(III) в более прочный и менее окрашенный по сравнению с 2-тиобарбитуратным комплекс. Так, для $[\text{FeEdta}]^-$ (Edta^{4-} – остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4Edta) $\lg \beta_1 = 25.10$ ($I = 0.1$ (NaClO_4), $t = 20^\circ\text{C}$) [32], что значительно больше соответствующего значения для $[\text{FeTBA}]^+$ (табл. 1). Белки содержат большое количество N- и O-донорных функциональных групп и способны связывать ион Fe^{3+} в прочные хелатные комплексы. С другой стороны, добавление цитрата натрия (Na_3Cit), глицина (HGly), аланина (HAla), фенилаланина (HPhe) или глутаминовой кислоты (H_2Glu) не оказывает влияния на поглощение смеси. По всей видимости, это обусловлено тем, что образующиеся комплексные частицы обладают меньшей или близкой устойчивостью по сравнению с $[\text{FeTBA}]^+$. Например, для $[\text{FeGly}]^{2+}$ $\lg \beta_1 = 8.57$ ($I = 0.5$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$) [33], $[\text{FeAla}]^{2+}$ $\lg \beta_1 = 8.96$ ($I = 0.5$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$) [34], $[\text{FeGlu}]^+$ $\lg \beta_1 = 11.81$ ($I = 0.5$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$) [35], $[\text{FeCit}]^0$ $\lg \beta_1 = 11.21$ ($I = 0.1$ (KNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$) [36].

Из вышесказанного следует, что для устранения мешающего влияния железа(III) при определении МДА тиобарбитуратным методом в силь-

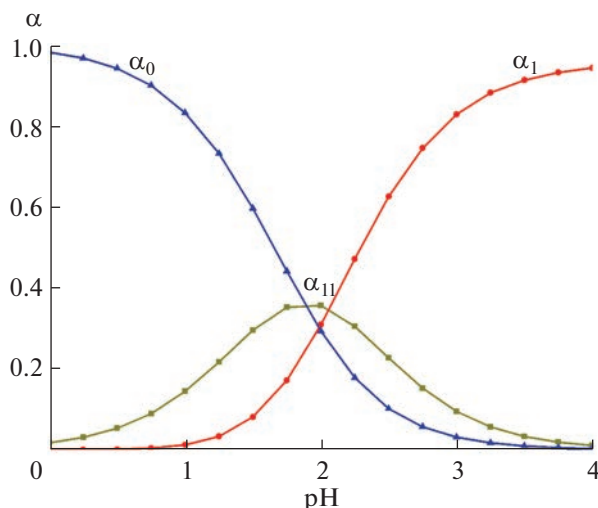


Рис. 4. Диаграмма выхода 2-тиобарбитуратных комплексов частиц железа(III) в зависимости от pH водного раствора ($C_L = 0.01$ M, $\lg B_1 = 10.55$, $\lg B_2 = 12.85$, $\lg K_{f1} = -2.84$, $\lg \beta_{11} = 2.69$, $\lg \beta_1 = 11.05$): $[\text{Fe}^{3+}]$ (α_0), $[\text{FeHTBA}^{2+}]$ (α_{11}), $[\text{FeTBA}^+]$ (α_1).

нокислой среде логично использовать трилон Б. Образующийся комплекс $[\text{FeEdta}]^-$ более устойчив, чем $[\text{FeTBA}]^+$, и значительно не поглощает в области 530–540 нм (интервал нахождения характерного максимума для аддукта МДА– H_2TBA) [37], что позволяет избежать возможных спектральных помех. Для маскирования ионов Fe^{3+} в аналитической практике часто применяют фторид- и ортофосфат-ионы. Поскольку устойчивость фторидных комплексов железа(III) ($\lg \beta_3 = 12.53$; $I = 0.1$ (KNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$ [38]) больше, чем $[\text{FeTBA}]^+$, фторид-ионы также можно рекомендовать для маскировки ионов Fe^{3+} . Кислые ортофосфатные комплексы железа(III), например $[\text{FeHPO}_4]^+$ ($\lg \beta_{11} = 8.59$; $I = 0.15$ (NaCl), $t = 25^\circ\text{C}$ [39]), обладают меньшей устойчивостью по отношению к $[\text{FeTBA}]^+$. В связи с этим ортофосфат-ионы могут быть использованы в качестве маскирующего агента в области доминирования комплекса $[\text{FeHTBA}]^{2+}$ при $\text{pH} < 2$ (рис. 4).

Высказанные выше на основании сопоставления констант устойчивости комплексов железа(III) предположения согласуются с экспериментальными данными. Как видно из рис. 1, раствор 4 с KF и раствор 5 с KH_2PO_4 оказались бесцветными по сравнению с окрашенным раствором сравнения 2. Добавление 10 мкл концентрированной H_3PO_4 вместо KH_2PO_4 также приводит к обесцвечиванию раствора. Таким образом, H_3PO_4 может быть использована как для создания кислой среды ($\text{pH} \sim 2\text{--}3$ [23]), необходимой для протекания реакции взаимодействия МДА и H_2TBA , так и для маскирования ионов Fe^{3+} . При добавлении раствора

трилона Б (раствор 3) наблюдается возникновение желтой окраски (диапазон длин волн 565–590 нм), которая, как ожидается, не должна оказывать влияния на поглощение аддукта МДА– H_2TBA [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектрофотометрии и pH-метрии в системах $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{L--H}_2\text{O}$ ($\text{pH } 1.3\text{--}3.3$, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$), где H_2L – барбитуровая или 2-тиобарбитуровая кислота, показано формирование комплексных частиц, установлено соотношение металл : лиганд, а также формы нахождения лиганда в составе образующихся комплексов ($[\text{FeHL}]^{2+}$ и $[\text{FeL}]^+$), определены их константы устойчивости. Показано, что при изучении состояния перекисного окисления липидов железа(III) как мешающий эндогенный компонент может быть замаскировано действием трилона Б, KF или KH_2PO_4 , а также добавлением H_3PO_4 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao J., Zhou Q., Wu D. et al. // Clin. Chim. Acta. 2021. V. 513. P. 6. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2020.12.005>
2. Muckenthaler M.U., Rivella S., Hentze M.W. et al. // Cell. 2017. V. 168. № 3. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2016.12.034>
3. Balla J., Jeney V., Varga Z. et al. // Acta Physiol. Hung. 2007. V. 94. № 1–2. P. 95. <https://doi.org/10.1556/APhysiol.94.2007.1-2.9>
4. Пальцев М.А., Кукуес В.Г., Фисенко В.П. Молекулярные механизмы взаимодействия лекарственных средств. М.: АстраФармСервис, 2004. 224 с.
5. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 265. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.002>
6. Shafiq N., Arshad U., Zarren G. et al. // Curr. Org. Chem. 2020. V. 24. № 2. P. 129. <https://doi.org/10.2174/1385272824666200110094457>
7. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2014. 245 с.
8. Lee J.-H., Lee S., Park M.Y. et al. // Virol. J. 2011. V. 8. Article 18. <https://doi.org/10.1186/1743-422X-8-18>
9. Balas V.I., Verginadis I.I., Geromichalos G.D. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2011. V. 46. № 7. P. 2835. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.04.005>
10. Lee S.Y., Slagle-Webb B., Sharma A.K. et al. // Anticancer Res. 2020. V. 40. № 11. P. 6039. <https://doi.org/10.21873/anticancer.14625>

11. *Suzuki O., Watanabe K.* Drugs and poisons in humans. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 672 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-27579-7>
12. *Zeb A., Ullah F.* // J. Anal. Methods Chem. 2016. V. 2016. Art. 1. <https://doi.org/10.1155/2016/9412767>
13. *Korotchenko N.M., Skorik N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 12. P. 2099. [*Коротченко Н.М., Скорик Н.А.* // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 12. С. 2099.]
14. *Refat M.S., El-Korashy S.A., Ahmed A.S.* // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2008. V. 71. № 3. P. 1084. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.03.001>
15. *Zaki Z.M., Mohamed G.G.* // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2000. V. 56A. № 7. P. 1245. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00225-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00225-5)
16. *Lakeev A.P., Korotchenko N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1232. [*Лакеев А.П., Коротченко Н.М.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1105.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620080082>
17. *Глуценко Н.Н., Плетенева Т.В., Попков В.А.* Фармацевтическая химия. М.: Академия, 2004. 384 с.
18. *Morelli B.* // Analyst. 1983. V. 108. P. 870. <https://doi.org/10.1039/AN9830800870>
19. *Singh B.R., Jain R.K., Jain M.K. et al.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 78. № 1–3. P. 175. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87144-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87144-0)
20. *Wills E.D.* // Biochim. Biophys. Acta. 1964. V. 84. № 4. P. 475. [https://doi.org/10.1016/0926-6542\(64\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0926-6542(64)90016-2)
21. *Zhou L., Sorenson J.R.J.* // J. Inorg. Biochem. 1998. V. 72. № 3–4. P. 217. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(98\)10083-1](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(98)10083-1)
22. *Senthilkumar M., Amaresan N., Sankaranarayanan A.* Plant-microbe interactions: Laboratory techniques. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2021. 296 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1080-0>
23. *Weitner T., Inić S., Jablan J. et al.* // Croat. Chem. Acta. 2016. V. 89. № 1. P. 133. <https://doi.org/10.5562/cca2902>
24. *Muñoz A.H.S., Puga M.P., Wrobel K. et al.* // Microchim. Acta. 2004. V. 148. № 3–4. P. 285. <https://doi.org/10.1007/s00604-004-0276-5>
25. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
26. *Türkel N., Aksoy M.S.* // Int. J. Anal. Chem. 2014. V. 2014. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2014/243175>
27. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
28. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений. Томск: ТГУ, 2009. 92 с. <https://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000398727> (23.08.2022)
29. *Киселев Ю.М., Добрынина Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007. 352 с.
30. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
31. *Кумок В.Н.* Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: ТГУ, 1977. 230 с.
32. *Sillén L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. Pt. 3 (2). L.: Chemical Society, 1964. 865 p.
33. *Djurdjević P.* // Transit. Met. Chem. 1990. V. 15. P. 345. <https://doi.org/10.1007/BF01177459>
34. *Djurdjević P., Jelić R.* // Transit. Met. Chem. 1993. V. 18. P. 457. <https://doi.org/10.1007/BF00136603>
35. *Djurdjević P., Jelić R.* // Transit. Met. Chem. 1997. V. 22. P. 284. <https://doi.org/10.1023/A:1018476810838>
36. *Field T.B., McCourt J.L., McBryde A.E.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. № 17. P. 3119. <https://doi.org/10.1139/v74-458>
37. *Yavuz T., Pelit L.* // Turk. J. Chem. 2020. V. 44. № 2. P. 435. <https://doi.org/10.3906/kim-1909-10>
38. *Yuchi A., Hotta H., Wada H. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. № 4. P. 1379. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.1379>
39. *Al-Sogair F., Marafie H.M., Shuaib N.M. et al.* // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. № 9. P. 1097. <https://doi.org/10.1080/0095897021000010053>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.723.54+544.47+546.8

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАНАДИЙ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

© 2023 г. Н. А. Жилиева^{а, *}, В. И. Елизарова^а, Е. Ю. Миронова^а, А. А. Малков^б, И. С. Бодалёв^б,
А. А. Малыгин^б, А. Б. Ярославцев^{а, с}

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

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

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

*e-mail: zhilyaeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Представлены сравнительные результаты исследования процесса окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) на каталитических ванадий-фосфороксидных системах, нанесенных методом молекулярного наслаивания на поверхность оксидных носителей (Al_2O_3 , SiO_2). Установлено, что наиболее высокие активность в ОДЭ и селективность по этилену проявляют ванадий-фосфорсодержащие катализаторы. Показано влияние кислотности каталитических систем на активность и селективность процесса. Селективность процесса ОДЭ по этилену достигает 90%. Повышение концентрации кислорода в исходной смеси от 3.5 до 20% приводит преимущественно к понижению селективности процесса ОДЭ по отношению к выходу этилена.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование, этан, этилен, ванадий-фосфороксидные системы, молекулярное наслаивание

DOI: 10.31857/S0044457X22600918, **EDN:** GVDJNL

ВВЕДЕНИЕ

Переработка природного газа и его компонентов (метан, этан) в ценные продукты (этилен и другие соединения) является чрезвычайно актуальной задачей [1, 2]. В некоторых месторождениях природного газа, попутных газах (в концентрациях до 10–15%) и в газах пиролиза нефтяного сырья – отходах получения олефинов C_2 – C_4 (до 5%) присутствует этан. Этот ценный углеводород практически не используется и сжигается вместе с метаном. Его выделение и конверсия в этилен путем окислительного дегидрирования (ОДЭ) позволят получать дешевый этилен и продукты его полимеризации, потребность которых с каждым годом растет [3, 4]. Исследования в области ОДЭ направлены на поиск эффективных и селективных катализаторов. В настоящее время наиболее изученными и перспективными каталитическими системами для данного процесса являются смеси оксидов Mo, V, Te (или Fe) и Nb [5–11] и катализаторы на основе NiO [12–17], обладающие высокой конверсией и селективностью по этилену. В существенно меньшей степени изучены ка-

тализаторы на основе оксидов ванадия и фосфора (VPO) [18–20]. Указанные системы являются коммерческими катализаторами селективного окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид и используются в промышленности в больших масштабах [21]. Введение фосфора в состав ванадиевых катализаторов приводит к увеличению их каталитической активности и стабильности за счет равномерного распределения частиц металла, позволяет снизить агрегацию частиц [22].

К одним из перспективных катализаторов процесса ОДЭ можно отнести оксиды переходных металлов (V, Nb, Mo), нанесенные на Al_2O_3 с применением метода молекулярного наслаивания (МН) [23]. Этот метод основан на необратимом взаимодействии между низкомолекулярными реагентами и функциональными группами поверхности твердого субстрата с последующим удалением образующихся газообразных продуктов. Данный метод позволяет тонко регулировать как состав, так и строение формирующихся в процессе МН наноструктурированных моно- и многослойных каталитических систем, что поз-

воляет тонко влиять на активность и селективность катализатора [24–26]. Выбор металлов в качестве катализаторов связан с большой активностью в реакции ОДЭ и их свойствами: ванадий отвечает за активацию исходной молекулы этана, а молибден — за селективность процесса по этилену [27]. Ранее была показана возможность использования наноструктурированных катализаторов на основе Mo, Nb, V, Ti на оксиде алюминия, приготовленных методом МН, в реакции ОДЭ [27, 28]. Одним из широко используемых носителей в гетерогенном катализе является пористый оксид кремния [29–33]. Авторы [34] указывают на различие взаимодействия VOP с носителями SiO₂ и Al₂O₃ и изменение дисперсности фосфата ванадия на поверхности катализаторов. Можно полагать [35], что изменение кислотности ванадийфосфатов различного состава и разное взаимодействие их с оксидом кремния будут влиять на их каталитическую активность [36, 37].

Поскольку степень конверсии этана обычно заметно меньше 100%, важной составляющей процесса получения этилена является его выделение из смеси с этаном и продуктами превращения. Их высокоэффективное разделение можно проводить с использованием ионообменных мембран как в протонной, так и в серебряной форме [38, 39].

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности в процессе окислительного дегидрирования этана наноструктурированных ванадий-фосфороксидных систем, нанесенных с помощью метода молекулярного насаивания на поверхность пористых оксидов алюминия и кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей использовали γ -Al₂O₃ марки “АОА-1” (ГОСТ 8136-85) и силикагель марки “ШСКГ” (ГОСТ 3956-76) с размером частиц 0.2–0.4 мм. Оксидные носители перед синтезом обрабатывали в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 5 ч. Синтез ванадий-фосфороксидных наноструктур различного состава и строения на поверхности носителей осуществляли методом МН путем их попеременной обработки в заданной последовательности при температуре 200–300°C парами VOCl₃, H₂O и PCl₃, которые доставляли в реактор в потоке осушенного газа-носителя (для VOCl₃ и PCl₃ — азот, для H₂O — воздух), с удалением после каждой стадии синтеза избытка паров реагента и газообразных продуктов реакции. Более подробно методика синтеза подобных материалов изложена в работах [23, 28]. На поверхности носителей были синтезированы каталитические системы, различающиеся химическим составом и строением и обозначенные как V, VP, VPV, VPVP (буква и ее расположение

слева направо характеризуют последовательность нанесения слоя оксида — ванадия или фосфора). Например, образец VPV получен попеременной обработкой пористой подложки парами VOCl₃, H₂O, PCl₃, H₂O, VOCl₃, H₂O с высушиванием после парофазного гидролиза промежуточных и конечного продуктов в потоке газа-носителя.

Анализ элементного состава синтезированных продуктов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform[®]X. Для рентгенофазового анализа полученных каталитических систем использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku Rotaflex D/MAX-RC.

Морфологию катализаторов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Измерения структурных характеристик исходных и модифицированных образцов осуществляли с использованием адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США).

Кислотные свойства образцов изучали с помощью анализатора хемосорбции УСГА-101 методом термопрограммированной десорбции с использованием в качестве зонда молекул аммиака.

Каталитические исследования в реакции ОДЭ проводили в присутствии кислорода воздуха и газа-носителя гелия в импульсном реакторе ($V_{\text{импульса}} = 1$ мл) в изотермических условиях при температурах 370–450°C и атмосферном давлении. При каждой температуре достигалась стационарная активность катализаторов, что фиксировалось в отдельных экспериментах хроматографическим анализом исходных реагентов и продуктов реакции. Выше 450°C активизировались процессы карбонизации катализатора и эффективность процесса понижалась. Масса навески составляла 0.3 г, объем катализатора — 2 мл. Концентрация этана в исходной смеси составляла 80, 92, 96.5%. Анализ исходных веществ и продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с детектором по теплопроводности и колонкой Porapak Q. Исследовали влияние содержания кислорода ($C_{O_2} = 20, 8, 3.5\%$) в составе исходной смеси (C_2H_6/O_2) на выход этилена и селективность процесса по этилену. Скорость потока составляла 30 мл/мин, время контакта $\tau = 4$ с. Основные параметры процесса (конверсию этана $X_{C_2H_6}$ (%), селективность образования этилена $S_{C_2H_4}$ и его выход $B(C_2H_4)$) рассчитывали по соотношениям:

$$X_{C_2H_6} = \left(C_{(C_2H_6)_0} - C_{(C_2H_6)_f} \right) \times 100 / C_{(C_2H_6)_0}, \quad (1)$$

Таблица 1. Данные химического анализа образцов катализаторов

Катализатор	Содержание ванадия и фосфора, ммоль/г		V/P
	V ^{4+,5+}	P ⁵⁺	
V/Al ₂ O ₃	1.03	—	—
VP/Al ₂ O ₃	0.94	0.73	1.29
VPV/Al ₂ O ₃	1.13	0.76	1.49
VPVP/Al ₂ O ₃	0.83	1.54	0.54
V/SiO ₂	1.27	—	—
VP/SiO ₂	1.09	0.83	1.31
VPV/SiO ₂	1.42	0.84	1.69
VPVP/SiO ₂	1.27	1.46	0.87

где $C_{(C_2H_6)_0}$ — концентрация исходного, а $C_{(C_2H_6)_f}$ — непроореагировавшего этана (%).

$$S_{C_2H_4} = 2C_{C_2H_4} / (2C_{C_2H_4} + C_{CO_2}), \quad (2)$$

где $C_{C_2H_4}$ — концентрация образовавшегося этилена, а C_{CO_2} — оксида углерода.

$$B(C_2H_4) = (X_{C_2H_6} \times S_{C_2H_4} \times v_{C_2H_6}) / m_{g-a}, \quad (3)$$

где $v_{C_2H_6}$ — исходное количество C_2H_6 в петле (ммоль), m_{g-a} — количество грамм-атомов M(V) в навеске катализатора. Погрешность измерений конверсии и селективности составляет 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава вещества модифицированных носителей показал, что максимальное содержание ванадия достигается в системах с покрытием типа VPV (табл. 1). После стадии обработки ванадийсодержащих образцов V и VPV парами трихлорида фосфора и воды количество ванадия в них уменьшается (образцы VP, VPVP). Снижение концентрации ванадия в образцах обусловлено его частичным удалением в газовую фазу в виде оксохлорида ванадила и замещением его на поверхности на фосфорсодержащие группировки вследствие меньшей энергии связи Si(Al)—O—V [40, 41]. При этом количество нанесенного фосфора в образце VPVP после обработки VPV трихлоридом фосфора увеличивается, достигая максимальной величины в продукте VPVP. Можно также предположить, что формирующиеся на стадии хемосорбции фосфорсодержащие группировки могут частично экранировать оксидные активные центры.

Данные сканирующей электронной микроскопии образцов катализаторов показывают, что они состоят из сравнительно крупных агломератов, представляющих собой высокопористые структуры, образованные сращениями мелкодис-

персных оксидов алюминия или кремния (рис. 1а, 1б). На поверхности SiO₂ также присутствуют отдельные более крупные пластинки с диаметром 200–700 нм и толщиной ~10–20 нм. Ванадийфосфатное покрытие однородное и равномерно распределено по всей поверхности катализатора. В образцах катализаторов присутствуют лишь ванадий, фосфор, алюминий (кремний) и кислород (рис. 1в, 1г). При этом атомное соотношение ванадия к алюминию или кремнию в материалах VPV/Al₂O₃ и VPV/SiO₂ составляет около 4 : 100.

Как следует из анализа рентгенограмм образцов на основе Al₂O₃ (рис. 2), при увеличении количества циклов МН новые рефлексы (в сравнении с рефлексами от исходной матрицы) не появляются. Это свидетельствует о рентгеноаморфности синтезируемых на поверхности ванадий-фосфороксидных структур, что неудивительно для тонких покрытий, получаемых методом молекулярного напыления, толщина которых после нескольких циклов обработки обычно не превышает 1–2 нм. В то же время сопоставление рентгенограмм исходного и ванадий-фосфорсодержащих образцов оксида кремния (рис. 3) свидетельствует о появлении пары линий, соответствующих формированию на поверхности носителя гидрата гидрофосфата ванадия [H₄V₃P₃O_{16.5}(H₂O)_x]. Данное соединение содержит фосфор в степени окисления +5, а ванадий в степени окисления +5 и +4 проявляет каталитическую активность в реакции окисления бутана в малеиновый ангидрид [42]. Ванадий(IV) образуется при восстановлении ванадия(V) хлоридом фосфора(III). Дополнительное окисление протекает за счет кислорода воздуха на стадии парового гидролиза. Можно полагать, что причиной формирования более крупных частиц является агломерация ванадийфосфата из-за его слабой адгезии с поверхностью оксида кремния, также имеющей кислотные свойства. Размер частиц ванадийфосфата на ок-

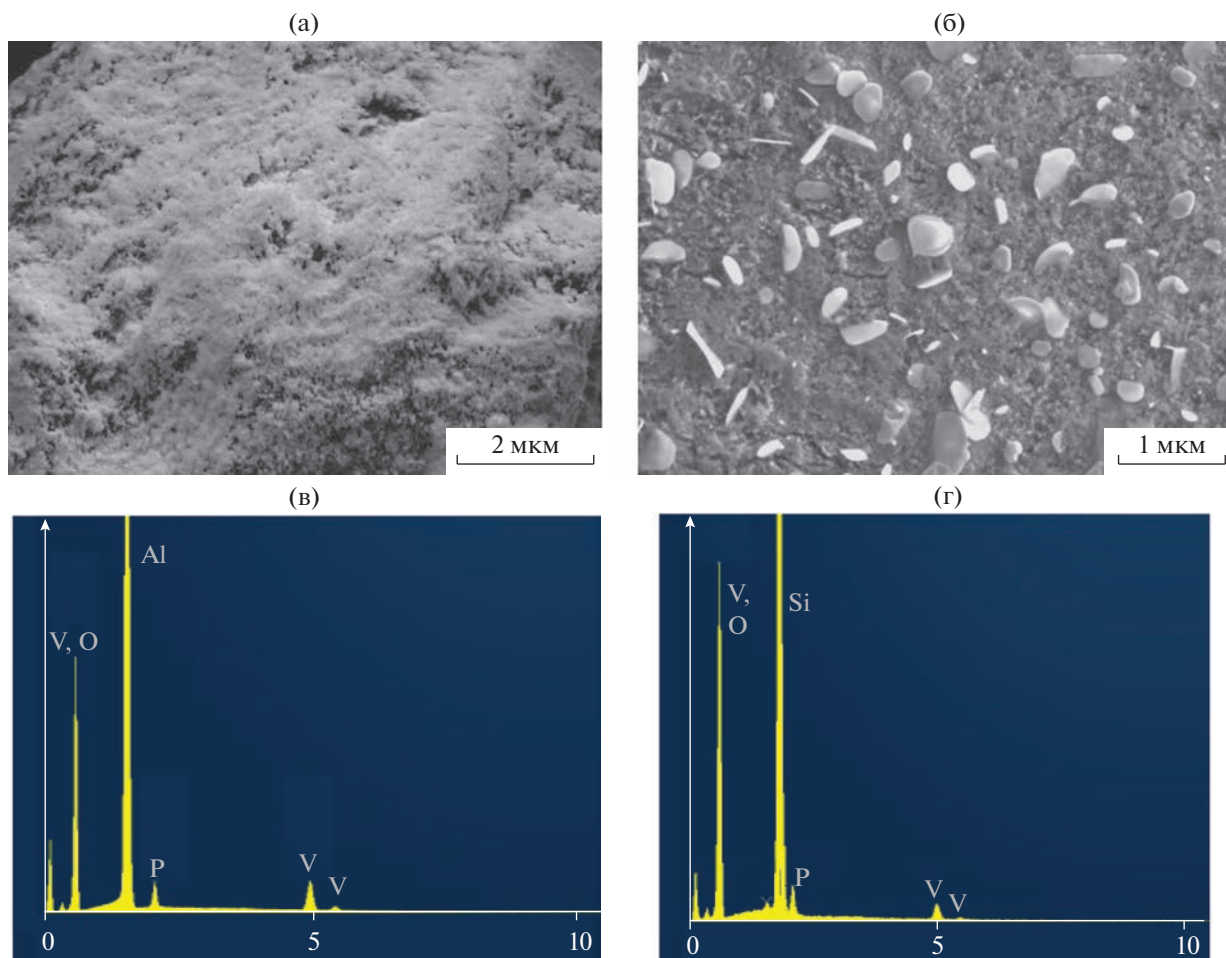


Рис. 1. Микрофотографии (а, б) и рентгеноспектральный анализ (в, г) образцов катализаторов VPV/ Al_2O_3 (а, в) и VPV/ SiO_2 (б, г).

сиде кремния, рассчитанный по формуле Шерре-ра, для разных образцов составляет 6–8 нм. Максимальная интенсивность рефлексов гидрата гидрофосфата ванадия наблюдается для системы VPV/ SiO_2 . Уменьшение их интенсивности при переходе от трехслойной системы VPV/ SiO_2 к четырехслойной VPVP/ SiO_2 согласуется с отмеченным выше снижением концентрации ванадия при обработке парами трихлорида фосфора (табл. 1).

Данные низкотемпературной адсорбции азота показывают, что образцы оксида кремния имеют более развитую поверхность и микропористую структуру по сравнению с Al_2O_3 . По мере наращивания ванадийфосфатной оболочки наблюдается некоторое уменьшение объема мезопор и величины удельной поверхности образцов (табл. 2). Эти результаты хорошо согласуются с данными для оксидных структур, полученных подобным образом [23, 27, 28].

Данные термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака для каталитических систем, нане-

сенных на оксид кремния, представлены на рис. 4. Кислотность полученных катализаторов резко возрастает по сравнению с чистыми носителями. Для всех этих систем наблюдаются пики десорбции аммиака с максимумом при температуре $\sim 190^\circ\text{C}$, причем максимальная их концентрация достигается для катализаторов состава VPV. Согласно данным [43], присутствие координационно-ненасыщенных ионов V заметно увеличивает кислотность этих материалов. Для каталитических систем, нанесенных на оксид алюминия, наблюдаются сходные закономерности (табл. 3).

Сравнительный анализ активности полученных катализаторов в реакции ОДЭ при концентрации кислорода в смеси 8% показывает сходные закономерности изменения их активности в ряду V–VP–VPV–VPVP (рис. 5, 6). Наименьший выход этилена наблюдается для образцов с нанесенным ванадием(V), наибольший – для образцов VPV с максимальным содержанием каталитически активной фазы (рис. 5а, 6а). Селективность

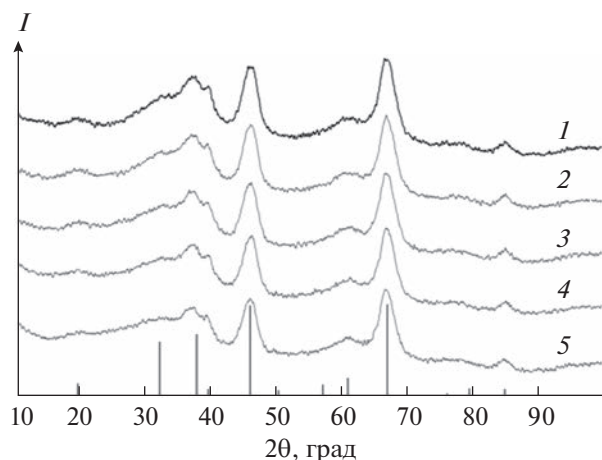


Рис. 2. Рентгенограммы исходного оксида алюминия (1), образцов состава $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{VP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3), $\text{VPV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4), $\text{VPVP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5) и штрих-диаграмма γ - Al_2O_3 (база PDF-2, №79-1558).

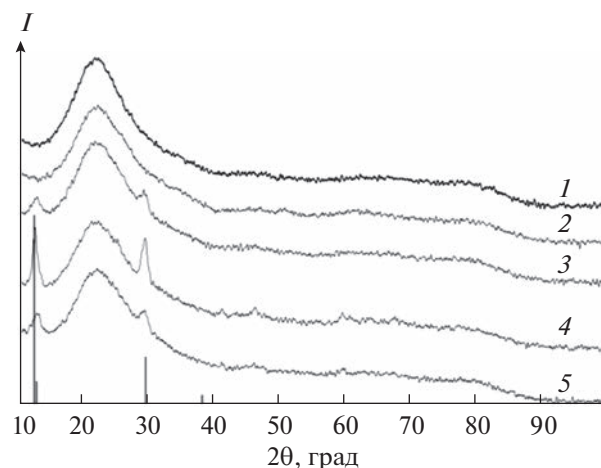


Рис. 3. Рентгенограммы исходного оксида кремния (1), образцов состава V/SiO_2 (2), VP/SiO_2 (3), VPV/SiO_2 (4), VPVP/SiO_2 (5) и штрих-диаграмма гидрата гидрофосфата ванадия $[\text{H}_4\text{V}_3\text{P}_3\text{O}_{16.5}(\text{H}_2\text{O})_x]$ (база PDF-2, №47-0967).

процесса по этилену на образцах VPV на обоих носителях достигает $>85\%$ (рис. 5б, 6б). При синтезе катализатора на поверхности оксидного носителя методом МН практически весь ванадий остается доступным для адсорбции реагирующих этана и кислорода. Однако полученные данные указывают на то, что сам по себе ванадий проявляет сравнительно низкую активность, которая повышается при введении фосфора, оптимальное содержание которого, соответствующее в нашем случае соотношению ванадия к фосфору 1.5–1.7, достигается для систем VPV. Следует отметить, что реально оптимальное соотношение может быть и выше. Нельзя исключать, например, что каталитическая активность этих систем обусловлена формированием на поверхности оксидов рентгеноаморфных гетерополикислот, содержащих ванадий и фосфор, характеризующихся вы-

сокой кислотностью, для которых присутствие фосфора является обязательным, но соотношение М/Р может быть существенно выше.

Выход этилена снижается в 1.8 раза при использовании в качестве носителя оксида кремния, несмотря на более высокое содержание каталитически активной фазы (рис. 5а, 6а), но селективность по этилену для таких систем остается высокой. Данный эффект может быть обусловлен блокированием части каталитически активной фазы в более развитой микропористой структуре силикагеля (табл. 2) или более слабым взаимодействием носителя с ней.

Неожиданным для данной системы оказывается повышение селективности по этилену с ростом температуры. Обычно при этом селективность понижается за счет более интенсивного ро-

Таблица 2. Адсорбционные характеристики синтезированных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	S_{MESO} , $\text{м}^2/\text{г}$	S_{MICRO} , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}$, нм
Al_2O_3	225	210	15	0.68	12
$\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$	212	203	9	0.63	11.8
$\text{VP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	193	7	0.59	11.8
$\text{VPV}/\text{Al}_2\text{O}_3$	192	185	7	0.55	11.6
$\text{VPVP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	194	191	3	0.55	11.3
SiO_2	272	241	31	0.91	13.3
V/SiO_2	255	222	33	0.84	13.2
VP/SiO_2	228	199	29	0.74	12.9
VPV/SiO_2	233	208	25	0.77	12.9
VPVP/SiO_2	220	200	20	0.68	12.4

Таблица 3. Количество кислотных центров, рассчитанное методом ТПД NH_3 , на исследуемых каталитических системах

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль/г
V/ Al_2O_3	57
VP/ Al_2O_3	70
VPV/ Al_2O_3	95
VPVP/ Al_2O_3	90
V/ SiO_2	55
VP/ SiO_2	60
VPV/ SiO_2	103
VPVP/ SiO_2	87

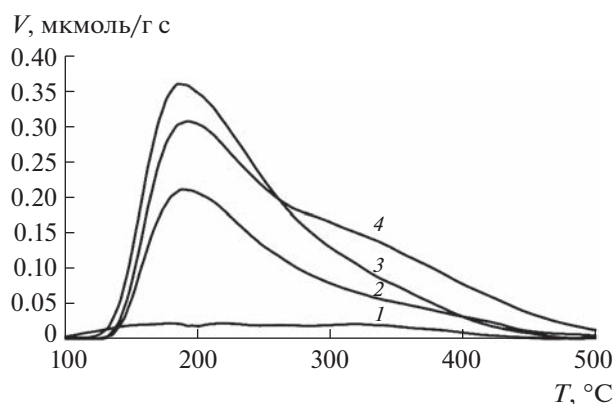
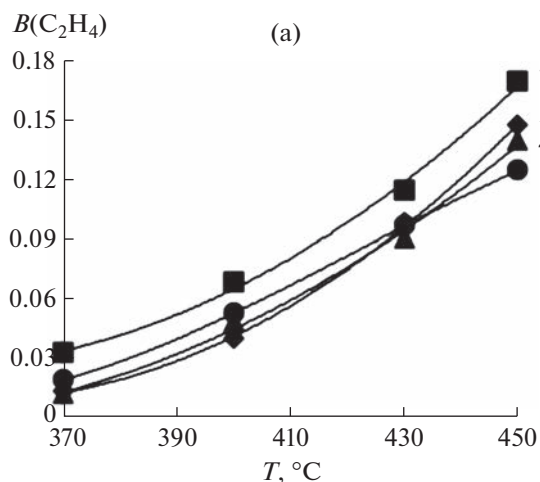


Рис. 4. ТПД NH_3 для SiO_2 (1) и нанесенных на его поверхность ванадий-фосфорсодержащих катализаторов VP (2), VPV (3) и VPVP (4).



ста скорости нежелательных реакций. Однако в нашем случае это сказывается лишь при еще более высоких температурах, когда существенную роль начинают играть процессы образования углерода на катализаторе.

Важную роль в окислительном дегидрировании играет и соотношение концентраций органического соединения и кислорода. Можно было ожидать, что повышение концентрации кислорода в смеси должно привести к повышению конверсии этана. Влияние концентрации кислорода в реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ на каталитическую активность исследуемых структур в процессе ОДЭ представлено на рис. 7. Наиболее высокие значения выхода этилена и селективности по этилену показывают материалы с покрытием VPV. Низкое содержание O_2 в исходной смеси приводит к высокой селективности процесса по этилену с максимальными значениями ~90% на образцах с покрытием VPV (рис. 7б). Неожиданно, что повышение концентрации O_2 в смеси до 20% не столь существенно меняет выход этилена на полученных катализаторах (рис. 7а), но при этом резко снижает селективность процесса по этилену (рис. 7б). Это обусловлено интенсификацией более глубокого окисления при повышенном содержании кислорода. При переходе к катализаторам на основе оксида кремния эти закономерности сохраняются.

Конверсия этана (табл. 4) в исследуемых условиях невелика, максимальное значение 25% достигает на катализаторе VPV/ Al_2O_3 при большем содержании кислорода в исходной смеси (20% O_2), но при этом селективность по этилену составляет около 70% (рис. 7б).

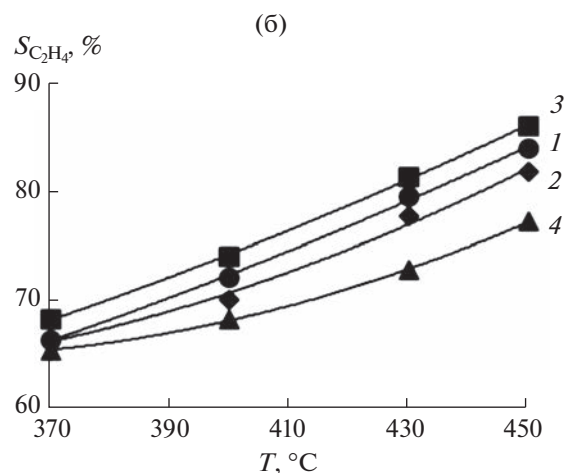


Рис. 5. Выход этилена (ммоль/г-ат. V) (а) и селективность процесса по этилену (%) (б) при различной температуре на ванадий-фосфорсодержащих системах, нанесенных на Al_2O_3 (1 — V, 2 — VP, 3 — VPV, 4 — VPVP). Концентрация кислорода в исходной смеси — 8%, концентрация этана — 92%.

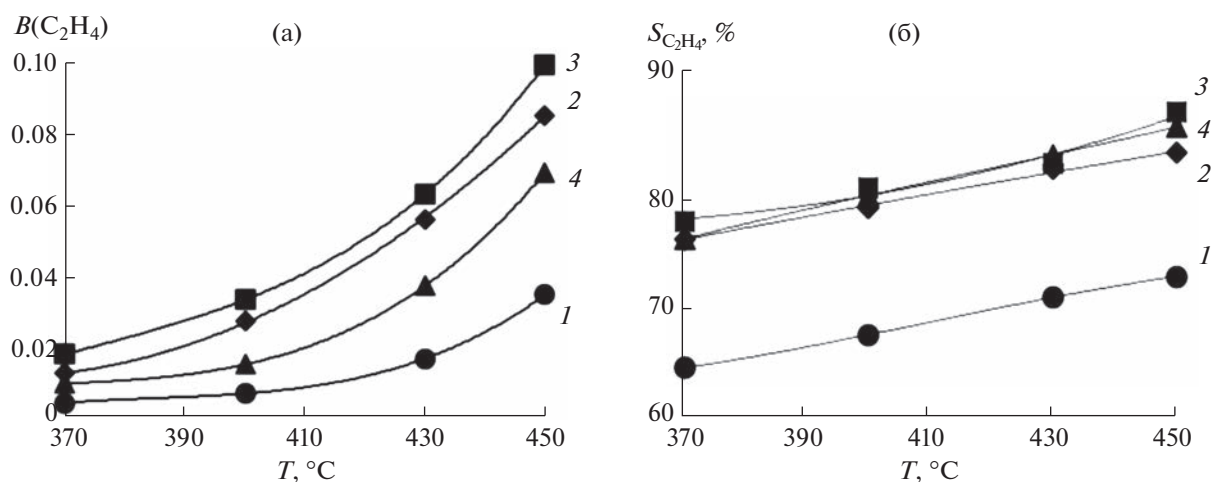


Рис. 6. Выход этилена (ммоль/г-ат. V) (а) и селективность процесса по этилену (%) (б) при различной температуре на ванадий-фосфорсодержащих системах, нанесенных на SiO_2 (1 – V, 2 – VP, 3 – VPV, 4 – VPVP). Концентрация кислорода в исходной смеси – 8%, концентрация этана – 92%.

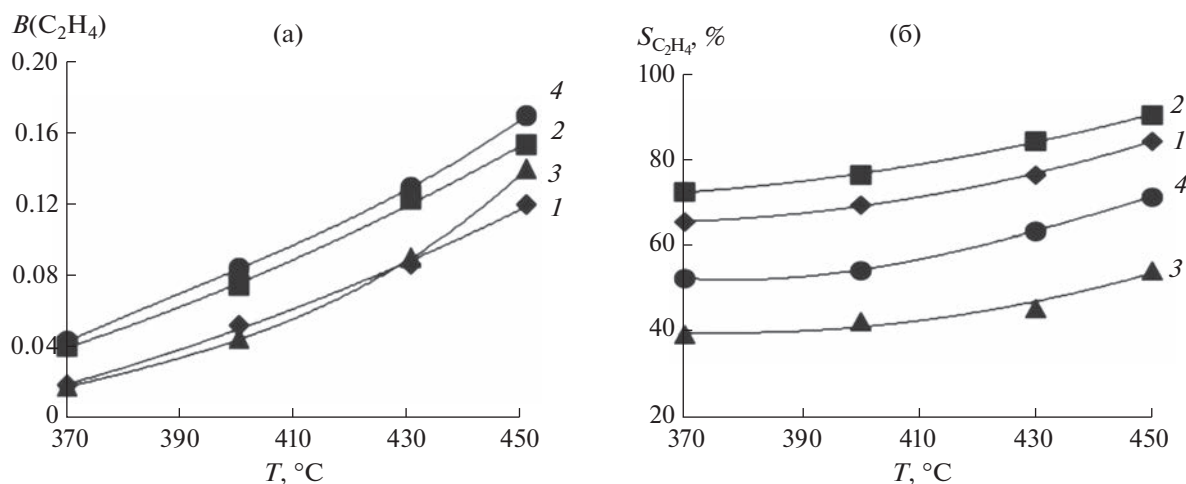


Рис. 7. Выход этилена (ммоль/г-ат. V) (а) и селективность процесса по этилену (%) (б) при различной температуре на ванадий-фосфорсодержащих системах, нанесенных на Al_2O_3 , при различных концентрациях кислорода в исходной смеси: 3.5% (1 – VP, 2 – VPV), 20% (3 – VP, 4 – VPV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярного наслаивания синтезированы наноструктурированные ванадий-фосфороксидные слои разного состава на поверхности пористых оксидов алюминия и кремния. Наибольшая концентрация ванадия наблюдается

после трех циклов обработки обеих подложек последовательно парами $VOCl_3$, H_2O , PCl_3 , H_2O , $VOCl_3$ (образец VPV).

Показано, что катализаторы VPV проявляют более высокую активность в процессе окислительного дегидрирования этана, обеспечивая

Таблица 4. Конверсия этана (%) при температуре реакции 450 °C на катализаторах с разными носителями при различной концентрации кислорода в исходной смеси

Катализатор	Al_2O_3			SiO_2		
	3.5% O_2	8% O_2	20% O_2	3.5% O_2	8% O_2	20% O_2
VP	7	11	15	6	7	14
VPV	10	15	25	9	11	15
VPVP	7	10	14	7	6	14

наиболее высокую селективность по этилену. Более высокий выход этилена достигается при использовании в качестве носителя Al_2O_3 . Показано, что повышение концентрации кислорода в смеси с этаном от 3.5 до 20% незначительно меняет производительность процесса ОДЭ, но приводит к существенному понижению его селективности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИНХС РАН. Подготовка катализаторов методом молекулярного наслаивания осуществлялась в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) в Первом всероссийском инжиниринговом центре технологии молекулярного наслаивания (Соглашение с Минобрнауки РФ № 075-15-2021-028).

В работе использовано оборудование ЦКП ИПФХ РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” и ЦКП ИНХС РАН “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez-Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I. et al. // Chem. Commun. 2002. V. 17. P. 1906. <https://doi.org/10.1039/B204037A>
2. Fattahi M., Kazemeini M., Khorasheh F. et al. // Chem. Eng. Technol. 2013. V. 36. № 10. P. 1691. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300148>
3. Gärtner C.A., van Veen A.C., Lercher J.A. // Chem-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200966>
4. Heracleous E., Lemonidou A.A. // J. Catal. 2006. V. 237. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.002>
5. Lazareva E.V., Bondareva V.M., Svintsitskiy D.A. et al. // Catal. Today. 2021. V. 361. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.029>
6. Chu B., Truter L., Nijhuis T.A. et al. // Appl. Catal. A. 2015. V. 498. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.039>
7. Fazlinezhad A., Naeimi A., Yasari E. // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 146. P. 427. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.028>
8. Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.034>
9. Kucherov A.V., Finashina E.D., Kustov L.M. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 657. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.035>
10. Chu B., An H., Chen X. et al. // Appl. Catal. A. 2016. V. 524. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.026>
11. Ermilova M., Kucherov A., Orekhova N. et al. // Chem. Eng. Process. 2018. V. 126. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.011>
12. Savova B., Loidant S., Filkova D. et al. // Appl. Catal. A. 2010. V. 390. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.004>
13. Solsona B., Concepcion P., Demicol B. et al. // J. Catal. 2012. V. 295. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.028>
14. Zhu H., Dong H., Laveille P. et al. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.061>
15. Sanchis R., Delgado D., Agouram S. et al. // Appl. Catal. A. 2017. V. 536. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.012>
16. Boukhlof H., Barama A., Benrabaa R. et al. // C.R. Chim. 2017. V. 20. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.016>
17. Zhang Z., Ding J., Chai R. et al. // Appl. Catal. A. 2018. V. 550. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.005>
18. Solsona B., Zazhigalov V.A., López Nieto J.M. et al. // Appl. Catal. A. 2003. V. 249. P. 81. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00178-9)
19. Lisi L., Ruoppolo G., Casaletto M.P. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 232. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.01.035>
20. Vedrine J.C., Hutchings G.J., Kiely C.J. // Catal. Today. 2013. V. 217. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.004>
21. Ivars-Barceló F., Hutchings G.J., Bartley J.K. et al. // J. Catal. 2017. V. 354. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.020>
22. Haddad N., Bordes-Richard E., Barama A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.015>
23. Mikhailovskii S.V., Chernov A.S., Mironova E.Yu. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 1. P. 23. [Михайловский С.В., Чернов А.С., Миронова Е.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 26.] <https://doi.org/10.1134/S1070427214010030>
24. Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 1189. <https://doi.org/10.1134/S1070427221090020>
25. Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 795. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050212>
26. Захарова Н.В., Аккулева К.Т., Малыгин А.А. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 9. С. 1414. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20090139>
27. Zhilyaeva N.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1136. [Жиляева Н.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1202.] <https://doi.org/10.1134/S002016851811016X>
28. Mikhailovskii S.V., Zhilyaeva N.A., Obletsova A.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 1. P. 34. [Михайловский С.В., Жиляева Н.А., Облецова А.А. и др. //

- Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 1. С. 37.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427216010055>
29. Wang Sh., Murata K., Hayakawa T. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130. P. 1829.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80467-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80467-X)
30. Peng X., Zhu J., Yao L. et al. // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 653.
[https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60086-8](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60086-8)
31. Botavina M.A., Martra G., Agafonov Yu.A. et al. // Appl. Catal. A. 2008. V. 347. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.037>
32. Ates A., Hardacre Ch., Goguet A. // Appl. Catal. A. 2012. V. 441–442. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.038>
33. Zhu J., Qin S., Ren S. et al. // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.074>
34. Casaletto M.P., Lisi L., Mattogno G. et al. // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 737.
<https://doi.org/10.1002/sia.1751>
35. Le Bars J., Vadrine J.C., Auroux A. et al. // Appl. Catal. A. 1992. V. 88. № 2. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80214-W](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80214-W)
36. Grabowski R., Słoczynski J. // Chem. Eng. Process. 2005. V. 44. P. 1082.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.03.002>
37. Klisinska A., Samson K., Gressel I. et al. // Appl. Catal. A. 2006. V. 309. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.028>
38. Zhilyaeva N.A., Mironova E.Yu., Ermilova M.M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 195. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.011>
39. Volkov A.O., Golubenko D.V., Yaroslavytsev A.B. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 254. P. 117562.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117562>
40. Nguyen T.-D., Do T.-O. // Langmuir. 2009. V. 25. № 9. P. 5322.
<https://doi.org/10.1021/la804073a>
41. Uskokovic V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 5531.
<https://doi.org/10.1039/C9CP06529F>
42. Harju P.H., Pasek E.A. Pat. 4374756 US: Filed 09.09.1981: Granted 22.02.1983
43. Cavani F., Trifiro F. // ChemInform. 1994. V. 25. № 34.
<https://doi.org/10.1002/chin.199434086>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.824-31+546.711+546.05+66.085

МАГНИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2023 г. В. В. Железнов^{a, *}, И. А. Ткаченко^a, А. М. Зиятдинов^a, Д. П. Опра^a, М. С. Васильева^a,
Д. А. Сарицкий^a, Е. В. Тарасов^a, В. Г. Курявый^a

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

*e-mail: zhvv53@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Для получения функциональных материалов на основе диоксида титана одностадийным методом в гидротермальных условиях синтезированы марганецсодержащие образцы анатаза с наноразмерной морфологией (в форме округлых наночастиц). Показано, что марганец входит в структуру диоксида титана, образуя твердые растворы замещения. При высоких уровнях легирования часть вводимого марганца идет на образование α - MnO_2 . Отмечен значительный рост оптической активности в видимом диапазоне спектра и уменьшение ширины запрещенной зоны вплоть до ~ 2.4 эВ для легированного марганцем анатаза за счет возникновения примесных (мультивалентных ионов Mn) и собственных компенсирующих (кислородных вакансий) дефектов. Обнаружено, что легированные марганцем образцы относятся к разбавленным магнитным полупроводникам, при этом магнитные характеристики растут с увеличением содержания марганца. Все марганецсодержащие образцы демонстрируют фотокаталитическую активность в реакции деградации индигокармина при облучении видимым светом. Степень деградации красителя зависит от содержания в образцах марганца и достигает $>90\%$.

Ключевые слова: анатаз, легирование, наночастицы, запрещенная зона, магнитные свойства, фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X22100518, **EDN:** GULEEP

ВВЕДЕНИЕ

В силу широкого практического использования, в том числе в высокотехнологических секторах, диоксид титана, обладающий такими ценными свойствами, как химическая стабильность, низкая стоимость, нетоксичность и пр., остается сегодня одним из наиболее важных для исследования объектов. Особый интерес вызывают фотокаталитические возможности TiO_2 , что обусловлено необходимостью очистки воздуха и воды от органических загрязнителей, синтеза водорода за счет фотолиза воды и т.д. Вместе с тем область поглощения диоксида титана ограничена ультрафиолетовой (УФ) частью (100–400 нм) солнечного излучения, что обусловлено шириной его запрещенной зоны (3.1–3.2 эВ). Доля УФ-света в солнечном спектре составляет $\sim 9\%$. Остальная часть световой (солнечной) энергии разделена между видимой (400–760 нм) и инфракрасной (760–5000 нм) областями. Эффективным способом улучшения оптоэлектронных свойств диоксида титана с целью его сенсibilизации к видимому

свету является легирование примесями [1–7]. При этом возможно создание на основе TiO_2 полупроводникового материала, обладающего одновременно как фотокаталитическими, так и ферромагнитными свойствами (магнитный фотокатализатор) [8–10].

Важным фактором, обеспечивающим улучшенную физико-химическую активность диоксида титана, является дисперсность, вследствие чего в последние годы в области фотокатализа многократно вырос интерес к наноразмерным материалам на основе TiO_2 [11–14]. За последние годы разработано множество способов создания материалов в наносостоянии на основе диоксида титана, легированного различными элементами. При этом известно, что способ синтеза в значительной степени определяет свойства получаемых материалов [15–17]. Необходимо отметить и то, что в условиях нынешней модели индустриально-инновационного развития требуются технологии, позволяющие создавать материалы с требуемыми характеристиками за минимальное

число стадий, отличающиеся удобством масштабирования и использованием недорогих прекурсоров.

В последнее время все чаще упоминается успешное применение гидротермальной методики для синтеза материалов с улучшенными функциональными свойствами [18–21]. Гидротермальный синтез позволяет в относительно мягких условиях одностадийно получать наноструктурированные образцы оксидных фаз различной морфологии и топологии (включая иерархически организованные структуры), обеспечивая, как правило, узкое распределение частиц по размерам. Метод предоставляет широкие возможности для управления свойствами получаемых продуктов с функциями контроля микроструктуры, текстуры, состава и т.д. за счет варьирования набора параметров, включая время, температуру, давление, pH и состав реакционной среды. Еще одним преимуществом использования гидротермального синтеза является возможность проводить модифицирование (в том числе легирование) образцов с целью улучшения их характеристик непосредственно в процессе получения материалов, придерживаясь, таким образом, принципа одностадийности, что также важно в случае практического внедрения.

Цель работы — одностадийный синтез в гидротермальных условиях наноразмерного диоксида титана, легированного марганцем, изучение магнитных и фотокаталитических свойств во взаимосвязи со степенью легирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс получения легированного марганцем диоксида титана ($\text{TiO}_2 : \text{Mn}$) заключался в следующем: в стальной автоклав, внутри которого находился фторопластовый стакан на 100 мл, помещали 10 мл деионизированной воды и 0.5 мл четыреххлористого титана (ос. ч.) в присутствии восстановителя, следом для образования комплексного соединения титана вводили 6 мл перекиси водорода (36%), затем добавляли заданное количество хлорида марганца(II) (х. ч.) в виде тетрагидрата и 3 г карбамида (ч.), далее общий объем раствора доводили водой до 70 мл. Реактор с раствором герметично закрывали и помещали на 18 ч в печь с температурой 180°C. По указанной методике синтезирована серия образцов с различным содержанием $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в реакционной среде: 12 мг (MG-1), 25 мг (MG-2), 50 мг (MG-3), 75 мг (MG-4), 100 мг (MG-5) и 150 мг (MG-6). Расчетное содержание примеси в среде синтеза образцов (относительно диоксида титана) в величинах атомного соотношения Mn/Ti составило 0.013 (MG-1), 0.028 (MG-2), 0.056 (MG-3), 0.083 (MG-4), 0.111 (MG-5) и 0.167 (MG-6).

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8-Advance. Идентификацию фаз осуществляли в соответствии с базой эталонных данных PDF-2 (2015 г.) в программном пакете EVA.

Морфологию образцов и элементный состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S5500, оснащенном энергодисперсионным (ЭДС) микроанализатором. Содержание элементов анализировали рентгенофлуоресцентным (РФА) методом с помощью спектрометра EDX 700 производства Shimadzu.

Оптические свойства и электронную зонную структуру образцов исследовали с помощью оптической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ-Вид) на спектрофотометре Shimadzu UV2600 в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм с использованием BaSO_4 в качестве эталона. Оценку ширины запрещенной зоны (E_g) производили согласно методу Тауца. Для этого экспериментальные данные представляли в виде зависимости $(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = f(h\nu)$, где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия кванта света, для непрямого ($\gamma = 2$) электронного перехода с учетом модели Кубелки и Мунка $\alpha \sim \sim F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$, где $F(R_\infty)$ — функция Кубелки–Мунка, R_∞ — интенсивность диффузного отражения анализируемым материалом относительно эталона ($R_\infty = 10^{-A}$, где A — оптическая плотность). Затем на графике $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ выделяли линейный участок и экстраполировали его на ось абсцисс. Величину E_g устанавливали по точке пересечения экстраполирующей прямой с осью $h\nu$.

Выявление центров парамагнитной природы в образцах осуществляли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на приборе JES-X330 фирмы JEOL в X-диапазоне рабочих частот ($\nu_0 = 9.2$ ГГц) при модуляции поля 100 кГц и мощности СВЧ 2 мВт. Температурно-зависящие измерения выполняли в непрерывном потоке газообразного азота с помощью блока переменной температуры JEOL ES-13060 DVT5. Облучение образцов ультрафиолетом проводили с помощью установки JEOL ES-USH500. Интегральные интенсивности и значения g -факторов линий ЭПР калибровали соответственно по интегральной интенсивности и значению $g = 2.002293 \pm \pm 0.000003$ сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце $\text{LiF} : \text{Li}$, которые в интервале от 2 до 400 К не изменяются [22].

Намагниченность образцов измеряли на вибрационном магнитометре VSM, входящем в состав уста-

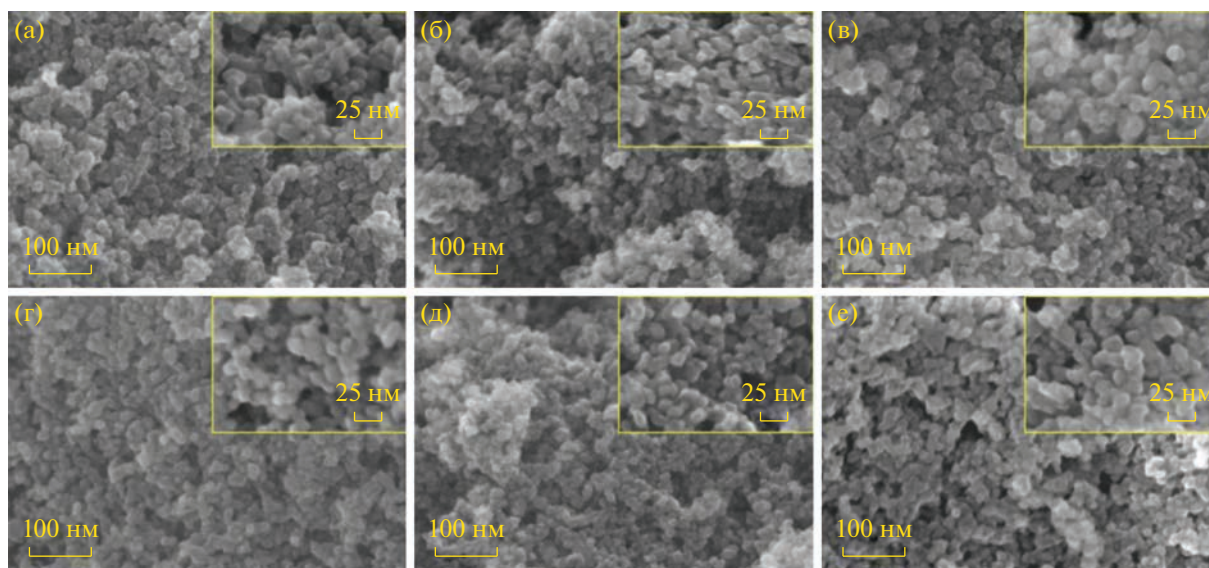


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности материалов MG-1 (а), MG-2 (б), MG-3 (в), MG-4 (г), MG-5 (д) и MG-6 (е) при разном увеличении.

новки по исследованию физических свойств веществ PPMS 9T фирмы Quantum Design (США). Зависимости намагниченности от температуры измеряли при напряженности внешнего магнитного поля 20 кЭ, скорость охлаждения составляла 1 К/мин. Полевые зависимости получены при температуре 300 К в диапазоне ± 20 кЭ.

Фотокаталитические свойства образцов изучали в модельной реакции разложения красителя индигокармина (10 мг/л, pH 5.9) под действием видимого света. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу (35 Вт) с излучением в области 510–680 нм. Для проведения фотокаталитических исследований в кварцевый стакан помещали 50 мл раствора индигокармина и 50 мг образца. Раствор с образцом оставляли при перемешивании на магнитной мешалке на 60 мин при облучении видимым светом, затем раствор отфильтровывали и измеряли его оптическую плотность. Фотокаталитический эксперимент повторяли три раза, чтобы оценить средние значения степени деградации красителя и вычислить значения погрешностей. Предварительные исследования показали, что при облучении раствора без образца, а также в условиях темнового эксперимента не происходит деградации индигокармина. Измерение оптической плотности растворов индигокармина проводили на спектрофотометре ЮНИКО-1200/1201 фирмы United Products & Instruments (США) при длине волны 610 нм. Степень деградации индигокармина вычисляли по формуле: $\chi = ((A_0 - A_t)/A_0) \times 100$, где A_0 и A_t – оптическая плотность раствора до и после облучения соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения поверхности синтезированных образцов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ в разном увеличении. По данным СЭМ, материалы имеют схожую морфологию и состоят из собранных в агломераты наноразмерных частиц округлой формы. Для частиц характерно узкое распределение по размерам, диаметр колеблется в диапазоне 20–25 нм.

ЭДС-анализ продуктов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ (рис. 2), помимо элементов титана, кислорода и углерода, обнаруживает присутствие марганца. Наличие углерода, вероятно, обусловлено подложкой, применяемой для фиксации образцов, и/или слоем, нанесенным на их поверхность для увеличения проводимости. На вставках к рис. 2 приведены данные о доле марганца относительно титана в анализируемых образцах.

По данным РФЛА, содержание марганца в исследуемых продуктах в величинах атомного соотношения Mn/Ti составило: ~ 0.012 (MG-1), ~ 0.021 (MG-2), ~ 0.036 (MG-3), ~ 0.053 (MG-4), ~ 0.069 (MG-5) и ~ 0.110 (MG-6). Как показано на рис. 3, результаты РФЛА коррелируют с данными ЭДС-анализа и теоретическими расчетами, основанными на массе навесок, вводимых при синтезе реагентов.

Рентгеновские дифрактограммы материалов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ приведены на рис. 4. Угловое положение основных рефлексов на дифрактограммах продуктов позволяет идентифицировать их как дифракционные отражения от кристаллических плоскостей (101), (004), (200), (105), (211), (213), (116), (220) и (215) диоксида титана в форме аната-

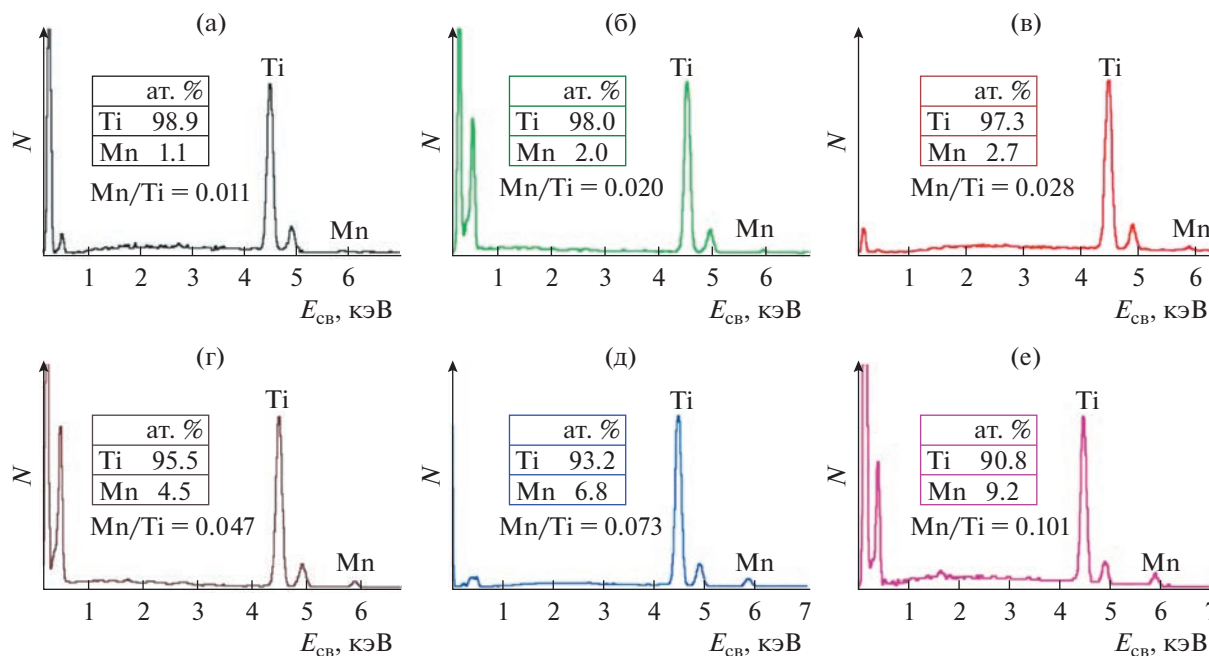


Рис. 2. Данные ЭДС для MG-1 (а), MG-2 (б), MG-3 (в), MG-4 (г), MG-5 (д) и MG-6 (е). Содержание марганца и титана (за вычетом С и О) в образцах указано на вставках.

за (JCPDS № 21-1272) с тетрагональной сингонией (пр. гр. $I4_1/amd$). Малоинтенсивный пик при $2\theta \sim 30.8^\circ$ (рис. 4, знак *) отвечает плоскости (121) брукита (JCPDS № 29-1360), сосуществующего в образцах в качестве примеси. При этом на дифрактограммах образцов MG-1, MG-2, MG-3 и MG-4 не обнаружено рефлексов, отвечающих фазам марганца. Дифрактограммы материалов MG-5 и MG-6 содержат максимумы при 12.7° ,

18.1° , 28.8° , 37.5° , 42.1° , 49.9° и 60.3° , относящиеся к плоскостям (110), (200), (310), (211), (301), (411) и (521) фазы α - MnO_2 (JCPDS № 44-0141) [23]. Образование α -полиморфа диоксида марганца вызвано, по всей видимости, избыточным количеством легирующей примеси и указывает на достижение предела растворимости марганца в структуре TiO_2 .

На рис. 5а представлены спектры ЭПР полученных материалов при $-160^\circ C$. Из рисунка видно, что в спектрах всех образцов доминирует интенсивная широкая линия со значением фактора спектроскопического расщепления $g \sim 2.00$. В образцах MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 на ее слабополовом крыле проступает малоинтенсивная секстетная структура. Разрешение линий указанной секстетной структуры ухудшается при увеличении содержания марганца. Центр указанного секстета сдвинут относительно центра основной компоненты спектра в сторону меньших значений магнитного поля на $\Delta B = 22.1$ мТл. Среднее значение межпиковых интервалов секстета равно 7.2 мТл.

Природный марганец является практически изотопно-чистым элементом и состоит из единственного стабильного изотопа ^{55}Mn с ядерным спином $I = 5/2$. Поэтому секстетную структуру, наблюдаемую на слабополовом крыле основной компоненты ЭПР-спектров образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5, следует рассматривать как сверхтонкую структуру парамагнитного

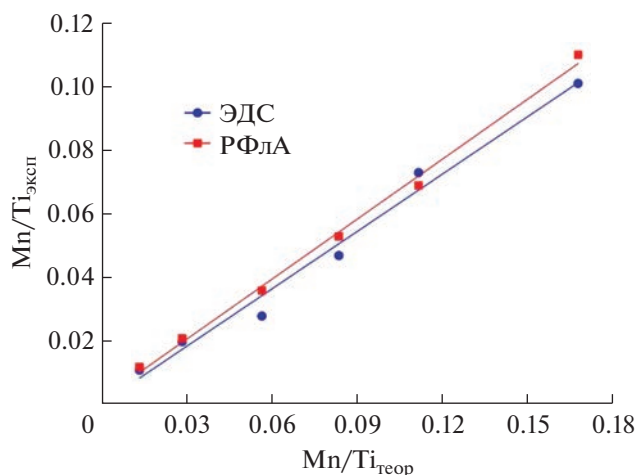


Рис. 3. Зависимость относительного содержания марганца (в величинах атомного соотношения $Mn : Ti$) в образцах, по данным ЭДС и РФЛА, от расчетного содержания в среде синтеза.

резонанса на ионах этого элемента. В принципе, примесные ионы марганца в TiO_2 могут существовать в трех парамагнитных состояниях окисления: Mn^{2+} ($3d^5$, $S = 5/2$, $I = 5/2$), Mn^{3+} ($3d^4$, $S = 2$, $I = 5/2$) и Mn^{4+} ($3d^3$, $S = 3/2$, $I = 5/2$). Однако только первый и последний из них в твердых телах при комнатной температуре имеют достаточно длительные времена спин-решеточной релаксации, позволяющие наблюдать на них парамагнитный резонанс [24]. Следовательно, секстетная структура, наблюдаемая на слабополевом крыле основной компоненты спектров этих образцов, принадлежит одному из этих ионов. Межпиковый интервал рассматриваемой секстетной структуры (7.2 мТл) близок к значению постоянной сверхтонкой структуры спектра ЭПР ионов Mn^{4+} в TiO_2 [25] и в кислородных октаэдрах других соединений [26, 27]. Несовпадение центров обсуждаемой секстетной структуры и основной компоненты спектров ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 указывает на расщепленность электронных спиновых уровней энергии Mn^{4+} в нулевом магнитном поле. Согласно [28], значение указанного расщепления D и обусловленные им изменения резонансных значений магнитного поля линий центрального секстета спектра ЭПР ионов Mn^{4+} связаны друг с другом соотношением: $\Delta B = D^2/h\nu_0$. Подставляя в это соотношение известное значение $h\nu_0$ и экспериментальное значение ΔB , находим, что $D \sim 61$ мТл.

Кроме того, в приведенных на рис. 5а спектрах ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 в слабых магнитных полях присутствует резонанс с эффективным значением фактора спектроскопического расщепления $g \sim 6.10$. Его пиковая интенсивность по сравнению с пиковой интенсивностью основной компоненты спектра немонотонно изменяется при увеличении концентрации марганца и имеет наибольшее значение в образце MG-5. Расчет спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллическом поле с сильным осевым искажением по процедуре, изложенной в [29], показал, что он содержит два секстета, которые характеризуются значениями g -факторов 6.00 и 2.00 (рис. 5б). Рассчитанный по той же процедуре для такого же кристаллического поля спектр ЭПР ионов Mn^{4+} также содержит два секстета (рис. 5б), но в этом случае они характеризуются значениями g -факторов 4.00 и 2.00. Приведенные данные позволяют интерпретировать линию со значением $g = 6.10$ в спектрах ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 как низкополевую компоненту ионов Mn^{2+} , находящихся под воздействием кристаллического поля с сильной осевой составляющей. В TiO_2 такая осевая компонента кристаллического поля может быть обусловлена кислородной вакансией (V_O) в ближайшем окружении парамаг-

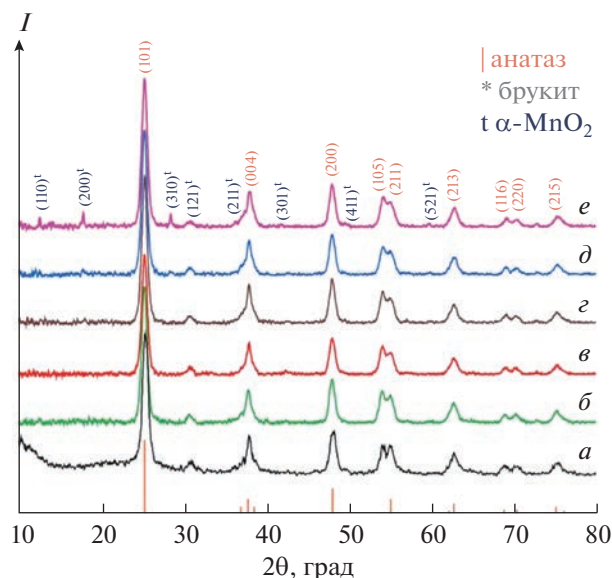


Рис. 4. Дифрактограммы образцов TiO_2 : Mn: MG-1 (а), MG-2 (б), MG-3 (в), MG-4 (г), MG-5 (д), MG-6 (е). Рефлексы, характерные для брукита и α - MnO_2 , обозначены соответственно символами * и t.

нитного иона, находящегося в позиции замещения ионов титана [25]. В спектрах ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 отношение интенсивностей компонент спектра со значениями g -фактора 2.00 и 6.00 существенно больше, чем предсказывают расчеты (рис. 5а и 5б). Видимо, причиной указанного несоответствия является наличие в этих образцах кластеров парамагнитных ионов марганца, резонанс на которых (вследствие спин-обменного усреднения между $3d$ -электронами марганца) также характеризуется значением $g \sim 2.00$ [28, 30]. Число кластеров марганца в единице объема образца, их размеры, а также интенсивность соответствующего им резонанса в спектре ЭПР увеличиваются вместе с содержанием марганца в образце. Одновременно с увеличением размеров кластеров растет и скорость спинового обмена между $3d$ -электронами ионов марганца, образующих кластер, вплоть до полного усреднения спектра ЭПР парамагнитного иона. Надо полагать, в изученном ряду такое полное усреднение имеет место в образце с максимальным количеством марганца (MG-6), в спектре которого (рис. 5а) присутствует единственная бесструктурная линия лоренцевой формы со значением $g = 2.001$.

В спектре образца с наименьшим содержанием марганца (рис. 5а) на фоне основной компоненты наблюдается интенсивный узкий резонанс также со значением $g = 2.001$. Наличие в спектре ЭПР слаболегированного образца MG-1 резонанса с тем же значением g -фактора, что и в спектре сильнолегированного образца MG-6, можно

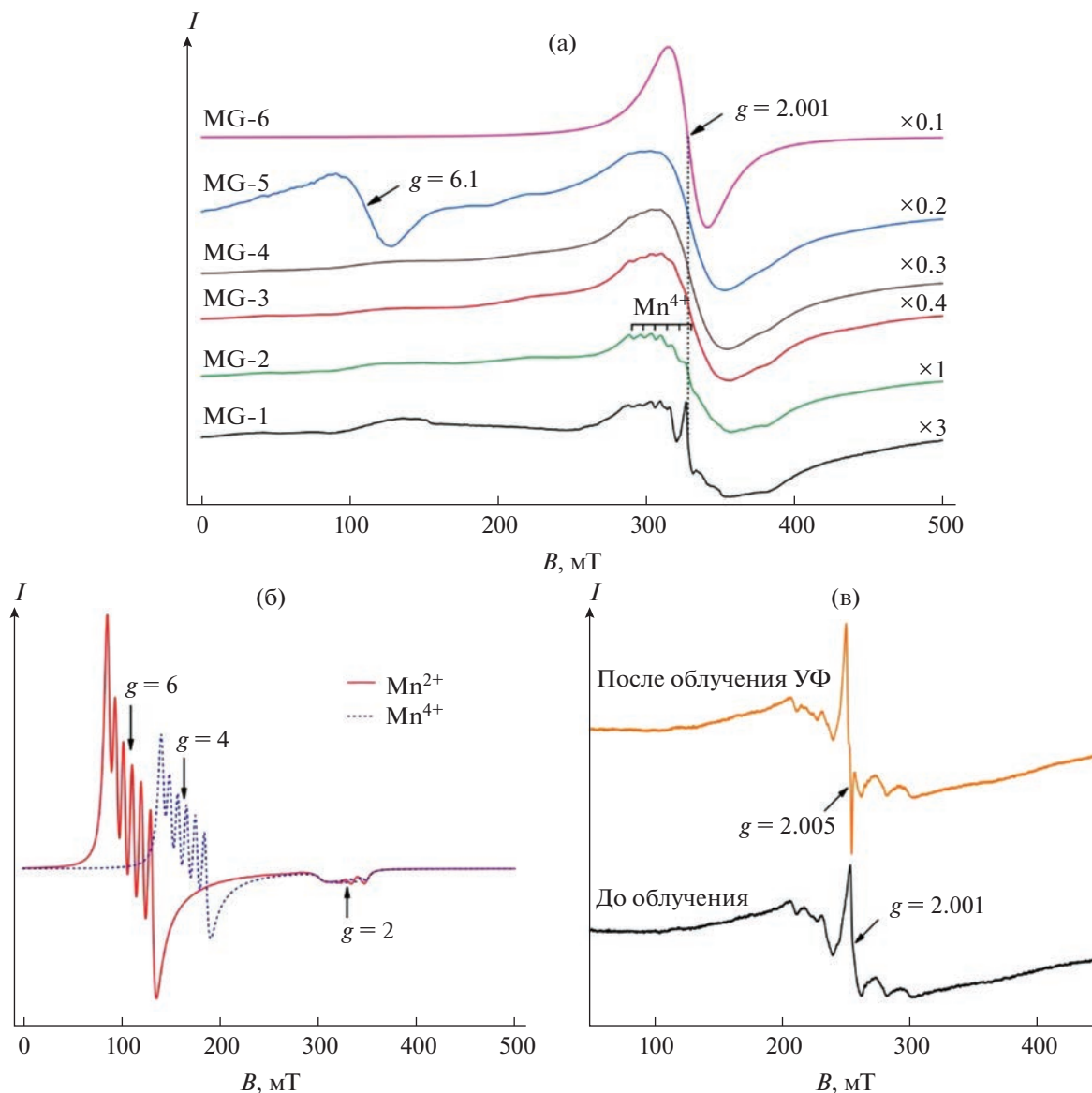


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ (линии секстета спектра иона Mn^{4+} указаны в спектре MG-2) при -160°C (а), расчетные спектры (в расчетах полагали, что $D \gg g\beta B$ (β – магнетон Бора)); постоянные сверхтонкой структуры для Mn^{2+} и Mn^{4+} равны 8.2 и 7.2 мТл соответственно; ширина индивидуальной линии сверхтонкой структуры для обоих ионов марганца равна 5 мТл) ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} в TiO_2 (б), обратимые изменения фрагмента спектра ЭПР образца MG-1 при облучении ультрафиолетом в течение 5 мин (в).

объяснить присутствием некоторого количества кластеров парамагнитных ионов марганца и на поверхности частиц. Отметим, что кластеризация ионов марганца на поверхности частиц легированного TiO_2 была впервые выявлена и изучена в [28].

При ультрафиолетовом облучении образца MG-1 в его спектре ЭПР возникает и обратимо растет по интенсивности узкий резонанс со значением $g = 2.005$ (рис. 5в), характерным для электронов, локализованных в структурных дефектах анионного типа (кислородные вакансии) оксида титана (F -центры) [31, 32]. При сверхзонном ультрафиолетовом облучении частиц полупроводника TiO_2 в его валентной зоне генерируются дырки (h^+), а в зоне проводимости появляются электроны (e^-): $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$ [33]. Часть фотогенерированных носителей заряда дрейфует к поверхности частицы TiO_2 и участвует там в обратимых и/или необратимых окислительно-восстановительных процессах. Выявленное нами обратимое зарождение F -центров в легированном марганцем TiO_2 при его ультрафиолетовом облучении свидетельствует о слабой локализации не-

трафиолетовом облучении частиц полупроводника TiO_2 в его валентной зоне генерируются дырки (h^+), а в зоне проводимости появляются электроны (e^-): $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$ [33]. Часть фотогенерированных носителей заряда дрейфует к поверхности частицы TiO_2 и участвует там в обратимых и/или необратимых окислительно-восстановительных процессах. Выявленное нами обратимое зарождение F -центров в легированном марганцем TiO_2 при его ультрафиолетовом облучении свидетельствует о слабой локализации не-

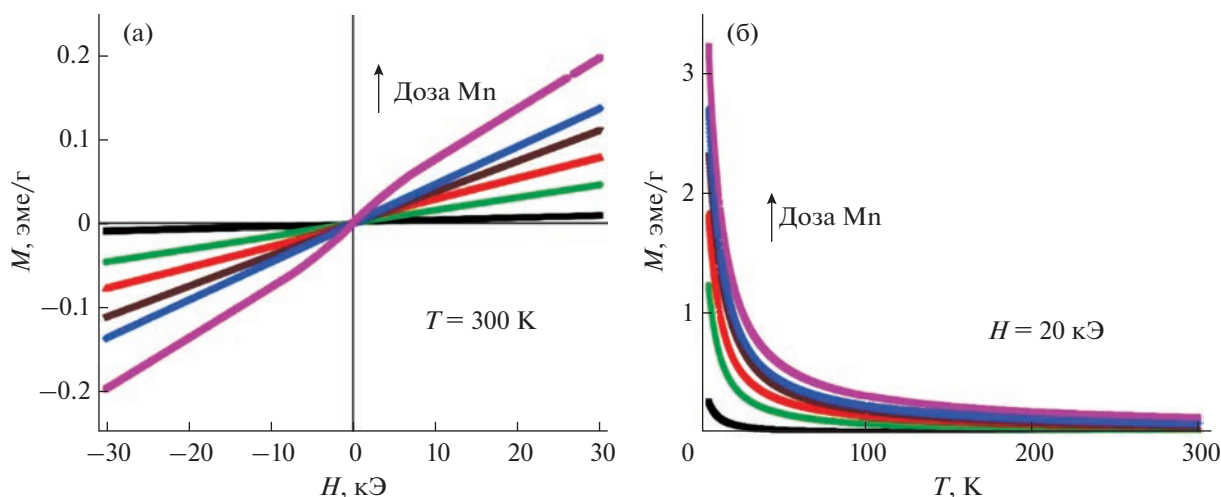


Рис. 6. Полевые при 300 К (а) и температурные (б) зависимости намагниченности образцов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$.

которой части фотовозбужденных электронов в структурных дефектах в объеме образца.

Рис. 6а иллюстрирует полевые зависимости намагниченности, зарегистрированные при комнатной температуре. Согласно полученным данным все изученные материалы имеют нелинейную зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля. Увеличение концентрации марганца в продуктах приводит к росту намагниченности. В настоящее время существует несколько теорий возникновения магнетизма в подобных веществах. Так, наличие встроенного в структуру легирующего элемента делает возможным образование связанных поляронов [34]. Одновременно следствием неизовалентного замещения титана марганцем в TiO_2 является возникновение компенсационных дефектов в его анионной подрешетке. Последние, по мнению авторов [35], также могут являться причиной появления магнитного упорядочения в данных материалах. Таким образом, в исследованных образцах возможна реализация обоих механизмов возникновения магнитного упорядочения.

Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ приведены на рис. 6б. Представленные данные косвенно подтверждают предположение о том, что в результате гидротермального синтеза марганец встраивается в структуру диоксида титана, а не образует отдельные соединения, поскольку на кривых $M(T)$ отсутствуют характерные для оксидов марганца точки перегиба.

На рис. 7а представлены спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах коммерческого порошка марки Degussa P25 (Sigma-Aldrich; $S_{\text{БЭТ}} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц $< 25 \text{ нм}$) и исследуемых образцов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$. Полученные данные обнаруживают ярко

выраженное красное смещение спектров для материалов $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ относительно P25, которое коррелирует с содержанием легирующей примеси. Кроме того, образцы $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ характеризуются улучшенной оптической активностью в видимом диапазоне спектра. Наблюдаемый эффект можно объяснить присутствием уровней $\text{Mn } 3d$ в запрещенной зоне TiO_2 , которые в зависимости от степени ионизации марганца могут иметь различное положение (энергии) ближе к ее середине. Так, в анализируемых УФ-Вид-спектрах максимум поглощения вблизи 550 нм может отвечать, согласно [36], Mn^{3+} в октаэдрическом окружении. Обнаружить полосы поглощения, характерные для Mn^{2+} и Mn^{4+} (диапазон длин волн до 450 нм), затруднительно, поскольку в данной области находится край собственного поглощения диоксида титана [37, 38]. Определенная из графиков $(F(R_{\infty})/h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ (рис. 7б) по методу Тауца ширина запрещенной зоны для Degussa P25 и образцов MG-1, MG-2 и MG-3 составила 3.17, 3.09, 2.73 и 2.71 эВ соответственно. В случае образцов MG-4, MG-5 и MG-6 ввиду наложения полос примесного и фундаментального поглощения затруднительно относительно точно определить значения E_g . Тем не менее для высоколегированных материалов прослеживается тенденция к уменьшению энергии запрещенной зоны до ~ 2.4 эВ. Стоит отметить, что образцы $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ имеют окраску (основной тон которой – коричневый) не характерную для анатаза (рис. 7а, 7б, соответствующие вставки). В зависимости от содержания марганца оттенок коричневого цвета изменяется от светлого до темного.

На рис. 8 представлены результаты эффективности разложения индигокармина на различных образцах $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ в условиях облучения види-

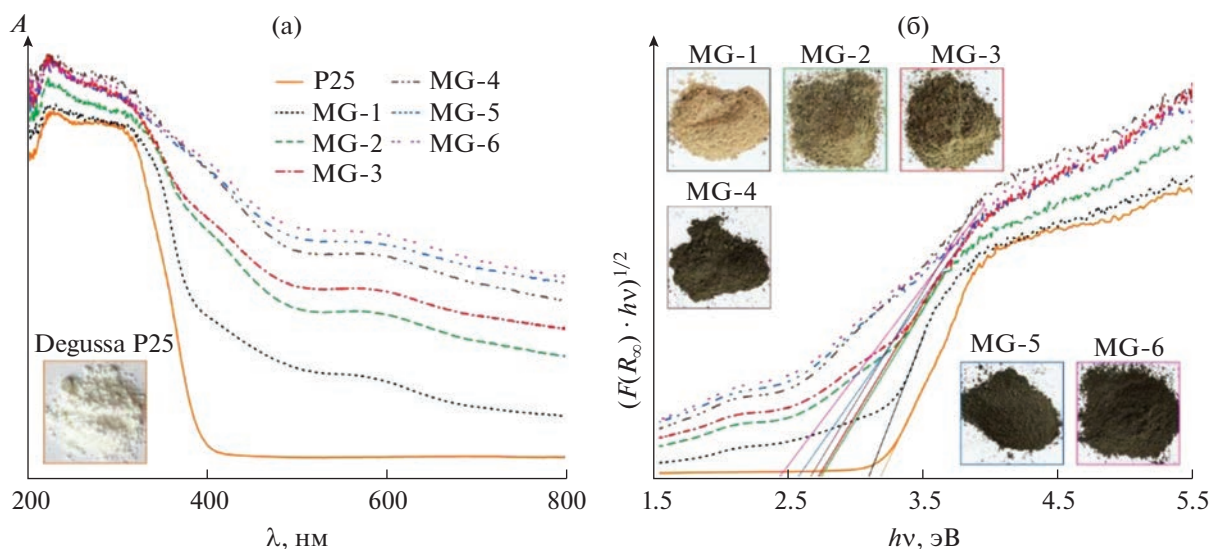


Рис. 7. УФ-Вид-спектры поглощения (а) и соответствующие зависимости Тауца (б) для образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4, MG-5 и MG-6 по сравнению с таковыми для коммерческого нанопорошка TiO_2 марки Degussa P25. На вставках приведены фото внешнего вида анализируемых продуктов.

мым светом. Как видно из рисунка, степень деградации красителя зависит от типа образца и, соответственно, от содержания в них марганца. Слаболегированный образец MG-1 демонстрирует незначительную фотокаталитическую активность под действием видимого света, степень деградации красителя для данного образца не превышает 20%. С ростом соотношения Mn/Ti в образцах MG-2 и MG-3 степень деградации индигокармина увеличивается до ~55 и ~77% соот-

ветственно. Практически полная деградация красителя (>90%) наблюдается для образцов MG-4, MG-5 и MG-6 с более высоким соотношением Mn/Ti. Таким образом, возрастание фотокаталитической активности образцов в видимой области спектра коррелирует с увеличением в них соотношения Mn/Ti, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны от 2.71 до 2.57 эВ. Очевидно, что это может быть связано с усилением темной окраски образцов и появлением дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне TiO_2 . Следует отметить, что последующее увеличение марганца в образцах (MG-5 и MG-6) приводит к дальнейшему снижению ширины запрещенной зоны вплоть до 2.43 эВ, но на фотокаталитическую активность это практически не влияет.

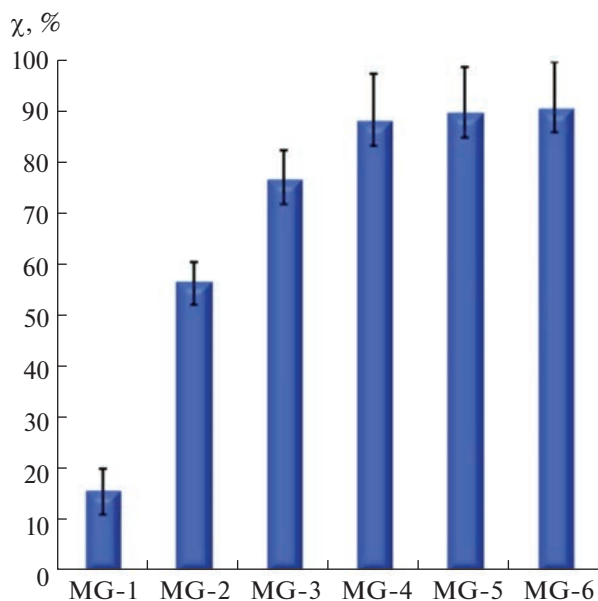


Рис. 8. Результаты измерения фотокаталитической активности образцов TiO_2 : Mn.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований с использованием гидроtermальной технологии получены нанодисперсные (в виде наночастиц округлой формы) образцы диоксида титана в фазе анатаза, легированного марганцем. Из полученных данных следует, что легирование диоксида титана сопровождается вхождением ионов марганца в решетку (в позиции Ti^{4+}) с образованием твердых растворов замещения с формулой $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$. При этом в сильно-легированных образцах часть вводимого марганца идет на образование $\alpha\text{-MnO}_2$. Установлено, что легирование приводит к увеличению оптической активности диоксида титана и уменьшению ширины запрещенной зоны вплоть до ~2.4 эВ благодаря присутствию примесных

(ионов марганца различного заряда) и собственных компенсирующих (вакансий кислорода) дефектов. Выявлено, что марганецсодержащий диоксид титана проявляет магнитные свойства, усиливающиеся с увеличением содержания примеси. Все марганецсодержащие образцы обладают фотокаталитической активностью в реакции деградации индигокармина при облучении видимым светом. Степень деградации красителя зависит от содержания марганца в образцах TiO_2 и достигает ~90%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований коллегам из ИХ ДВО РАН: к. х. н. Н.В. Поляковой (за анализ элементного состава методом РФЛА) и Н.С. Саенко (за запись спектров ЭПР). Рентгенодифракционные эксперименты выполнены с использованием оборудования ЦКП ДВЦСИ (ИХ ДВО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, СЭМ-, ЭДС-, РФЛА-исследования проведены в рамках бюджетной темы № 0205-2021-0002 государственного задания Института химии ДВО РАН. УФ-Вид-исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Umar K., Aris A., Ahmad H. et al. // J. Anal. Sci. Technol. 2016. V. 7. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1186/s40543-016-0109-2>
2. Loan T.T., Long N.N. // Commun. Phys. 2019. V. 29. № 3. P. 251. <https://doi.org/10.15625/0868-3166/29/3/13854>
3. Пячин С.А., Карпович Н.Ф., Зайцев А.В. и др. // Фундаментальные исследования. 2017. № 10. P. 261.
4. Красильников В.Н., Жуков В.П., Перелева Л.А. и др. // Физика твердого тела 2013. V. 55. № 9. P. 1788.
5. Baklanova I.V., Krasil'nikov V.N., Zhukov V.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 29. <https://doi.org/10.7868/80044457X14020044>
6. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. et al. // Chem. Phys. 2020. V. 538. P. 110864. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110864>
7. Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Зубавичус Я.В. и др. // Пат. РФ № 2565689 // Бюл. изобр. 2015. № 29. С. 14.
8. Nguyen K.C., Nguyen N.M., Duong V.Q. et al. // J. Electron. Mater. 2021. V. 50. № 4. P. 1942. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08699-2>
9. He Z., Hong T., Chen J. et al. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 96. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.005>
10. Makarevich O.N., Ivanov A.V., Gavrilov A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 299. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030083>
11. Kozlov D.A., Tikhonova S.A., Evdokimov P.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1958. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120090>
12. Saber O., Kotb H.M., Osama M. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 3. P. 440. <https://doi.org/10.3390/nano12030440>
13. Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26. № 4. P. 3262. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
14. Пузачевский М.А., Мамонтов В.А., Николаева С.Н. и др. // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия Техника и технологии 2021. V. 11. № 2. P. 104.
15. Ali I., Suhail M., Allothman Z.A. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 53. P. 30125. <https://doi.org/10.1039/C8RA06517A>
16. Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Puzyrev I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19030231>
17. Kuryavyi V.G., Ustinov A.Y., Opra D.P. et al. // Mater. Lett. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.007>
18. Luo W., Taleb A. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 2. P. 365. <https://doi.org/10.3390/nano11020365>
19. López Zavala M.Á., Lozano Morales S.A., Ávila-Santos M. // Heliyon. 2017. V. 3. № 11. P. E00456. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00456>
20. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040182>
21. Taran G.S., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 800. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060239>
22. Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N. et al. // Low Temp. Phys. (English Transl. Fiz. Nizk. Temp.) 1997. V. 23. № 2. P. 174.
23. Wang S., Guan A., Wang J. et al. // Facile synthesis of a high purity α - MnO_2 nanorod for rapid degradation of Rhodamine B, Research Square, 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-679600/v1>
24. Williams F. // J. Chem. Educ. 2009. V. 86. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1021/ed086p33>
25. Sakaguchi Miyamoto N., Miyamoto R., Giamello E. et al. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. № 7. P. 4563. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3468-z>
26. Müller K.A. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. № 8. P. 341. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.341>
27. Serway R.A., Berlinger W., Müller K.A. et al. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 11. P. 4761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4761>
28. Amorelli A., Evans J.C., Rowlands C.C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases. 1989. V. 85. № 12. P. 4031. <https://doi.org/10.1039/f19898504031>

29. *Castner T., Newell G.S., Holton W.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 3. P. 668.
<https://doi.org/10.1063/1.1730779>
30. *Cordischi D., Valigi M., Gazzoli D. et al.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 1. P. 82.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90274-1)
31. *Yang G., Jiang Z., Shi H. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 25. P. 5301.
<https://doi.org/10.1039/c0jm00376j>
32. *Serwicka E., Schindler R.N.* // Z. Naturforsch., A. 1981. V. 36. № 9. P. 992.
<https://doi.org/10.1515/zna-1981-0910>
33. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
34. *Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 2. P. 173.
<https://doi.org/10.1038/nmat1310>
35. *Ermakov A.E., Uimin M.A., Korolev A.V. et al.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 3. P. 469.
<https://doi.org/10.1134/S1063783417030106>
36. *Smirnova N., Petrik I., Vorobets V. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. № 1. P. 239.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2002-3>
37. *Келун А.А., Петрик И.С., Довбешко Г.И. и др.* // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия биология, химия. 2013. V. 26. № 3. P. 261.
38. *Wang Y., Zhang R., Li J. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-46>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.052

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2023 г. С. В. Чуклинов^а, В. И. Сергиенко^б, Е. К. Папынов^{с, *}, О. О. Шичалин^с, А. А. Белов^с,
Е. Ю. Марчуков^а, А. Н. Мухин^а

^аМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское ш., 4, Москва, 125993 Россия

^бПрезидиум ДВО РАН, ул. Светланская, 50, Владивосток, 690000 Россия

^сДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: papynov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 24.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Важной научной задачей практического материаловедения является получение металлокерамических композитов в виде функционально-градиентных материалов (ФГМ) для изделий специального назначения. В этой связи в работе проведено исследование по применению технологии искрового плазменного спекания (ИПС) для эффективного диффузионного соединения SiC-керамики и высоколегированной стали (марка X18P15) с получением соединенного ФГМ-композита. В комплексном экспериментальном исследовании изучена динамика консолидации и изменение фазового состава дисперсного SiC в условиях различных температур и скорости разогрева, давления прессования, времени выдержки. В результате оптимизированы условия ИПС для получения SiC-керамики высокой относительной плотности (>82%) и микротвердости (>500 HV) стабильного фазового состава. Исследованы физико-химические основы формирования прочного соединения двухкомпонентной системы SiC-керамики и стали в условиях ИПС без добавок и с использованием смеси добавок в виде связующего, реакционного связующего и демпфера (системы добавок Ti–Ag, Ti–TiH₂, Ti–Ag–TiH₂ и Ti–Ag/Mo). Методами РФА, РЭМ и ЭДС изучена структура, состав керамики и промежуточных (связующих и демпферных) слоев, а также диффузия элементов на границе сформированных соединений в ФГМ-композитах. Установлено, что добавка Ti–Ag/Mo в соотношении 30 мас. % Ti–70 мас. % Ag и плотная прослойка Mo (толщина ~2 мм), выполняющего роль демпфера для компенсации температурного коэффициента линейного расширения, обеспечивают формирование соединенного ФГМ-композита целостной формы. Представленные исследования реализованы впервые, являются перспективными и требуют дальнейшего развития с целью наработки научных знаний изготовления композитных изделий специального назначения.

Ключевые слова: композиты, керамика, сталь, сплавы, ФГМ, диффузионное соединение, электроимпульсное спекание, ИПС

DOI: 10.31857/S0044457X22601237, EDN: GVWBON

ВВЕДЕНИЕ

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) в виде соединенных композитов слоистой (ступенчатой [1]) структуры представляют основу различных специальных изделий и ответственных конструкций в автомобиле-, судо-, машино-, ракето- и авиастроении и др. [2]. За счет ФГМ достигают более высоких физико-химических и механических характеристик, повышают эксплуатационные свойства, улучшают эргономику и, соответственно, снижают себестоимость производства изделий и конструкций [3, 4]. Высокий практический интерес представляют металлоке-

рамические ФГМ [5]. Это композитные системы, которые сочетают в себе симбиоз таких привлекательных свойств керамики и металла, как износостойкость, термическая, химическая, коррозионная устойчивость, жаропрочность, радиационная стойкость и др., которые распределяются в объеме ФГМ градиентно. Они демонстрируют значительный потенциал для экстремальных применений, где альтернатива подобным материалам минимальна или отсутствует полностью.

Получение металлокерамических ФГМ соединенного типа осуществляют с применением традиционных способов сварки, спаивания, спека-

ния и сплавления, в том числе с учетом использования различных связующих добавок и при их отсутствии [6]. Однако данный процесс является сложной технологической задачей, которая заключается в формировании прочного соединения в области контакта двух разнородных материалов. Ключевыми проблемами, препятствующими успешному получению ФГМ целостной формы, являются различия в физико-химической природе керамики и металлов [7]. Это приводит к возникновению негативных эффектов на границе их контакта [8]: 1) различие в типе химических связей материалов затрудняет атомную диффузию; 2) образование промежуточных оксидных, карбидных, нитридных слоев приводит к повышенной хрупкости; 3) низкая смачиваемость керамики металлом не позволяет использовать припой; 4) различие в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР), теплопроводности и устойчивости к тепловому стрессу приводит к возникновению внутренних деструктивных напряжений и др. Последнее является наиболее распространенной проблемой, требующей научного решения.

Минимизацию внутренних напряжений, вызванных различием ТКЛР, проводят путем диффузионного соединения вышеуказанными методами, в том числе с использованием добавок (наполнителей) [8–10]. В частности, применяют добавки металлов с повышенной пластичностью, способные частично переходить в расплав на границе контакта, и металлы с высокой упругостью, имеющие близкие ТКЛР для керамики. Данные добавки выполняют роль демпферов и компенсируют напряжения на границе контакта и в объеме композита, а также в ряде случаев являются связующими слоями между соединяемыми материалами. При этом для нивелирования градиента температур в объеме соединяемых образцов и, соответственно, снижения возможного теплового стресса при их разогреве ученые предлагают использовать современные термические способы диффузионного соединения. Это электрофизические способы, основанные на разогреве образца однонаправленным импульсным электрическим током, реализуемые, например, по технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [11], которая применяется для получения различных керамик [12–18] и сплавов [19–21]. В известных работах [22] исследователи отмечают высокую перспективу ИПС для получения соединенных ФГМ-композитов, которую связывают с уникальностью механизма разогрева: а) обеспечивается высокий локальный разогрев образца, возникающий за счет электрического сопротивления на границе контакта соединяемых материалов, в тот момент когда температура всего образца остается ниже; б) достигается высокая скорость диффузии на границе контакта соединяемых материалов за счет

мгновенного локального разогрева и генерации Джоулева тепла в условиях ИПС. Технология была успешно применена для соединения SiC/C при температуре 2000°C с результирующей прочностью на растяжение 18 МПа в отсутствие дефектов [23, 24]. Также в работе [25] было продемонстрировано успешное соединение композита SiC/C с дополнительным CVD-покрытием SiC как прямым диффузионным спеканием в условиях ИПС, так и со связующими добавками стеклокерамики, смеси SiC + 5 мас. % B_4C и с фольгой из чистого Ti. Кроме того, по технологии ИПС соединяли Ti со сталью без хрупких интерметаллических соединений Fe–Ti и искажения формы исходных материалов [26]. Были соединены сложные сплавы Ti–6Al–4V с низколегированной сталью при температуре 950°C с достижением максимальной прочности на растяжение 250 МПа [27], а также получены композиты TiAl/Ti₂AlNb с использованием Ti как промежуточного слоя при температурах от 650°C [28]. Оригинальное решение по использованию оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в качестве реакционного связующего, которое подвергается деструкции в условиях ИПС с образованием металлического Ag и обеспечивает формирование связующего слоя для соединения объемных образцов Cu/Cu, было успешно продемонстрировано в [29, 30]. При этом количество подобных работ ограничено, а по широкому ряду систем отсутствует полностью. В частности, в литературе не представлены исследования по применению технологии ИПС для получения металлокерамических ФГМ, соединенных на основе SiC со сталью или сплавами различного типа, включая жаропрочные, изделия из которых имеют неограниченный практический спрос. Научный интерес в данном случае обусловлен высокой сложностью соединения данных разнородных по физико-химическим и механическим характеристикам материалов, имеющих различающиеся более чем в 3 раза величины ТКЛР ($\text{SiC } 4.4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, сталь, например марки 304, $17.3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) и температуры плавления, с возможностью получения целостного ФГМ-композита.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение применения технологии ИПС для эффективного диффузионного соединения SiC-керамики и высоколегированной стали марки X18P15 с получением ФГМ-композита соединенного типа, включая оптимизацию режимов консолидации SiC-керамики, а также выбор и использование перспективных связующих и демпферных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Получение керамических образцов проводили с использованием порошка SiC

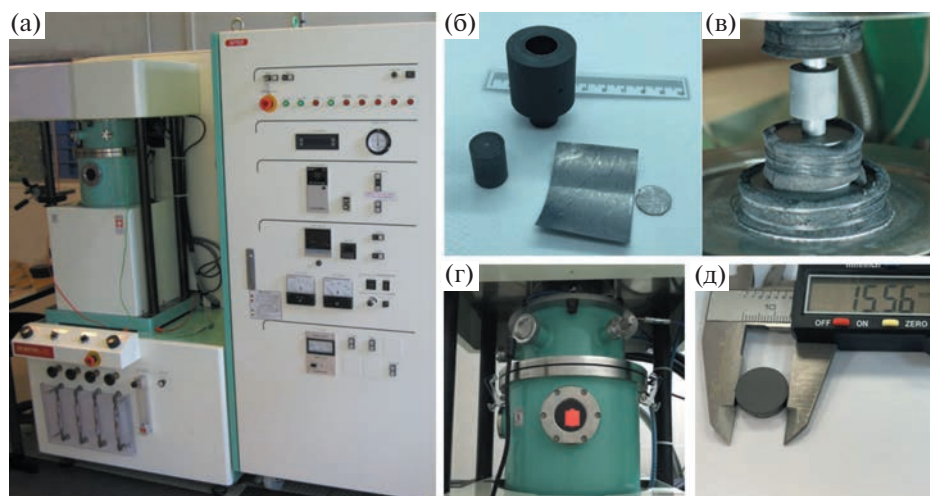


Рис. 1. Общий вид установки SPS-515S “Dr.Sinter-LABTM” (а), пресс-оснастка в разобранном виде (б) и в сборе с установкой между электродами (в), разогрев в камере спекания (г), готовый консолидированный образец (д).

(КНР). Образцы стали изготавливали из коммерческого порошка марки PX18H15 (ГОСТ 13084-88, АО “Полема”, Тула, Россия). В качестве связующих добавок и демпферов использовали порошки производства ООО “Передовые порошковые технологии” (Новосибирск, Россия): Ti (чистота 99.98%, средний размер частиц 80–110 нм, насыпная плотность 2.85 г/см³, удельная поверхность по БЭТ 13.8 м²/г), Ag (чистота 99.99%, средний размер частиц 100 нм, насыпная плотность 5.8 г/см³, удельная поверхность по БЭТ 6.5 м²/г, точка плавления 960°C), TiH₂ (чистота 99.6%, средний размер частиц 200 нм).

Оборудование. Эксперименты по консолидации образцов керамики и стали, а также их соединение с получением образцов ФГМ проводили на установке искрового плазменного спекания SPS-515S фирмы Dr.Sinter-LABTM (Япония). Контроль температуры разогрева осуществляли с использованием оптического пирометра IR-AHS Hitachi (Япония). Гранулометрический анализ порошка SiC проводили на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT Fritsch (Германия), выполняя по три измерения для каждого образца, далее результаты усреднялись. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов SiC-керамики проводили на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α-излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å, диапазон углов съемки 10°–80°, шаг сканирования 0.02°, скорость регистрации спектров 5 град./мин. Изображения структуры исследуемых образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе CrossBeam 1540 XB Carl Zeiss (Германия) при ускоряющем напряжении 5–15 кВ и токе пучка 100 пА с приставкой для энергодисперси-

онного спектрального анализа (ЭДСА). Измерение удельной плотности (ρ_{уд}) проводили методом гидростатического взвешивания на весах AdventurerTM “OHAUS Corporation” (США).

Методика эксперимента

Получение образцов SiC-керамики. Консолидацию образцов керамики по технологии ИПС проводили по следующей схеме (рис. 1): 2 г порошка карбида кремния помещали в графитовую пресс-форму (параметры: внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15.5 мм, высота 30 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в камеру спекания, вакуумировали (остаточное давление 6 Па), затем проводили разогрев импульсным током. Температуру процесса контролировали с помощью оптического пирометра, сфокусированного на отверстие, расположенное на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5.5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для легкого извлечения полученного компаунда использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Характеристика импульсного тока в режиме периодичной подачи On/Off пакетами 12/2 (длительность пакета импульса 39.6 мс/пауза 6.6 мс). Максимальная сила тока при спекании составила 1000–1200 А, напряжение 4 В. В ходе ИПС-процесса получали четыре серии образцов керамики за счет варьирования следующими параметрами:

— температура процесса в диапазоне 1600, 1700, 1800, 1900 и 2000°C, скорость разогрева

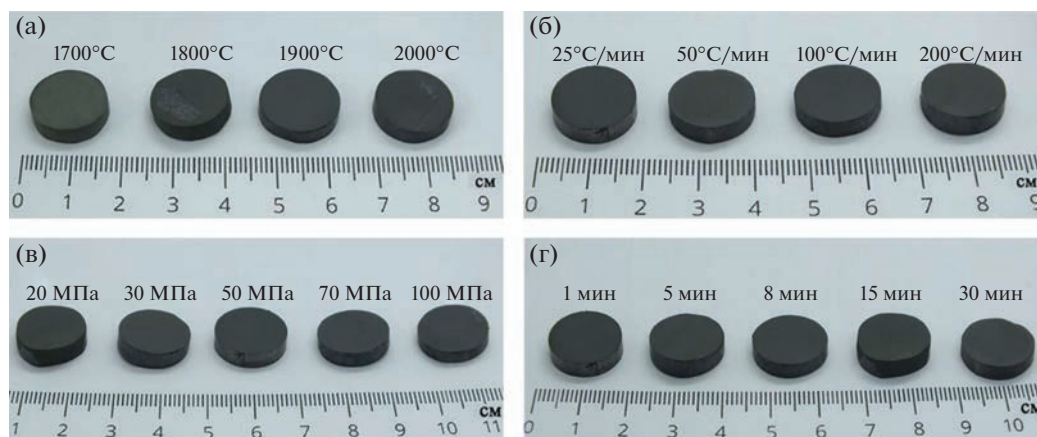


Рис. 2. Общий вид образцов SiC-керамики, полученных при различных условиях ИПС, варьировались: температура (а); скорость разогрева (б); давление прессования (в); время выдержки при максимальной температуре (г).

100 град./мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин и постоянном давлении прессования 50 МПа;

– давление прессования в диапазоне 20, 30, 50, 70 и 100 МПа, температура консолидации 1900°C, скорость разогрева 100 град./мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин оставались постоянными;

– скорость разогрева составляла 25, 50, 100 и 200 град./мин, температура консолидации 1900°C, время выдержки при максимальной температуре 5 мин и давление прессования 50 МПа оставались постоянными;

– время выдержки при максимальной температуре составляло 1, 5, 8, 15 и 30 мин, температура консолидации 1900°C, скорость разогрева 100 град./мин и давление прессования 50 МПа оставались постоянными.

Геометрические размеры полученных образцов керамики цилиндрического типа: диаметр 15.3 мм, высота 3–5 мм (в зависимости от режимов спекания). Общий вид образцов представлен на рис. 2.

Получение образцов стали проводили аналогично вышеописанной методике: температура 1000°C, скорость нагрева 100 град./мин, давление прессования 25 МПа.

Геометрические размеры полученных образцов стали цилиндрического типа: диаметр 15.3 мм, высота в пределах 4 мм.

Получение образцов ФГМ соединенного типа по технологии ИПС. Получение образцов ФГМ проводили с использованием образцов SiC-керамики и стали за счет формирования прочного соединения на границе контакта керамики и стали в условиях ИПС согласно следующей схеме: образцы керамики и стали (рис. 3а) помещали в графитовую пресс-форму цилиндрического типа

(внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15.5 мм, высота 30 мм), которая отличается от стандартного типа пресс-форм наличием дополнительного сквозного окна для контроля температуры (рис. 3б), где съемку температуры проводили оптическим пирометром с области контакта соединяемых образцов. Расчетное значение возможного перегрева стали и керамики от значения температуры в области съемки может достигать не более 50°C. Разогрев проводили в камере спекания в среде вакуума (давление 6 Па) (рис. 3в). Контроль температуры образца осуществляли оптическим пирометром с поверхности образцов в области их контакта (рис. 3г). Охлаждение образцов осуществляли в течение 1 ч в среде вакуума.

Отличие реализуемых экспериментов друг от друга заключалось в подходах для формирования прочного соединения образцов керамики и стали, включающих диффузионное спекание, спекание с использованием металлических добавок на основе связующих компонентов для получения промежуточного упрочняющего слоя, а также для компенсации внутренних напряжений, вызванных различной величиной ТКЛР. Описание данных способов реализации экспериментов представлено далее.

Подготовку поверхности соединяемых образцов керамики и стали проводили тонкой механической полировкой на полировальной станции Mesarol P320 (Франция) с использованием алмазных абразивных суспензий.

Формирование соединения без использования связующих добавок. Разогрев образцов керамики и стали для достижения формирования соединения проводили при температуре 1000°C, скорость разогрева 100 град./мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 35 МПа.

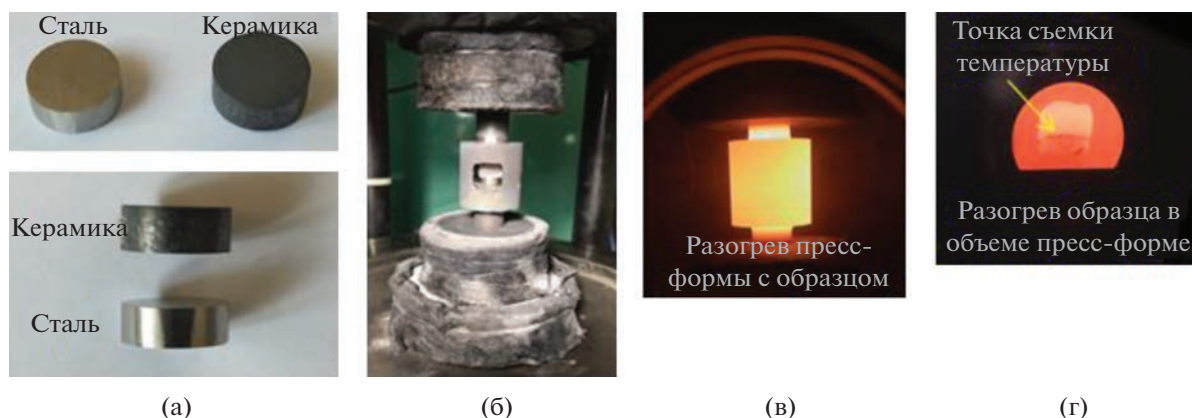


Рис. 3. Общий вид образцов SiC-керамики и стали для соединения (а), их расположение в пресс-форме (б), разогрев пресс-формы в камере спекания (в), область контроля температуры в месте контакта (соединения) образцов (г).

Формирование соединения с использованием смеси металлических добавок, выполняющих функции связующего. В качестве добавки для получения ФГМ использовали смесь металлов на основе металлических порошков титана (Ti) и серебра (Ag) (соотношение 70 : 30 мас. %). Смесь системы Ti–Ag готовили механической гомогенизацией в планетарной мельнице при 870 об./мин в один цикл в течение 15 мин. Готовую смесь наносили ровным слоем (толщиной ~2 мм) в межконтактную область поверхностей керамики и стали. Далее заготовку помещали в пресс-форму и разогревали согласно указанной выше методике (рис. 3). Температура нагрева 1000°C, скорость разогрева 100 град/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 35 МПа.

Формирование соединения с использованием добавки на основе смеси металлического и реакционного связующих. В качестве добавки для получения ФГМ использовали смесь металлов на основе титана (Ti) и гидрида титана (TiH₂) (соотношение 70 : 30 мас. %). Смесь системы Ti–TiH₂ готовили механической гомогенизацией в планетарной мельнице при 870 об./мин в один цикл в течение 15 мин. Готовую смесь наносили ровным слоем (толщиной ~2 мм) в межконтактную область поверхностей керамики и стали. Далее заготовку помещали в пресс-форму и разогревали согласно указанной выше методике (рис. 3). Температура нагрева 1000°C, скорость разогрева 100 град/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 35 МПа.

Формирование соединения с использованием добавки на основе многокомпонентной смеси металлических и реакционного связующих. В качестве добавки для получения ФГМ использовали смесь металлов на основе трехкомпонентной порошковой системы Ti–Ag–TiH₂ (соотношение 60 : 30 : 10). Смесь готовили механической гомогенизацией в

планетарной мельнице при 870 об/мин в один цикл в течение 15 мин. Готовую композитную добавку наносили ровным слоем (толщиной ~2 мм) в межконтактную область поверхностей керамики и стали. Далее заготовку помещали в пресс-форму и разогревали согласно указанной выше методике (рис. 3). Температура нагрева 1000°C, скорость разогрева 100 град/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 35 МПа.

Формирование соединения с использованием металлических добавок в виде связующего и промежуточного плотного слоя молибдена в роли демпфера. Эксперимент по получению соединенного композита на основе SiC-керамики и стали, имеющих различие в ТКЛР более чем в 3 раза (SiC $4.4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, сталь марки 304, $17.3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$), реализовывали путем формирования промежуточного плотного слоя на основе молибдена, имеющего промежуточное значение ТКЛР между соединяемыми материалами Mo $5.6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, где в качестве связующей добавки использовали систему Ti–Ag (соотношение 70 : 30 мас. %).

Связующую добавку наносили ровным слоем (толщиной ~2 мм) в межконтактную область поверхностей соединяемых материалов между керамикой и молибденом (толщина ~2 мм), а также между молибденом и сталью. Далее заготовку помещали в пресс-форму и разогревали согласно указанной выше методике (рис. 3). Температура нагрева 1000°C, скорость разогрева 100 град/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования 35 МПа.

Общий вид полученных образцов представлен на рис. 4.

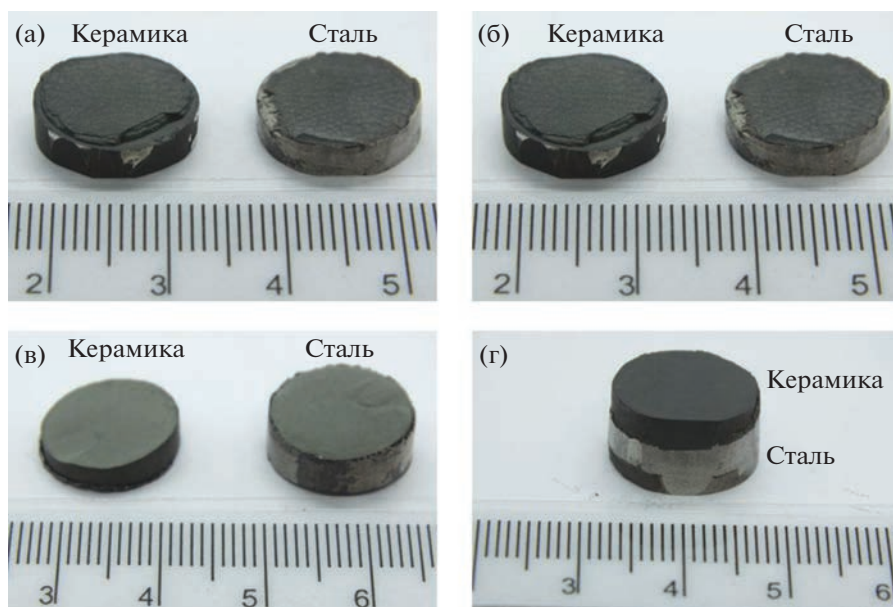


Рис. 4. Общий вид образцов ФГМ-композиов, полученных по технологии ИПС без связующих добавок (а) и с использованием смеси добавок в виде систем: Ti–Ag (б); Ti–TiH₂ (в); Ti–Ag–TiH₂ (г).

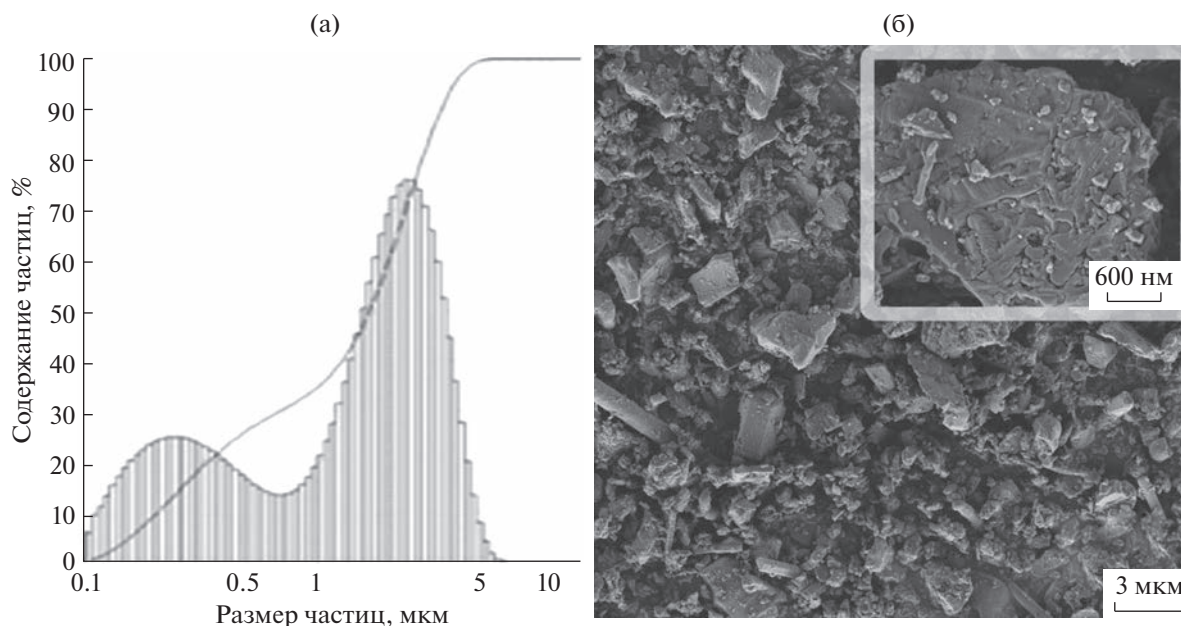


Рис. 5. Гранулометрический состав (а) и РЭМ-изображения (б) исходного коммерческого порошка SiC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование характеристик исходного порошка карбида кремния и керамики на его основе

Порошок карбида кремния. Согласно данным гранулометрического анализа, фракционный состав исходного порошка SiC, используемого для изготовления керамики, представлен частицами двух фракций (рис. 5а). Средний размер частиц

основной фракции составляет ~3 мкм, меньшей по количеству фракции — ~0.3 мкм.

Данные гранулометрического состава подтверждаются результатами микроскопических исследований. На РЭМ-снимках (рис. 5б) видно, что размер частиц соответствует данным, полученным выше на гистограмме. Частицы не превышают размера 5 мкм в диапазоне, наблюдается также наноразмерная фракция <1 мкм. Крупные

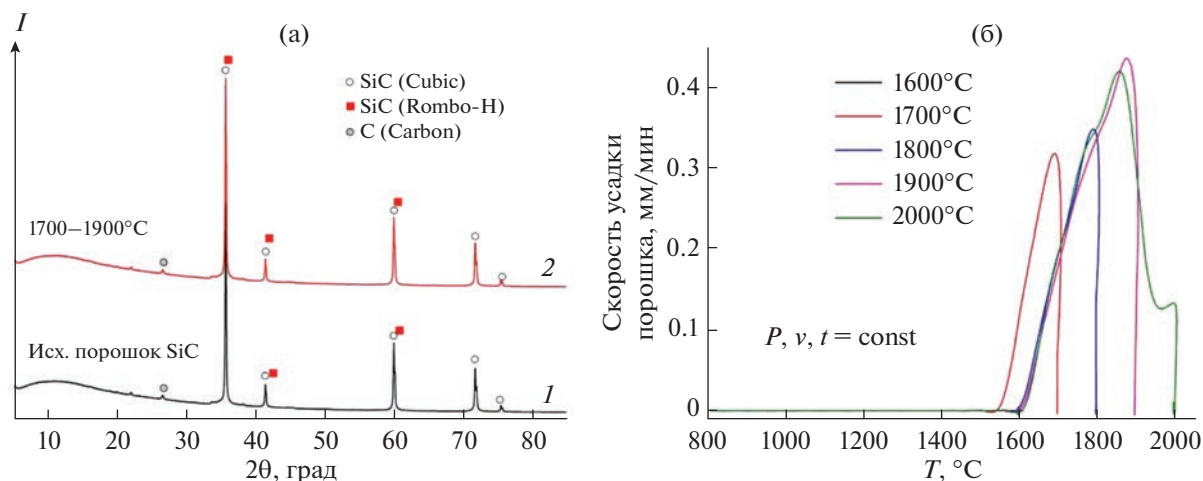


Рис. 6. Дифрактограммы (а) исходного коммерческого порошка SiC и образцов керамик на его основе, полученных при различных температурах ИПС, и дилатометрические зависимости (б) скорости усадки данного порошка от температур нагрева.

зерна представляют собой монолитные агломераты (рис. 5б, врезка).

Согласно РФА (рис. 6а, кривая 1), фазовый состав исследуемого исходного порошка представлен основной фазой карбида кремния (SiC) в кубической сингонии с незначительной (следовой) примесью карбида кремния с ромбоэдрической кристаллической решеткой, что, вероятно, обусловлено методом синтеза данного порошка. Из литературы известно, что частичное изменение кристаллической структуры SiC кубической формы на ромбоэдрическую возможно при постепенном нагреве SiC при 1700°C [6].

С целью установления оптимальных технологических режимов искрового плазменного спекания исследуемого в работе порошка SiC изучено влияние температуры, давления прессования, скорости разогрева и времени выдержки при максимальной температуре нагрева на конечные физико-химические и механические характеристики получаемых образцов SiC-керамики. Описание результатов исследования представлено ниже.

Влияние температуры искрового плазменного спекания. В ходе исследования динамики консолидации на основании дилатометрических зависимостей (рис. 6б) установлено, что спекание керамики протекает в одну основную стадию в температурном диапазоне от 1600°C и выше. Скорость уплотнения максимальна при наибольших температурах ИПС нагрева (1900 и 2000°C). Кроме того, наблюдается дополнительный перегиб на кривой скорости уплотнения для образца, спекаемого при 2000°C, полную величину которого отследить невозможно ввиду технического ограничения возможностей оборудования (предельно достигаемая температура на установке). При этом следует отметить, что данный эффект, отраженный на ди-

латометрической зависимости в области выше 2000°C, может быть обусловлен не только дополнительным уплотнением спекаемого порошка, но и изменением характеристик графитовой оснастки вплоть до ее разрушения в области высоких температур, как показано в работе [7].

По данным РФА (рис. 6а, кривая 2), состав полученной керамики не изменяется в ходе консолидации исходного порошка и соответствует основной фазе SiC в кубической сингонии. Также присутствуют незначительные по интенсивности рефлексы, соответствующие SiC с кристаллической решеткой ромбоэдрического типа, примесь которого была выявлена в исходном порошке SiC (рис. 6а, кривая 1), а его образование связано с трансформацией кубической кристаллической решетки в ромбоэдрическую при нагреве до 1700°C [31]. Наблюдается рефлекс при угле 2θ 26°–27°, который может соответствовать примеси диоксида кремния (SiO₂) или углероду (C), чьи значения межплоскостного расстояния при данном угле отражения плохо различимы. Присутствие углерода более вероятно, так как он способен диффундировать в незначительном количестве с поверхности графитовой пресс-оснастки, что характерно для процесса ИПС и доказано в ряде исследований [32–35].

При помощи микроскопического анализа установлено, что ИПС-консолидация при температуре <1800°C не обеспечивает спекание частиц порошка SiC, так как образец, полученный при 1700°C, представляет собой спрессованный исходный порошок, частицы которого не имеют контактов спекания (рис. 7а). Повышение температуры до 1800°C и выше сопровождается спеканием частиц по границам их контактов с образованием крупных агломератов в виде монолитных

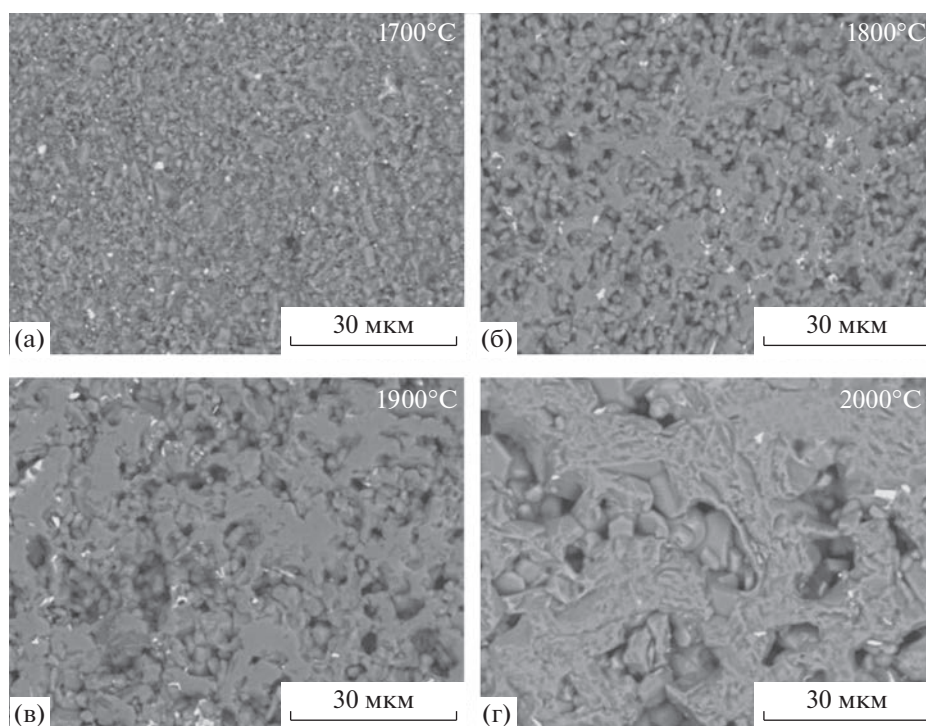


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности поперечного среза образцов SiC-керамики, полученных на основе коммерческого SiC-порошка при различных температурах ИПС (скорость разогрева 100 град/мин, давление прессования 50 МПа, время выдержки 5 мин).

областей, площадь которых по объему образца возрастает с достижением температуры 2000°C (рис. 7б–7г). При этом на снимке РЭМ (рис. 7г) видно, что образец, полученный при 2000°C, характеризуется наличием пористых областей в межграничных контактах некоторых зерен, что может свидетельствовать о недостаточно полном спекании порошка. Кроме того, наблюдается рост зерна SiC с повышением температуры до 2000°C (рис. 7а–7г).

Установлено, что относительная плотность образцов SiC-керамики возрастает с увеличением температуры ИПС (рис. 8а). Максимальное значение (82.12%) для исследуемого диапазона температур достигается при 2000°C и незначительно отличается от величины, соответствующей 1900°C (81.94%). Данные значения плотности относительно высоки, однако ниже теоретического значения для SiC, что обусловлено наличием пористого объема в керамике, как было выявлено на РЭМ-снимках (рис. 7).

Увеличение температуры консолидации порошка SiC приводит к повышению твердости образцов получаемой керамики (рис. 8б), как и плотности (рис. 8а), за счет интенсификации спекания частиц, что подтверждается РЭМ-изображениями (рис. 7). Однако наблюдается некоторое снижение однородности в микроструктурной организации зерна в объеме керамики, о чем свиде-

тельствует увеличение дисперсии в значениях микротвердости, полученных в 30 точках поверхности в отдельных локальных участках образца (рис. 8а). Показано, что с увеличением температуры спекания увеличивается число значений микротвердости, которые лежат на диаграмме размаха за пределами интерквартильного диапазона.

Согласно полученным и представленным результатам оптимальной температурой консолидации используемого коммерческого порошка SiC (дисперсностью до 5 мкм) в плотную керамику, обладающей наиболее высокими характеристиками, достигнутыми по технологии ИПС, из рассматриваемого диапазона 1600–2000°C, следует считать температуру 1900°C. При данной температуре достигается максимальная усадка порошка в выбранном диапазоне температур, с образованием керамики относительной плотности около 82% и микротвердости в пределах 600 HV, что соизмеримо образцу, полученному при 2000°C.

Влияние скорости разогрева, давления прессования и времени выдержки при максимальной температуре искрового плазменного спекания. Характер кривых скорости усадки порошка SiC, полученных при различной скорости разогрева (рис. 9а) указывает на то, что скорость основной стадии усадки в диапазоне свыше 1600–1900°C увеличивается при повышении скорости разогре-

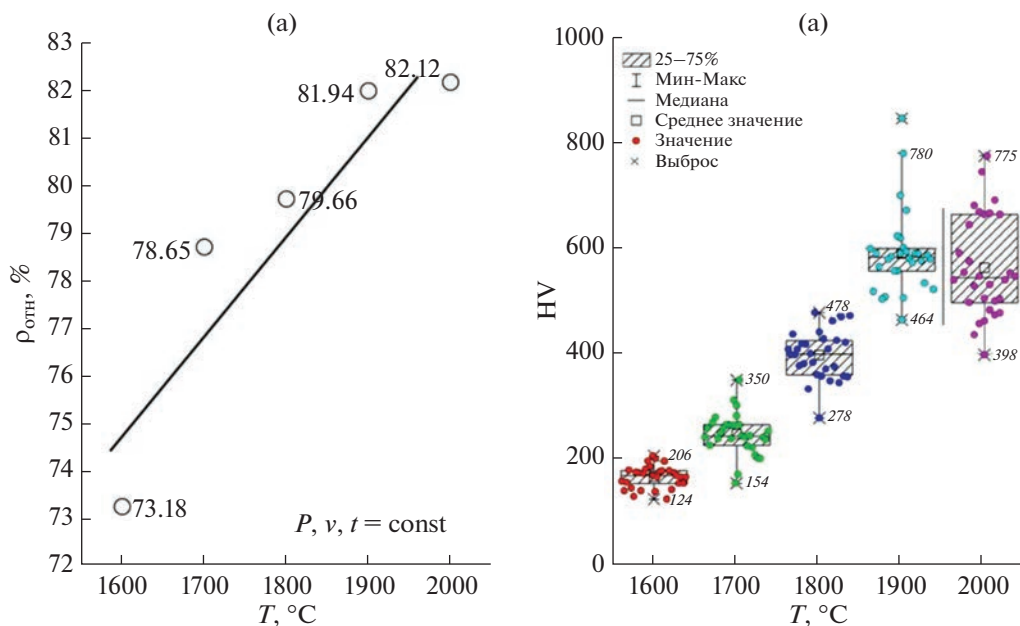


Рис. 8. Зависимости относительной плотности (а) и дисперсия значений микротвердости по Виккерсу (б) для образцов SiC-керамики, полученных при различных температурах ИПС (скорость разогрева 100 град/мин, давление прессования 50 МПа, время выдержки 5 мин).

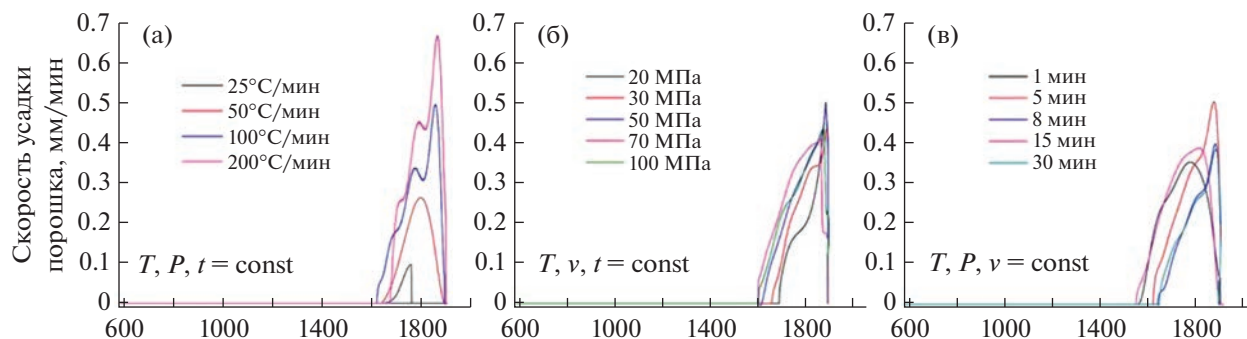


Рис. 9. Дилатометрические зависимости скорости усадки порошка SiC при различных условиях ИПС, варьировались: а – скорость разогрева; б – давление прессования; в – время выдержки при максимальной температуре нагрева (температура спекания 1900°C).

ва от 25 до 200 град/мин. При скоростях 25 и 50 град/мин скорость усадки порошка SiC незначительна, это указывает на то, что данные режимы недостаточны для достижения оптимального спекания за такой промежуток времени разогрева и выдержки.

Установлено, что увеличение скорости разогрева приводит к повышению относительной плотности керамики до 84.82% (рис. 10а). Для дальнейших экспериментов с целью получения образцов SiC-керамики при 1900°C оптимальной скоростью разогрева целесообразно считать 100 град/мин как среднюю в исследуемом интервале температур.

С учетом выбранных оптимальных условий температуры спекания и скорости разогрева исследование влияния давления прессования на спекание SiC-порошка проводили в интервале 20–100 МПа, где нижнее значение ограничено минимальными требованиями оборудования, а верхнее – прочностью графитовой пресс-оснастки. Дилатометрические зависимости скорости усадки от температуры ИПС для образцов SiC-керамики, полученных при различном давлении прессования (рис. 9б), также указывают на одностадийный механизм усадки порошка, где основная стадия спекания соответствует интервалу температур от 1600–1900°C. Показано, что скоро-

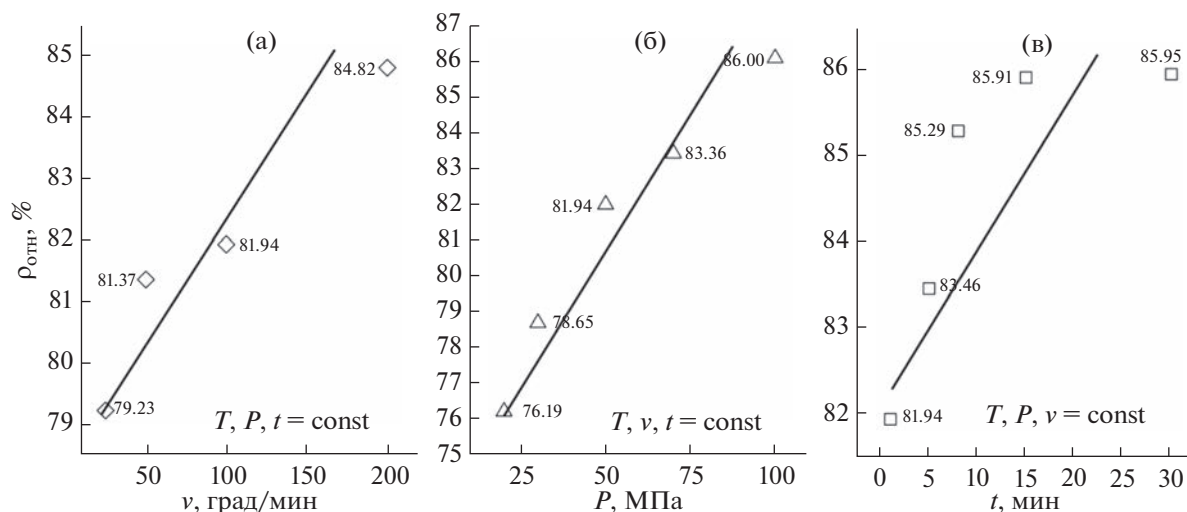


Рис. 10. Зависимость относительной плотности образцов SiC-керамики от различных режимов ИПС: а – скорость разогрева; б – давление прессования; в – время выдержки при максимальной температуре.

сти усадки порошка одинаковые и не изменяются при повышении давления прессования в интервале 20–100 МПа, при этом относительная плотность керамики повышается до 86% (рис. 10б). В этой связи оптимальной величиной давления прессования для получения исследуемой SiC-керамики выбрано значение 50 МПа, которое является средним в изученном диапазоне. Средняя величина нагрузки на пресс-оснастку позволит продлить срок ее эксплуатации, а также сократит время съема нагрузки при охлаждении образца.

По dilatометрическим зависимостям (рис. 10в) установлено, что варьирование времени выдержки образца при максимальной температуре ИПС не оказывает существенного влияния на величину усадки порошка и, соответственно, на его спекание. Наблюдается небольшое различие в кривых скоростей усадки, связанное с величиной исходной навески, что незначительно влияет на скорость разогрева образцов. Относительная плотность образцов керамики также изменяется незначительно и достигает 85.95% (рис. 11в). Фазовый состав образцов остается неизменным при изменении времени выдержки при спекании (рис. 6а).

Экспериментально установлено, что минимально требуемыми условиями консолидации используемого коммерческого порошка SiC (дисперсность до 5 мкм) в плотную керамику по технологии ИПС следует считать температуру нагрева не менее 1900°C, скорость разогрева от 100 град/мин, давление прессования не менее 50 МПа, время выдержки при максимальной температуре 5–10 мин. При таких условиях достигается относительно высокая усадка порошка с получением SiC-керамики с относительной плотно-

стью не менее 82% и микротвердостью в пределах 600 HV. Однако очевидно, что качество керамики может быть улучшено при достижении температуры нагрева до 2100°C, что в данном исследовании невозможно из-за технических возможностей используемого оборудования.

Исследование физико-химических характеристик образцов соединенных ФГМ-композиатов

ФГМ-композит, соединенный без использования связующих добавок за счет диффузионного спекания. По результатам проведенного эксперимента показано, что отсутствие связующей добавки не позволяет сформировать прочное соединение в месте контакта керамики и стали, образец разрушается по границе соединения (рис. 4а). При этом выявлено, что на поверхности образца стали имеется тонкий слой керамики. Это указывает на протекание прямого диффузионного спекания данных разнородных материалов с образованием промежуточных слоев в приповерхностной области контактируемых материалов, связывающих их между собой. Наряду с этим имеются области, где керамика отсутствует полностью, что свидетельствует о низкой скорости диффузии в локальных областях в процессе разогрева.

ФГМ-композит, соединенный с использованием смеси металлических добавок, выполняющих функции связующего. Использование смеси металлических добавок системы Ti–Ag обусловлено функцией титана, выступающего в роли связующего компонента между керамикой и сталью, за счет образования прочных химических соединений TiC, TiSi₂ и Ti₃SiC₂. При этом серебро является более легкоплавким и пластичным металлом и

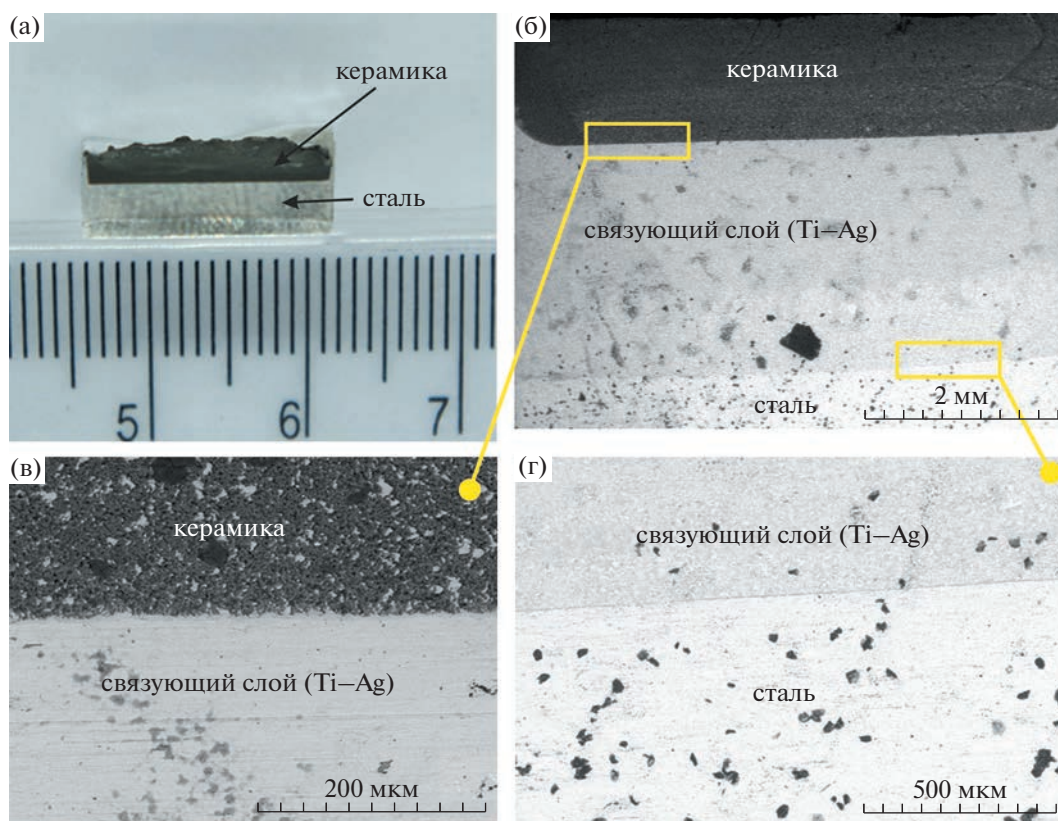


Рис. 11. Общий вид (а) и РЭМ-изображения (б–г) поперечного среза образца ФГМ-композиата, полученного по технологии ИПС с использованием смеси металлических добавок (система Ti–Ag).

способствует смачиванию поверхности керамики, а также частично позволяет внутренние механические напряжения, вызванные различной величиной ТКЛР. В результате эксперимента получен образец низкой механической прочности, который раскололся на две части (рис. 4б). Установлено, что причиной разрушения явился дефект керамики, возникший в межграничной области контакта керамики и стали. При этом оставшаяся часть отколотой керамики равномерно припеклась к стали сплошным слоем толщиной около 2 мм (рис. 11а).

На РЭМ-изображениях (рис. 11) поперечного среза образца видно, что соединение керамики со сталью происходит через промежуточный (связующий) слой Ti–Ag. Показано, что на границе контакта керамики, связующего слоя и стали отсутствуют какие-либо дефекты. При этом выявлено, что связующий слой незначительно диффундирует в приповерхностный пористый слой керамики (рис. 11в).

Диффузия связующего слоя подтверждена также с помощью ЭДСА. Для титана она отчетливо проявляется на границе контакта с керамикой (рис. 12а). Установлено, что диффузия элементов

на границе контакта связующий слой–сталь незначительна. Наблюдается некоторый перенос серебра (рис. 12б), который может быть вызван частичным расплавом серебра при данной температуре либо механической шлифовкой поверхности среза образца при его подготовке к анализу.

ФГМ-композит, соединенный с использованием добавки на основе смеси металлического и реакционного связующих. Использование добавки металлического и реакционного связующих в виде системы Ti–TiH₂ связано с тем, что металлический титан, а также титан, образующийся при разложении гидрида титана, будут играть роль связующего компонента между керамикой и сталью при образовании прочных химических соединений TiC, TiSi₂ и Ti₃SiC₂. Разложение гидрида титана при искровом плазменном разогреве способно приводить к резкому локальному повышению температуры на границе контакта керамики и стали, в связи с этим образование вышеуказанных соединений будет происходить мгновенно при более низких температурах без перегрева общего объема заготовки. Подобное снижение температуры разогрева заготовки позволит снизить градиент температуры по всей за-

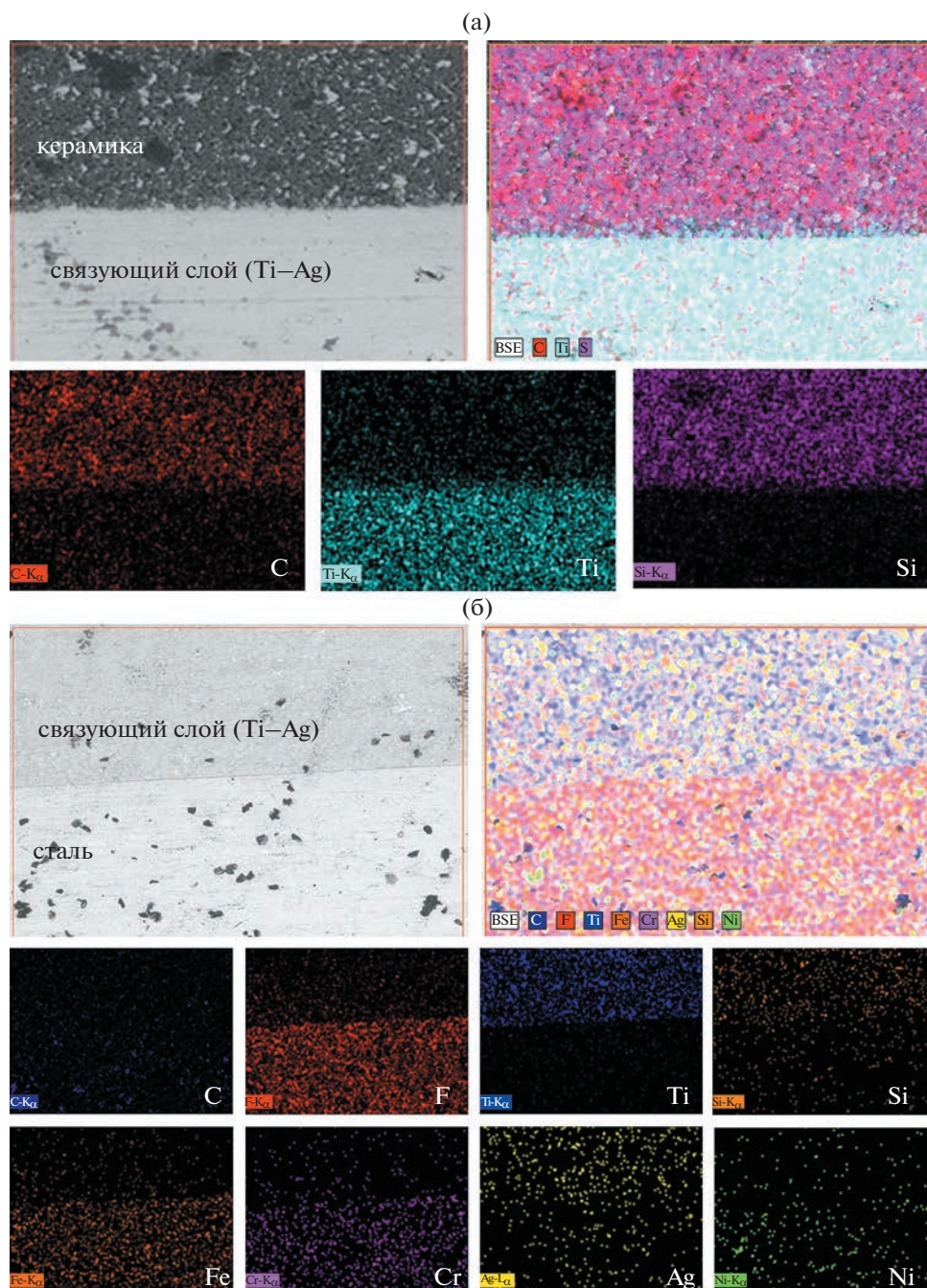


Рис. 12. Карта распределения элементов (ЭДСА) по поверхности поперечного среза образца ФГМ-композита, полученного по технологии ИПС с использованием смеси металлических добавок (система Ti–Ag), область съемки на границе контакта: а — керамика и связующий слой; б — связующий слой и сталь.

готовке, что обеспечит ослабление механических напряжений на границе контакта материалов. Результатом эксперимента явился дефектный образец (рис. 4в).

Согласно данным микроскопии, причиной разрушения образца явился дефект (трещина) в объеме керамики, расположенный параллельно

границе контакта керамики и стали (рис. 13а, 13б), как и в вышеописанном образце. При этом выявлено характерное отличие, связанное с тем, что дефект в керамике образован на более далеком расстоянии от границы контакта (от 1 до 3 мм). Показано, что соединение образовано через промежуточный слой титана в контакте с керамикой

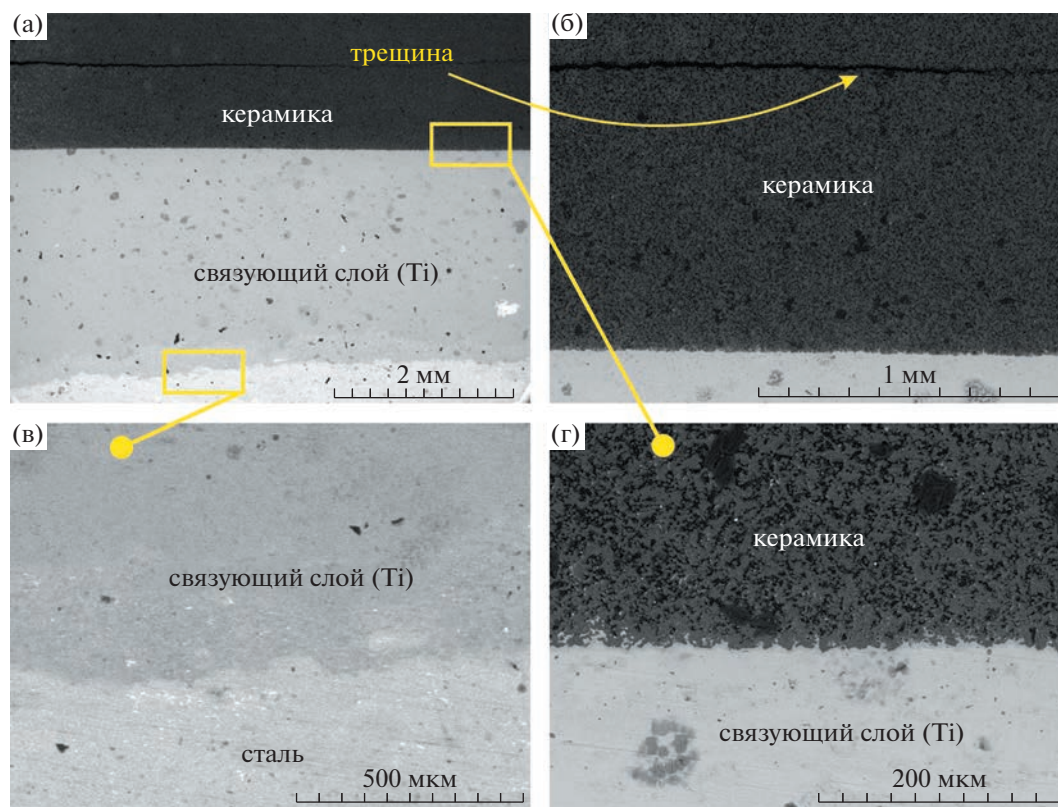


Рис. 13. РЭМ-изображения поперечного среза образца ФГМ-композиата, полученного по технологии ИПС с использованием смеси металлического и реакционного связующих (система Ti–TiH₂).

и сталью. Соединение на границе контакта сформировано равномерно при отсутствии каких-либо дефектов. Имеется незначительная диффузия титана в приповерхностный слой керамики и стали, о чем также свидетельствуют данные ЭДСА (рис. 14), это, по-видимому, является связующим слоем данных композитов.

ФГМ-композит, соединенный с использованием добавки на основе многокомпонентной смеси металлических и реакционного связующих. В трехкомпонентном порошке системы Ti–Ag–TiH₂ наряду со связующим титаном серебро использовалось в качестве более легкоплавкого и пластичного компонента для снижения нагрузки механических напряжений, вызванных различной величиной ТКЛР между керамикой и сталью. Результатом эксперимента явился образец целостной формы (рис. 4г), что ранее для исследуемых образцов не достигалось.

При микроскопическом исследовании поверхности поперечного среза образца (рис. 15а) выявлен дефект (трещина) в объеме керамики, как и в случае вышеописанных образцов. Однако этот дефект не проникает глубоко в объем образца, что обеспечило сохранность его целостности.

На РЭМ-снимках (рис. 15б–15г) видно, что соединение керамики и стали обеспечено благодаря сформированному промежуточному слою системы Ti–Ag. Связующий слой образует равномерные границы контактов с керамикой и сталью в отсутствие каких-либо дефектов. Кроме того, следует отметить, что серебро, выполняющее функцию демпфера, сконцентрировано в нижней части образца на границе контакта со сталью (рис. 15б), что также подтверждено методом ЭДСА (рис. 16). Миграция серебра в нижнюю часть связующего слоя к границе со сталью, вероятно, связана с его частичным расплавлением. Такое расположение слоя может оказывать благоприятный эффект для компенсации механических напряжений, вызванных высоким значением ТКЛР стали по сравнению с SiC-керамикой.

ФГМ-композит, соединенный с использованием металлических добавок в виде связующего и промежуточного плотного слоя молибдена. Эксперимент по получению соединенного композита реализовывали путем формирования промежуточного слоя металла в виде молибдена, расположенного между SiC-керамикой и сталью, имеющего более низкое значение ТКЛР, чем сталь, и близкое к ке-

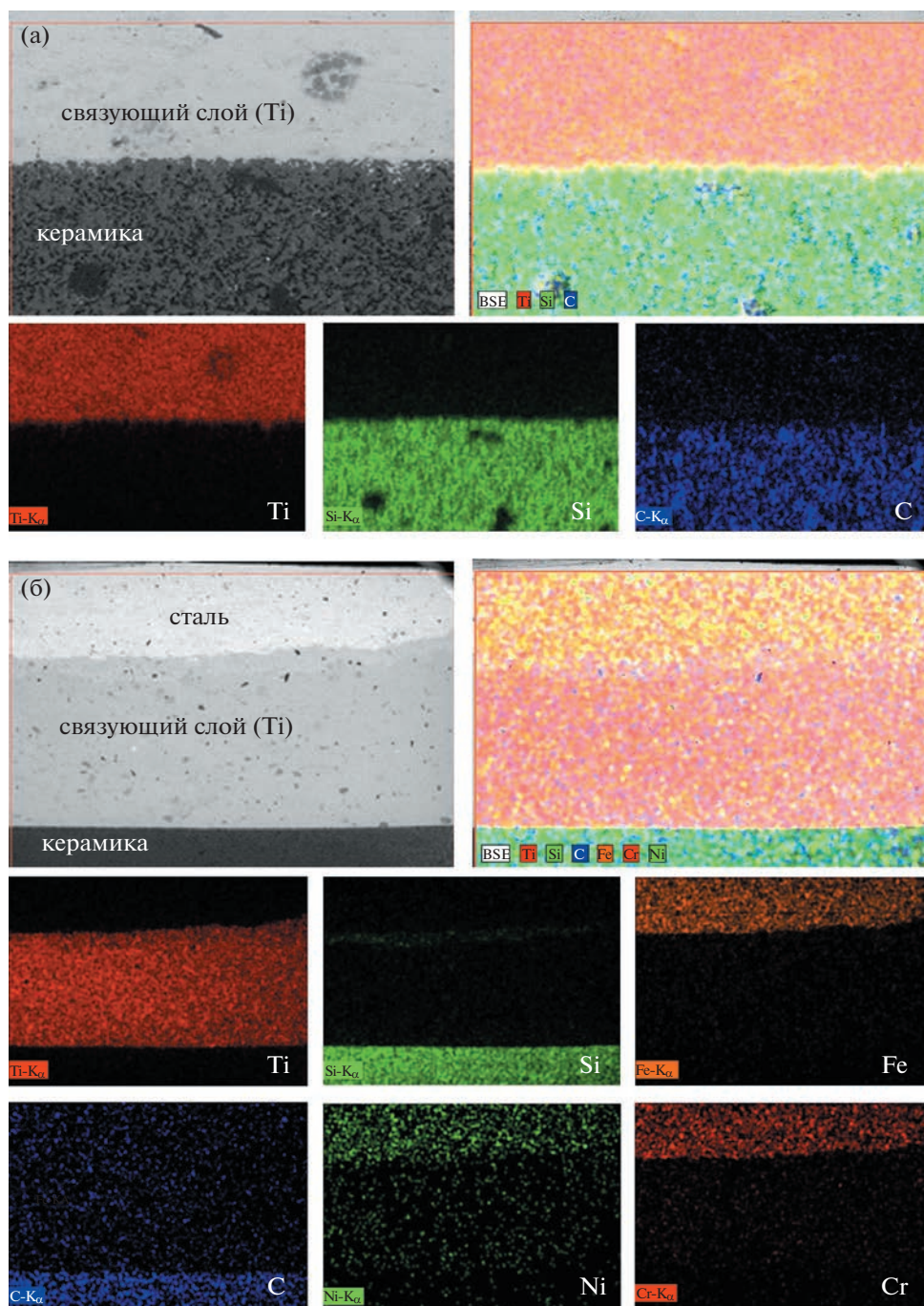


Рис. 14. Карта распределения элементов (ЭДСА) по поверхности поперечного среза образца ФГМ-композита, полученного по технологии ИПС с использованием смеси металлического и реакционного связующих (система Ti–TiH₂), область съемки на границе контакта: а — керамика и связующий слой; б — связующий слой и сталь.

рамике, а в качестве связующей добавки использовали систему Ti–Ag. По результатам эксперимента был получен образец соединенного ФГМ-композита (рис. 17а).

В ходе визуального контроля поверхности образца и его поперечного среза видимые дефекты (трещины) не выявлены (рис. 17а). На фотогра-

фии среза (рис. 17а), а также методами РЭМ (рис. 17б) и ЭДСА (рис. 18) показано, что структура образца представляет собой композит, состоящий из последовательно соединенных слоев: SiC-керамика/связующий слой Ti–Ag/Mo/связующий слой Ti–Ag/сталь. Слои характеризуются равномерными и бездефектными соединенными границами контактов. На РЭМ-снимке (рис. 17б)

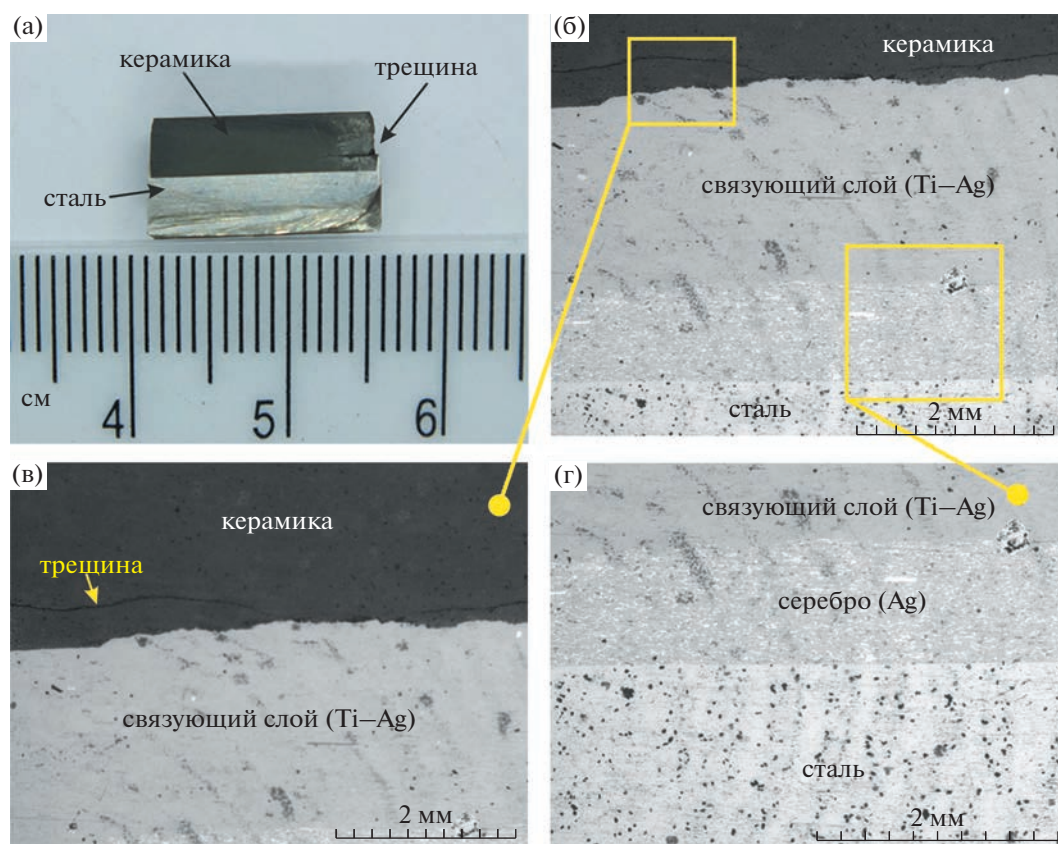


Рис. 15. Общий вид (а) и РЭМ-изображения (б–г) поперечного среза образца ФГМ-композиата, полученного по технологии ИПС с использованием многокомпонентной системы Ti–Ag–TiH₂.

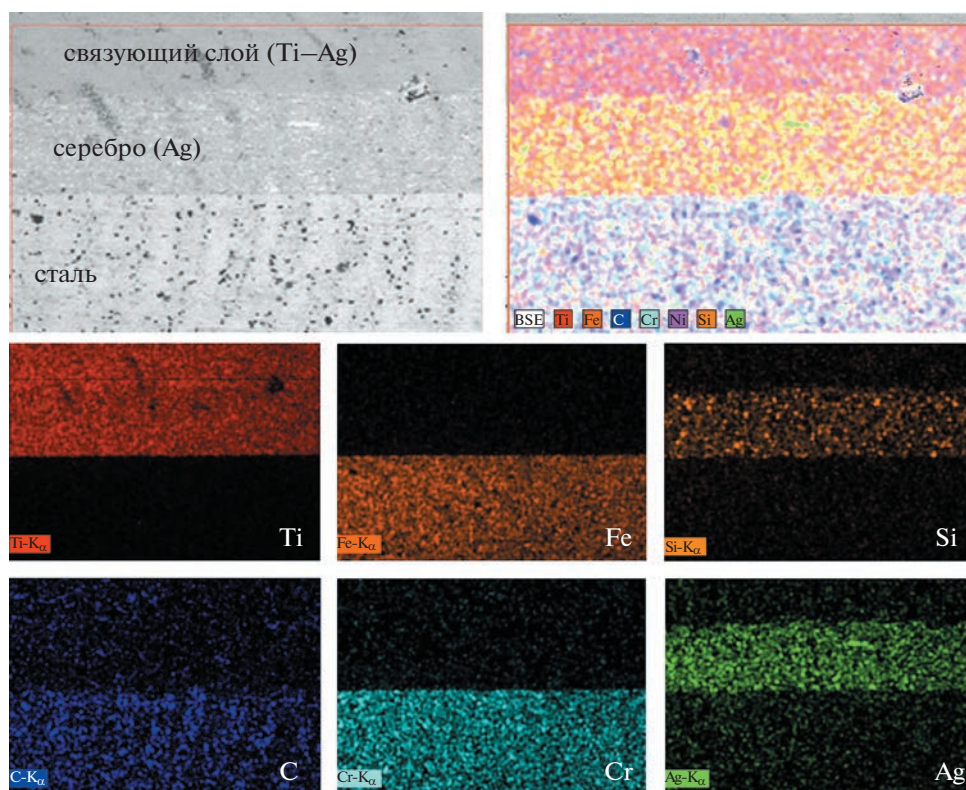


Рис. 16. Карта распределения элементов (ЭДСА) по поверхности поперечного среза образца ФГМ-композиата, полученного по технологии ИПС с использованием многокомпонентной системы Ti–Ag–TiH₂.

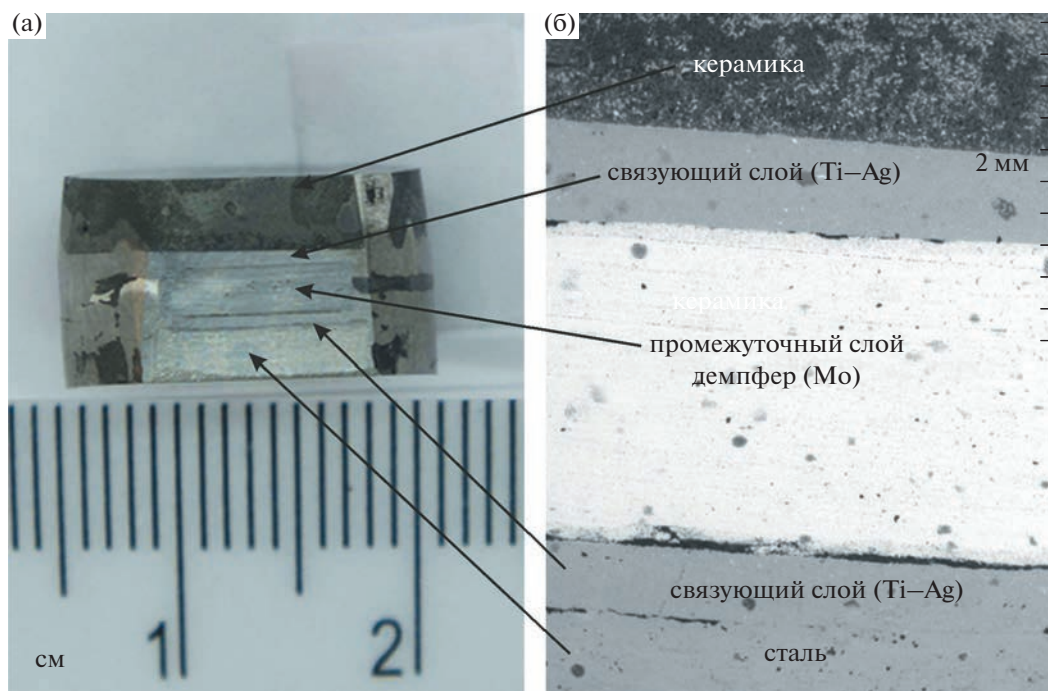


Рис. 17. Общий вид (а) и РЭМ-изображение (б) поверхности поперечного среза образца ФГМ-композита, полученного по технологии ИПС с использованием металлических добавок в виде связующего (система Ti–Ag) и промежуточного слоя в виде демпфера (Mo).

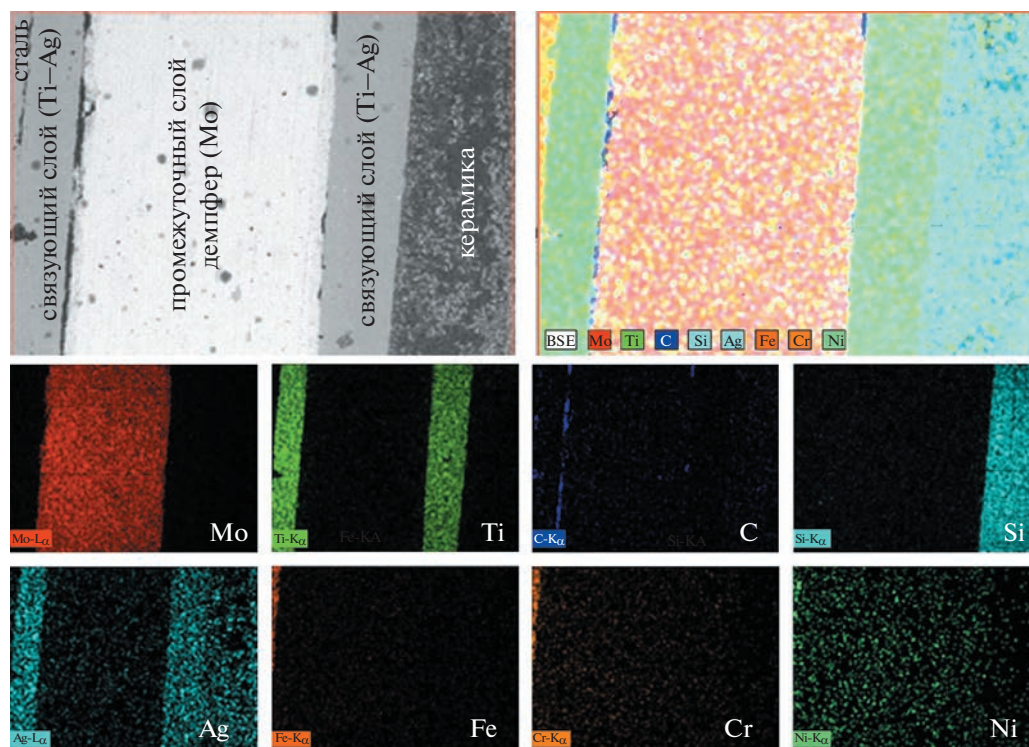


Рис. 18. Карта распределения элементов (ЭДСА) по поверхности поперечного среза образца ФГМ-композита, полученного по технологии ИПС с использованием металлических добавок в виде связующего в составе с демпфером (система Ti–Ag) и промежуточного слоя в виде демпфера (Mo).

в некоторых локальных областях на границе контактов слоев обнаружены темные вкрапления, которые, по данным ЭДСА, соответствуют углероду (рис. 18). Его наличие может быть связано с пробоподготовкой образца для анализа (распиливание режущим инструментом и полировка абразивными материалами), в ходе которой он агломерировался на рельефной поверхности в виде примеси.

Эксперимент был продублирован, и результат формирования соединенного композита в отсутствие видимых дефектов был подтвержден. Следует отметить, что изготовление поперечного среза проводили с использованием алмазного режущего диска с трех разных сторон образца: со стороны керамики, со стороны стали, со стороны соединения керамики и стали. В результате на полученном срезе не было выявлено вновь образованных после механического воздействия дефектов (трещин) в каждом отдельном слое, что является важным показателем механической устойчивости образца, полученного предложенным способом.

Установлено, что в представленных выше экспериментах объемная деформация соединяемых образцов керамики и стали отсутствует, так как их геометрия формы остается неизменной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен эксперимент по получению ФГМ-композита соединенного типа на основе SiC-керамики и стали X18N15 по технологии ИПС. Изучен фазовый состав и динамика консолидации дисперсного SiC при различном температурном нагреве, давлении прессования и времени выдержки в условиях ИПС. Установлено, что оптимальными условиями консолидации SiC-порошка в керамику с достижением относительной плотности $>82\%$ и микротвердости >500 HV без изменения фазового состава следует считать температуру нагрева не менее 1900°C , скорость разогрева от 100 град/мин, давление прессования не менее 50 МПа, время выдержки при максимальной температуре 5 – 10 мин. При этом показано, что физико-механические характеристики SiC-керамики могут быть улучшены при условии достижения температуры разогрева до 2100°C на оборудовании соответствующей мощности. Исследованы физико-химические основы формирования прочного соединения двухкомпонентной системы на основе образцов SiC-керамики и стали X18N15 способами диффузионного спекания без добавок и с использованием смеси добавок в виде металлического связующего, реакционного связующего и демпфера (системы добавок Ti–Ag, Ti–TiH₂, Ti–Ag–TiH₂ и Ti–Ag/Mo). Установлено, что формирование прочного соединенного ФГМ-композита целостной формы достигается по технологии ИПС за счет использования

добавки Ti–Ag/Mo (соотношение смеси связующего и демпферного компонентов Ti–Ag составляло $70 : 30$ мас. %) и плотного слоя молибдена, выполняющего роль демпфера для компенсации внутреннего напряжения за счет разницы величин ТКЛР. По данным РЭМ, полученный ФГМ-композит не имеет дефектов в объеме и на границе соединенных материалов керамики и стали. Ярко выраженной диффузии элементов между связующими слоями в композите, по данным ЭДСА, не выявлено. Отмечено незначительное проникновение серебра в приповерхностном слое керамики в области соединительного контакта, что связано с его частичным переходом в расплав и миграцией в поры керамического фрагмента. Согласно результатам исследования, предлагаемый способ формирования ФГМ-композитов соединенного типа указанного состава является перспективным и целесообразным для дальнейших исследований с получением образцов-демонстраторов конкретных изделий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kieback B., Neubrand A., Riedel H. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 362. № 1–2. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00578-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00578-1)
2. Saleh B., Jiang J., Fathi R. et al. // Compos. Part B. 2020. V. 201. P. 108376.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108376>
3. Sam M., Jothith R., Radhika N. // J. Manuf. Process. 2021. V. 68. P. 1339.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00578-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00578-1)
4. Pasha A., B.M.R. // Mater. Today Proc. 2022. V. 52. P. 413.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.077>
5. Ruys A.J., Sutton B.A. // Met. Ceram., Elsevier. 2021. P. 327.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102869-8.00009-4>
6. Martinsen K., Hu S.J., Carlson B.E. // CIRP Ann. 2015. V. 64. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.cirp.2015.05.006>
7. Uday M.B., Ahmad-Fauzi M.N., Noor A.M. et al. // Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal. Join. Technol., InTech, 2016. P. 159–193.
<https://doi.org/10.5772/64524>
8. Zhang Y., Chen Y.K., Yu D.S. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 6. P. 16214.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.088>
9. Hausner S., Wielage B. // Adv. Brazing Sci. Technol. Appl., Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 361–393.
<https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.361>

10. Nascimento R.M. do, Martinelli A.E., Buschinelli A.J.A. // *Cerâmica*. 2003. V. 49. № 312. P. 178.
<https://doi.org/10.1590/s0366-69132003000400002>
11. Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W. et al. // *Mater. Des.* 2020. V. 191. P. 108662.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
12. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1697.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
13. Papynov E.K., Portnyagin A.S., Modin E.B. et al. // *Mater. Charact.* 2018. V. 145. P. 294.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.044>
14. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1887.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120172>
15. Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
16. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 263.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>
17. Shichalin O.O., Frolov K.R., Buravlev I.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 8. P. 1245.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080148>
18. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 4. P. 421.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
19. Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Portnyagin A.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 816. P. 152547.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152547>
20. Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Papynov E.K. et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2022. V. 102. P. 105725.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2021.105725>
21. Buravlev I.Y., Shichalin O.O., Papynov E.K. et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 94. P. 105385.
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2020.105385>
22. Naveen Kumar N., Janaki Ram G.D., Bhattacharya S.S. // *Trans. Indian Inst. Met.* 2019. V. 72. № 7. P. 1837.
<https://doi.org/10.1007/s12666-019-01662-8>
23. Tsakiris V., Kappel W., Talpeanu D. et al. // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1029. P. 200.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1029.200>
24. Okuni T., Miyamoto Y., Abe H. et al. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 1359.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.017>
25. Rizzo S., Grasso S., Salvo M. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 4. P. 903.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.028>
26. Miriyev A., Barlam D., Shneck R. et al. // *J. Mater. Process. Technol.* 2014. V. 214. № 12. P. 2884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.06.026>
27. Miriyev A., Stern A., Tuval E. et al. // *J. Mater. Process. Technol.* 2013. V. 213. № 2. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.09.017>
28. Zhang B., Chen C., He J. et al. // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13. № 15. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/ma13153300>
29. Dudina D.V., Matvienko A.A., Sidelnikov A.A. et al. // *Mater. Today Proc.* 2019. V. 16. P. 187.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.242>
30. Dudina D.V., Matvienko A.A., Sidelnikov A.A. et al. // *Metals (Basel)*. 2018. V. 8. № 7.
<https://doi.org/10.3390/met8070538>
31. Хениш Г., Пои Р. // *Карбид кремния*. М., 1972.
32. Bokhonov B.B., Ukhina A.V., Dudina D.V. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 98. P. 80228.
<https://doi.org/10.1039/C5RA15439A>
33. Bernard-Granger G., Benameur N., Guizard C. et al. // *Scr. Mater.* 2009. V. 60. № 3. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.027>
34. Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 1. P. 163.
<https://doi.org/10.1111/jace.12657>
35. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mironenko A.Y. et al. // *Radiochemistry*. 2018. V. 60. № 4. P. 362.
<https://doi.org/10.1134/S1066362218040045>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ Fe_3O_4 НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО
ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2023 г. К. В. Иванов^а, *, А. В. Плотвина^б, А. В. Агафонов^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 31.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Предложена методика синтеза нанокompозита на основе титаната бария, модифицированного добавками нанодисперсного магнетита, золь-гель методом в среде уксусной кислоты с последующим отжигом при температуре 800°C. Физико-химический анализ продуктов синтеза показал, что фазой матрицы после отжига является титанат бария с примесью карбоната бария, а помимо магнетита содержатся незначительные включения гематита и вюститита. С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определен элементный состав наноразмерных образцов. Показано влияние концентрации вводимого Fe_3O_4 на морфологический и фазовый состав композитов. Методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота определена удельная площадь поверхности и тип пористости прокаленных образцов. Изучено влияние порошков BaTiO_3 , $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% на адсорбционную способность и фотокаталитическую активность в процессе деколорирования красителя родамина Б из водного раствора в темноте, а также под действием ультрафиолета. Кинетика адсорбции в темновой области и фотокаталитического разложения под действием ультрафиолета красителя родамина Б в водной суспензии полученных композитов проанализирована с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка.

Ключевые слова: титанат бария, наноматериалы, фотокаталитическая активность, золь-гель синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22601134, **EDN:** GVLNHB

ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария (BaTiO_3) – материал со структурой перовскита [1, 2] – является сегнетоэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью, достигающей 10000 при температуре Кюри 120°C. BaTiO_3 широко применяется в многослойных конденсаторах, термисторах, пьезоэлектрических преобразователях и различных электрооптических устройствах. В связи с миниатюризацией электронных компонентов различных устройств интерес к материалам на основе титаната бария неуклонно растет [3–5]. Обычно BaTiO_3 получают путем твердофазного спекания порошков TiO_2 и BaO (BaCO_3) при температуре ~1200°C [6]. Недостатком керамического подхода для получения BaTiO_3 является существенная неоднородность, возникающая при механическом смешении порошков TiO_2 с BaO (BaCO_3). Среди методов синтеза титаната бария можно выделить жидкофазные. К таким относятся соосаждение, гидротермальный, золь-гель синтез и др. В отли-

чие от традиционного керамического подхода, жидкофазные методы вследствие молекулярного смешения в растворах позволяют получить однородные по составу порошки, переходящие в титанат бария при существенно более низких температурах (~800°C).

Расширение областей практического применения титаната бария может быть связано с его фотоактивностью. Ширина запрещенной зоны BaTiO_3 сопоставима с шириной запрещенной зоны диоксида титана и составляет ~3 эВ [7, 8]. В ряде работ показано, что титанат бария может быть использован в качестве фотокатализатора для фотодеструкции различных типов органических загрязнителей как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра [3, 9, 10]. Изучение фотокаталитической активности титаната бария продемонстрировало размерный эффект, при котором порошки BaTiO_3 микрометрового размера [11] уступают в фотокаталитической эффективности наноразмерным частицам [12, 13]. Это может

быть связано с ростом удельной площади поверхности наноматериала.

Повысить эффективность BaTiO_3 в качестве фотокатализатора можно изменением ширины его запрещенной зоны, используя для этого допирование кристаллической решетки различными металлами [14–16]. Менее изучен подход, состоящий в использовании композитов титаната бария с другими оксидами [3]. Известно, что создание композитов диоксида титана с оксидами железа приводит к смещению его фотокаталитической активности в сторону видимого света [17, 18].

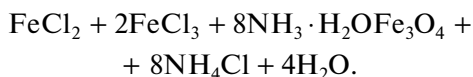
Оксид железа(II, III) находит применение при создании магнитных сорбентов для удаления загрязняющих веществ в катализе в качестве наполнителя магнитных жидкостей [19], в биомедицине для адресной доставки лекарств, магнитной гипертермии и сепарации клеток [20]. Также Fe_3O_4 может представлять интерес в качестве наполнителя композиционных материалов [21] с целью придания им магнитно-восприимчивых свойств.

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей влияния оксида железа(II, III) на физико-химические и фотокаталитические свойства нанодисперсного композиционного материала на основе титаната бария.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композиционного материала, состоящего из титаната бария и Fe_3O_4 , включало два этапа: на первом был получен порошок оксида железа(II, III), на втором этот порошок был введен в реакционную систему на стадии жидкофазного смешения прекурсоров титаната бария. Методика синтеза приведена на рис. 1. Все используемые реактивы производства фирмы SIGMA-Aldrich.

Синтез оксида железа(II, III). Наночастицы оксида железа(II, III) были получены методом соосаждения. Процесс образования Fe_3O_4 можно описать уравнением:



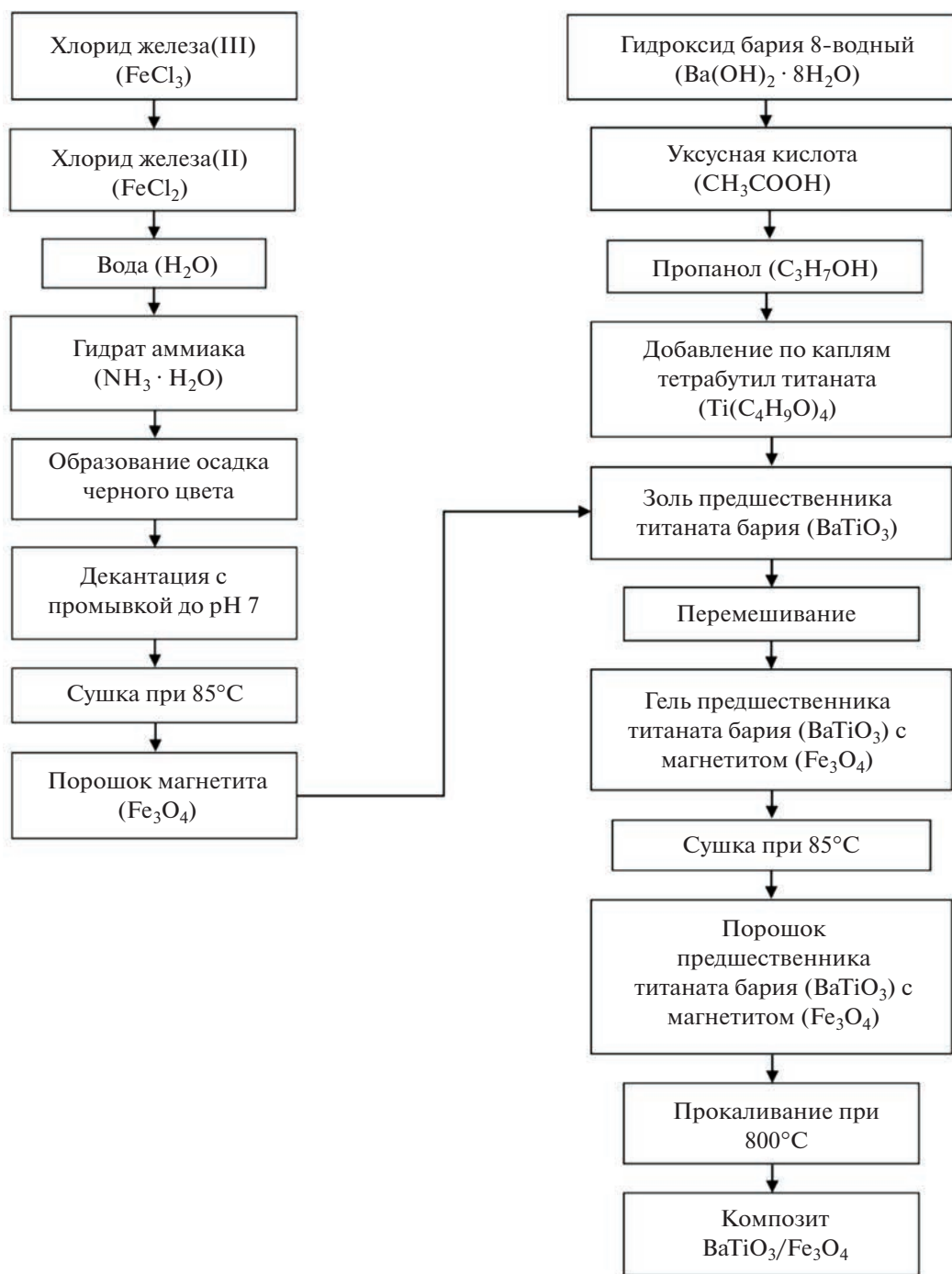
Для этого 0.366 г хлорида железа(III) и 0.134 г хлорида железа(II) растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Молярное соотношение хлоридов железа(II и III) в смеси составляло 1 : 2. Полученный водный раствор нагревали при 60°C, затем приливали 2 мл 25%-ного гидроксида аммония. Полученный раствор перемешивали в течение 15 мин. Далее проводили декантацию с последующей промывкой осадка до pH 7. Полученный материал высушивали при 85°C в сушильном шкафу [22].

Синтез предшественника титаната бария. Синтез предшественника BaTiO_3 проводили золь-гель методом. Для этого к восьмиводному гидроксиду бария ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в количестве 3.71 г приливали 17 мл ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH) и 10 мл изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и затем перемешивали при 85°C до образования прозрачного раствора. Далее по каплям добавляли тетрабутилат титана ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) в количестве 4 г. Содержимое реакционной колбы выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Описанная методика синтеза основана на данных, приведенных в работе [23]. Используя этот метод синтеза, мы опирались на результаты предшествующих исследований, показавших, что наночастицы Fe_3O_4 устойчивы в среде уксусной кислоты [24, 25].

Синтез композиционного материала. К полученному золью предшественника титаната бария добавляли свежеприготовленный порошок Fe_3O_4 . Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин и выдерживали при 85°C до сухого остатка. Таким образом, были синтезированы образцы, содержащие 1 и 10% массовой доли оксида железа(II,III). Затем высушенные до постоянной массы порошки отжигали на воздухе при температуре 800°C.

Термически обработанные материалы исследовали с помощью физико-химических методов анализа. Рентгеноструктурный анализ синтезированных порошков выполняли на дифрактометре D2 Phaser (CuK_α -излучение, напряжение 30 кВ). ИК-спектры синтезированных образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v. Эффективный размер частиц в суспензиях изопропилового спирта определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetazizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе Quattro S с системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS Thermo Fisher Scientific). Удельную поверхность и количественные характеристики пористой структуры отожженных образцов синтезированного порошка оценивали на основе анализа низкотемпературных (77 К) изотерм адсорбции-десорбции паров азота. Изотермы регистрировали с помощью высокоскоростного газового сорбционного анализатора Quanta-Chrome Nova 1200 (США).

Фотокаталитическую активность материалов изучали спектрофотометрически при облучении 0.0006 г родамина Б в суспензии 0.06 г порошка фотокатализатора в кварцевой термостатируемой ячейке объемом 1 л ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

Рис. 1. Схема синтеза порошка $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Подробное описание установки и анализа проб приведено в работе [26]. Определение интенсивности максимумов поглощения анализируемых растворов родамина Б в области от 400 до 600 нм проводили на спектрофотометре LEKI SS2107UV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и элементный анализ. На рис. 2 приведены результаты исследования методом

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) композиционного материала $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, содержащего 1 и 10 мас. % оксида железа(II, III), а также порошка BaTiO_3 . Все образцы отожжены при 800°C. Для титаната бария и композита на его основе с содержанием 10% Fe_3O_4 прикладываемое напряжение составило 10 кВ, а для допируемого 1% Fe_3O_4 — 30 кВ. Порошок BaTiO_3 представляет собой агломераты размером от 50 до 250 нм, включающие

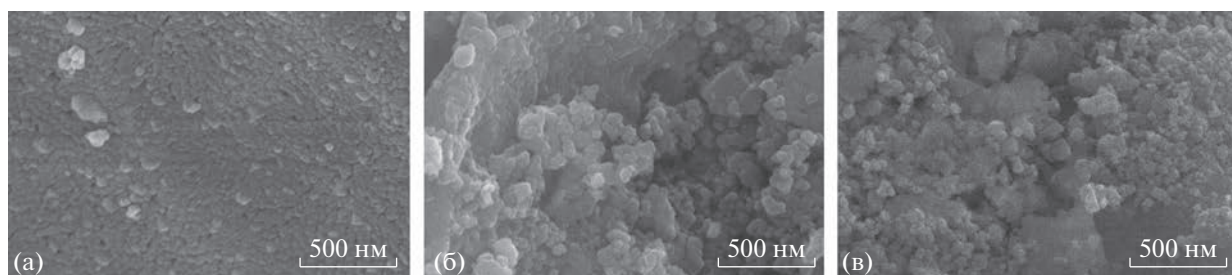


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия керамических порошков: а — BaTiO_3 , б — $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1%, в — $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%.

частицы кубической формы. Композит, содержащий магнитные частицы, в значительной степени агломерирован, размеры агрегатов составляют от 60 до 300 нм для $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и от 65 до 300 нм для $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%.

Результаты энергодисперсионной спектроскопии представлены на рис. 3. Полученные спектры показывают, что для титаната бария помимо элементов O, Ti, Ba и композиционного материала $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ наряду с O, Ti, Ba, Fe присутствует углерод. Причем с ростом массовой доли оксида железа(II, III) в составе композита его количество растет.

На рис. 4 представлены данные о дисперсности исследуемых порошков по размерам в зависимости от массовой доли содержания Fe_3O_4 . Видно, что образцы имеют мономодальный характер с размером 100–350 нм для BaTiO_3 , 100–550 нм для BaTiO_3 , допированного 1% Fe_3O_4 , и 100–470 нм для BaTiO_3 с 10% Fe_3O_4 . При сопоставлении среднего размера частиц полученных порошков (204 нм BaTiO_3 , 220 нм BaTiO_3 с 1% Fe_3O_4 , 223 нм BaTiO_3 с 10% Fe_3O_4) видно, что с ростом содержания вводимого оксида железа(II, III) наблюдается его увеличение. Такое изменение, по всей видимости, вызвано влиянием массовой доли Fe_3O_4 на процессы спекания, протекающие в ходе термической обработки материала при 800°C. Анализ данных СЭМ с малоугловым рассеянием лазерного излучения показывает, что размеры частиц сопоставимы.

Физико-химические характеристики образцов.

Результаты рентгенофазового анализа порошков, отожженных в воздушной среде при 800°C в течение 1 ч, приведены на рис. 5. Видно, что образец титаната бария включает в себя только фазу BaTiO_3 (JCPDS 31-0174) [27].

Для порошков композитов помимо основной фазы титаната бария наблюдаются рефлексы Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629) ($2\theta = 35.67^\circ, 43.05^\circ$), гематита ($2\theta = 23.91^\circ, 24.31^\circ, 33.23^\circ$) и вюститита ($2\theta = 42.05^\circ$) [28]. Как показывают результаты, с ростом доли Fe_3O_4 степень кристалличности и ко-

личество фаз оксидов железа увеличиваются. (Вероятно, рост интенсивности рефлексов оксидов железа обусловлен их большим содержанием в составе образца.) В этих случаях происходит образование фазы карбоната бария: $2\theta = 19.46^\circ, 19.97^\circ, 27.71^\circ, 33.75^\circ, 34.10^\circ, 34.61^\circ, 44.18^\circ, 46.77^\circ$ (COD 9013804), степень кристалличности которой больше для образца $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%. (Появление карбонатных примесей в материалах может быть связано с образованием диоксида углерода при разложении уксусной кислоты на Fe_3O_4 , который катализирует ее термическое разложение с образованием CO_2 и поликонденсатов) [29]. Влияние оксида железа(II, III) на структуру титаната бария в составе композита проявляется на рентгеновских дифрактограммах. Известно, что для кубической сингонии BaTiO_3 на рентгенограмме присутствует один рефлекс при 45° . В данном случае для композита $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% при $2\theta = 45^\circ$ и 56.1° (JCPDS 31-0174, JCPDS 05-0626) наблюдаются sdвоенные максимумы, свидетельствующие о содержании в образце наряду с кубической тетрагональной фазы [30, 31].

ИК-спектры порошка титаната бария и композиционных материалов на его основе приведены на рис. 6. В интервале от 3700 до 3300 cm^{-1} в ИК-спектрах всех образцов наблюдается широкая полоса с максимумами при 3427 (для BaTiO_3) и 3438 cm^{-1} (для $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%), характеризующая колебания O—H-групп. По всей видимости, ее наличие обусловлено адсорбцией воды из окружающей среды. В спектрах исследуемых порошков присутствует полоса при 1426 cm^{-1} , которая отвечает адсорбированной группе CO_3^{2-} вследствие протекания реакции на воздухе [32, 33]. Слабое колебание при 1059 cm^{-1} в спектрах композитов также соответствует CO_3^{2-} [33]. Таким образом, видно, что с увеличением содержания оксида железа(II, III) в образце количество карбонатных групп растет. Этот факт согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Полоса при 1749 cm^{-1} в образцах титаната бария с оксидом железа связана с адсорбированным CO_2 [34].

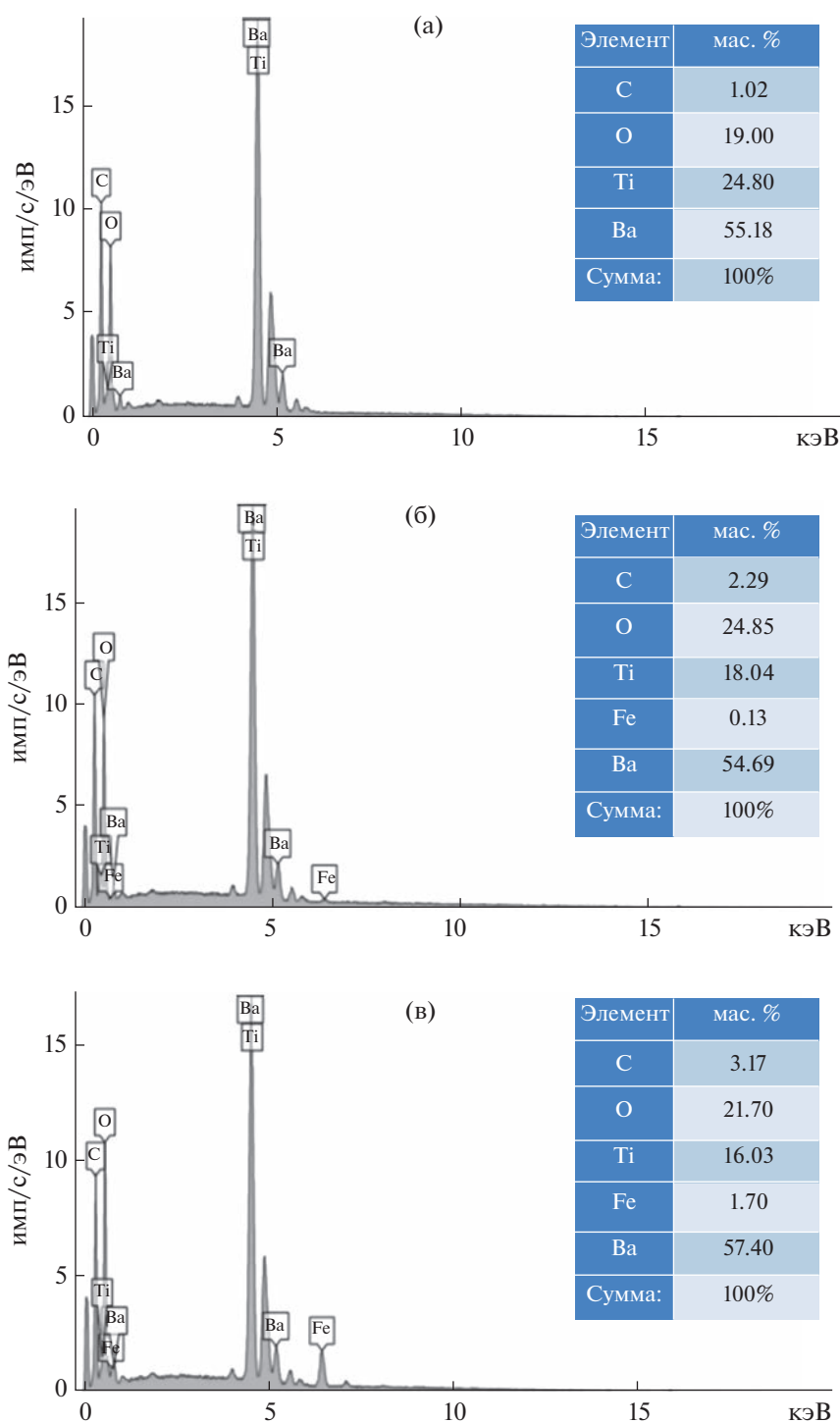


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры керамических порошков: а – BaTiO_3 , б – $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1%, в – $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%.

Широкие пики при 450 и 536 см^{-1} и слабая полоса при 850 см^{-1} в спектре порошке титаната бария обусловлены колебаниями металл–кислород (M–O) и характеризуют BaTiO_3 [35, 36]. Допирование оксидом железа(II, III) приводит к смещению колебаний полос в диапазоне от 550 до 420

см^{-1} , вместе с этим наблюдается увеличение их интенсивности при 850 см^{-1} , что характеризует изменение связи в структуре образцов.

Исследования пористости отожженных образцов титаната бария и композиционных материалов на его основе, проведенные методом низко-

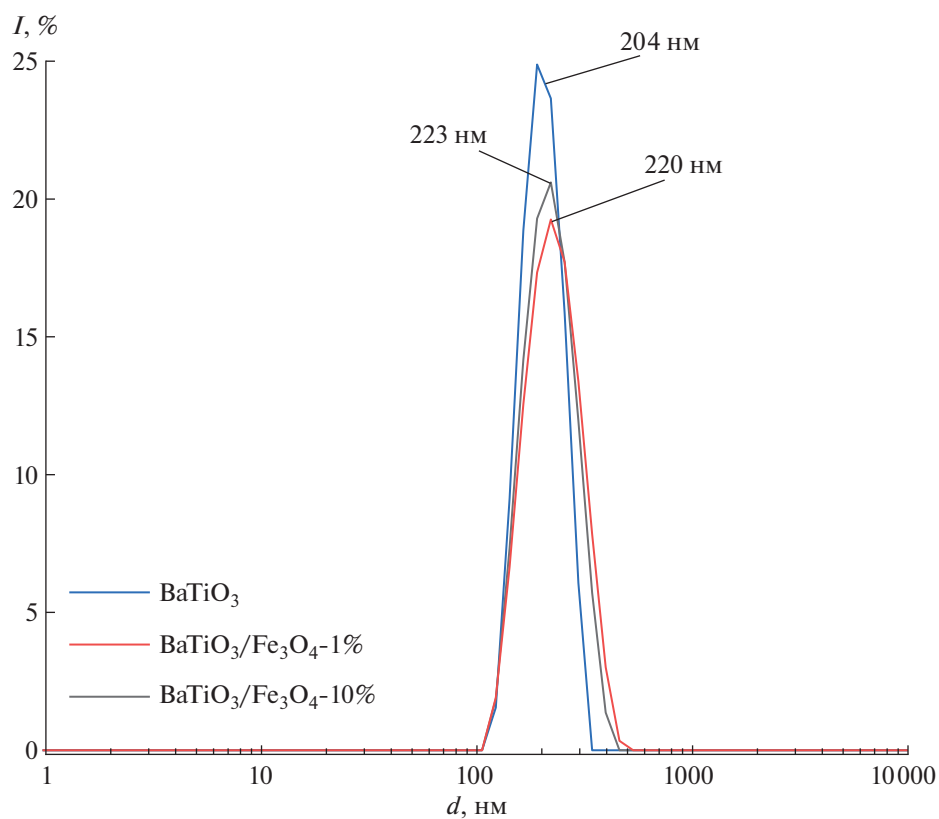


Рис. 4. Распределение частиц порошка по размерам в зависимости от допирования Fe_3O_4 .

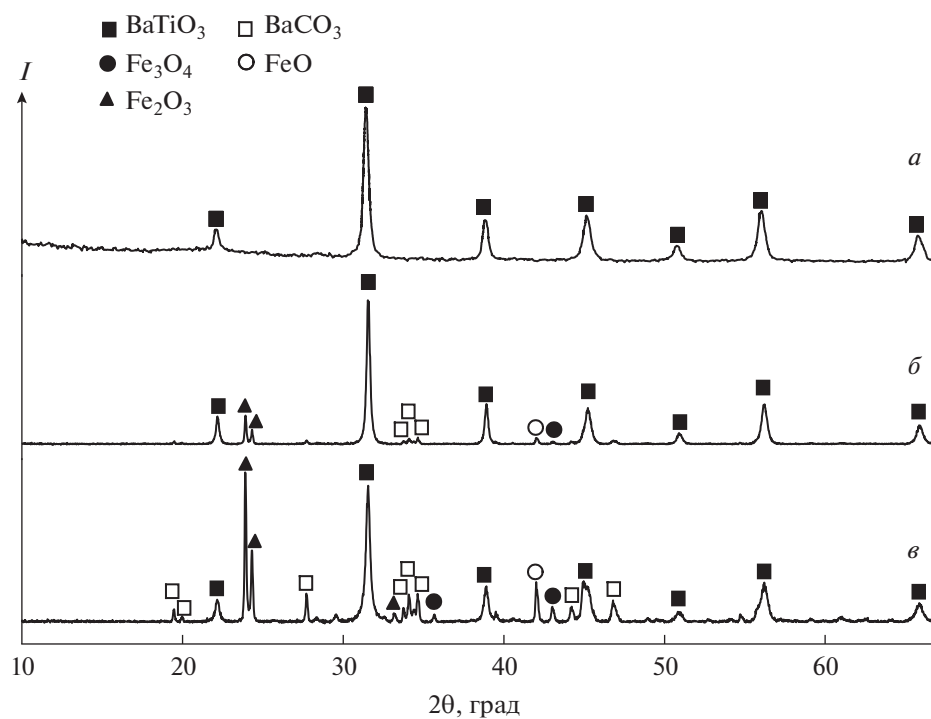


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ термически обработанных порошков BaTiO_3 (а), $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (б) и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (в) при 800°C .

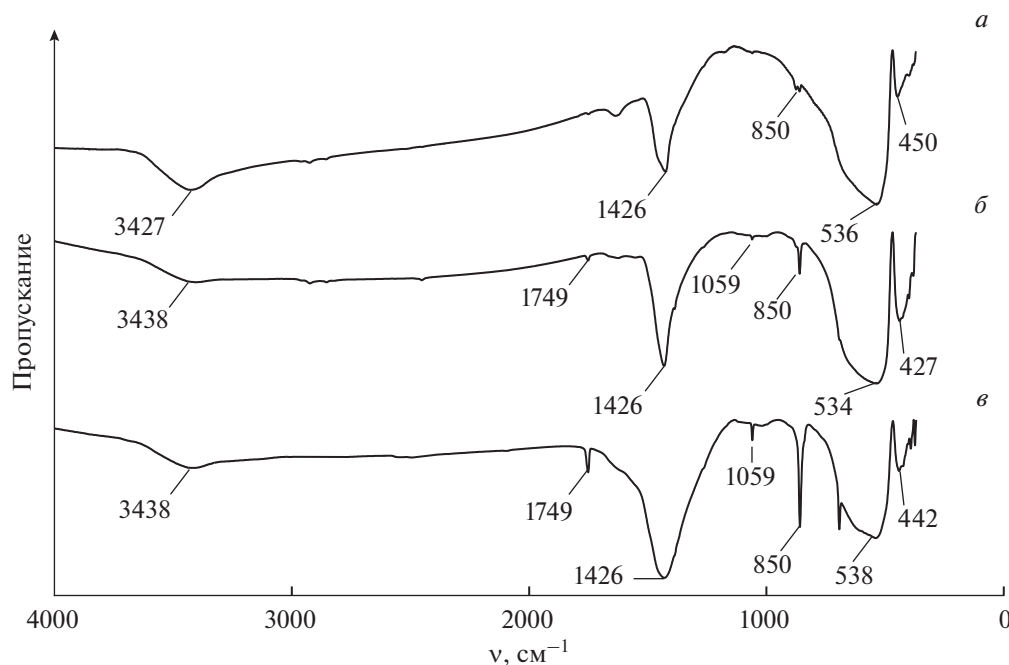


Рис. 6. ИК-спектры термически обработанных порошков BaTiO₃ (а), BaTiO₃/Fe₃O₄-1% (б) и BaTiO₃/Fe₃O₄-10% (в) при 800°C.

температурной адсорбции-десорбции азота (рис. 7), показали, что независимо от степени допирования Fe₃O₄ полученные изотермы относятся к типу IV по классификации IUPAC [37]. Следует отметить, что приведенные в табл. 1 параметры пористости и результаты распределения пор по размерам (рис. 7) прокаленных при 800°C образцов характеризуют в них наличие микро- и мезопор.

Как видно из табл. 1, с ростом массовой доли оксида железа(II, III) значения $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВН}}$ изменяются не линейно, что, по всей видимости, обусловлено влиянием формирующихся карбонатных групп и количеством допируемого Fe₃O₄. При этом между $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВН}}$ также наблюдается различие в полученных значениях. Эта разница, по-видимому, связана с тем, что модели ВЕТ и ВН основаны на разных предположениях [38].

Что касается объема и диаметра пор образцов, определенных по модели DFT, то в данном случае наибольшее значение $V_{\text{пор}}$ и $D_{\text{пор}}$ наблюдается для композита, содержащего 1% оксида железа(II, III). Общий объем пор, приведенный в таблице, определен при относительном давлении 0.99.

Фотокаталитические измерения. Фотокаталитическая активность порошков BaTiO₃, BaTiO₃/Fe₃O₄-1% и BaTiO₃/Fe₃O₄-10%, отожженных при 800°C, была изучена на примере реакции декolorирования красителя родамина Б под действием ультрафиолетового излучения лампы вы-

сокого давления мощностью 250 Вт с длиной волны 365 нм (рис. 8). С увеличением времени облучения для всех образцов наблюдается уменьшение интенсивности спектров поглощения.

На рис. 9 представлены исследования фотокаталитической активности порошков в водном растворе родамина Б. Как следует из рисунка, темновая адсорбция красителя на образцах катализатора в течение 30 мин практически не зависит от концентрации Fe₃O₄ в композите. С началом облучения и в течение последующих 90 мин краситель эффективно разлагался в суспензии. Вполне очевидно, что скорость разложения красителя увеличивается с ростом концентрации Fe₃O₄ в композите.

В целом процесс облучения фотокатализатора BaTiO₃ протекает в несколько стадий. Действие

Таблица 1. Параметры пористости прокаленных при 800°C образцов

Параметр	BaTiO ₃	BaTiO ₃ /Fe ₃ O ₄ -1%	BaTiO ₃ /Fe ₃ O ₄ -10%
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	4.62	5.45	5.38
$S_{\text{ВН}}, \text{м}^2/\text{г}$	2.91	3.57	3.06
$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	1.543	2.769	1.543
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.007	0.009	0.008
$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.01045	0.01347	0.01267

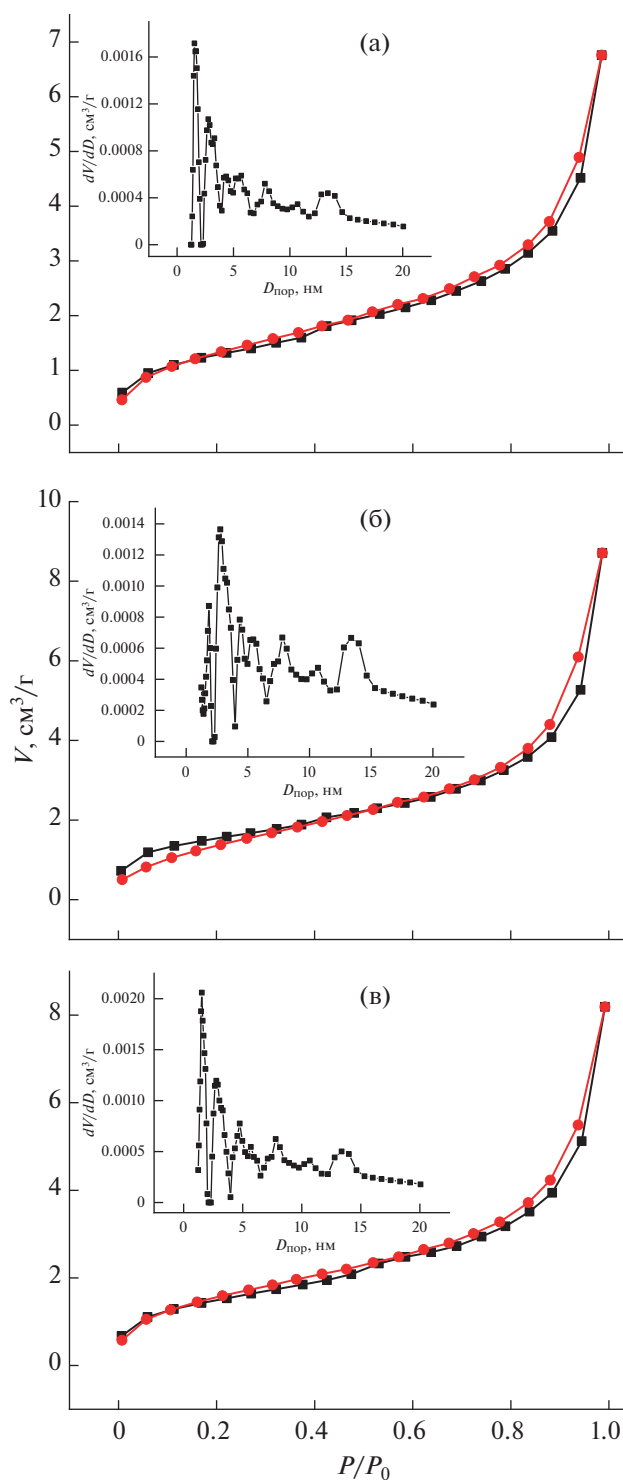


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции азота термически обработанных порошков BaTiO_3 (а), $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (б) и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (в) при 800°C .

света приводит к образованию дырок, имеющих положительный заряд, в валентной зоне и электронов в зоне проводимости. Затем происходит частичная рекомбинация и движение фотогенерированных электронов и дырок, инициирую-

щих окислительно-восстановительные реакции, на поверхность фотокатализатора [39]. В случае композиционного материала можно предположить, что такая зависимость связана с ростом концентрации оксида железа(II, III) на поверхно-

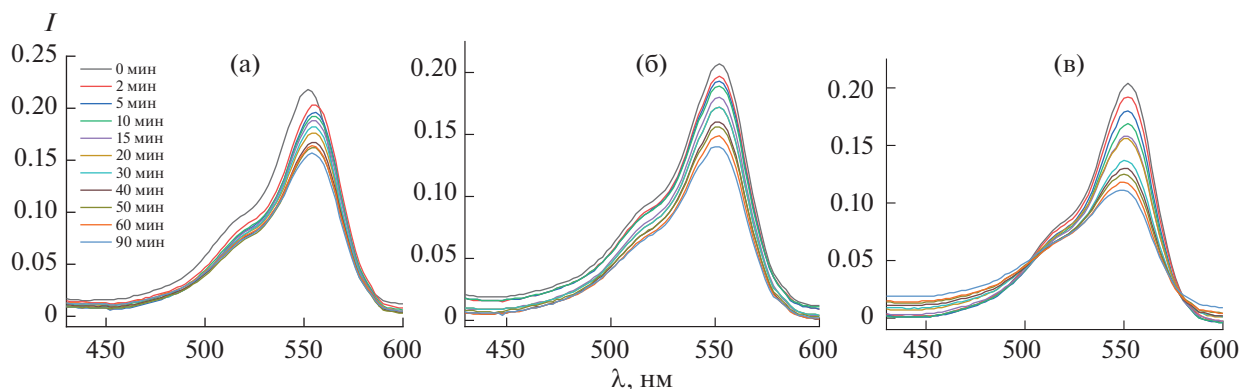


Рис. 8. Спектры абсорбции родамина Б под действием ультрафиолета в водном растворе порошков BaTiO_3 (а), $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (б), $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (в).

сти композита $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и улучшенным разделением носителей заряда, возникающим из-за гетероперехода. При облучении ультрафиолетом электроны, генерируемые в Fe_3O_4 , который имеет более высокую зону проводимости, мигрируют к титанату бария, обладающему меньшей энергией. Фотогенерируемые дырки мигрируют в обратном направлении. Эти процессы приводят к разделению зарядов. Подобный механизм предлагался ранее для допированных титанатов щелочноземельных металлов [3].

Таким образом, процент деколорирования красителя с помощью используемых катализаторов BaTiO_3 , $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% по истечении 90 мин ультрафиолетового облучения составляет 27, 33 и 46% соответственно несмотря на увеличение фотокаталитической активно-

сти в исследуемых образцах с ростом размера частиц. Относительное увеличение разложения красителя для композиционного материала $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% по сравнению с BaTiO_3 и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% может быть обусловлено тетрагональной сингонией титаната бария, влияние которой рассмотрено в работе [30]. Вместе с этим увеличение примесных фаз и карбонатных групп, по всей видимости, оказывает влияние на фотогенерируемые электроны, улучшая при этом разделение зарядов. В целом снижение концентрации родамина Б в растворе вызвано как разложением под действием УФ-облучения, так и за счет адсорбции наноразмерными порошками исследуемых материалов.

Для анализа процесса адсорбции красителя под действием УФ-облучения использовали общую кинетическую модель химических реакций псевдопервого (1) и псевдовторого порядка (2) [40, 41]:

$$A_t = A_{\text{eq}} \left[1 - e^{-k_1 t} \right], \quad (1)$$

$$A_t = A_{\text{eq}} \frac{k_2 A_{\text{eq}} t}{1 + k_2 A_{\text{eq}} t}, \quad (2)$$

где $k_{1,2}$ — кинетические константы; A_{eq} — равновесная концентрация родамина Б в твердой фазе.

На рис. 10 приведены зависимости скорости деколорирования от времени в рамках модели псевдопервого и псевдовторого порядка. Видно, что обе модели хорошо описывают адсорбцию красителя. Однако, согласно экспериментальным данным (табл. 2), основываясь на коэффициенте детерминации (R^2), модель псевдовторого порядка для всех исследуемых катализаторов является предпочтительной. В данном случае адсорбция включает как химическую, так и физическую сорбцию.

Из данных табл. 2 видно, что для анализируемых образцов константы скорости реак-

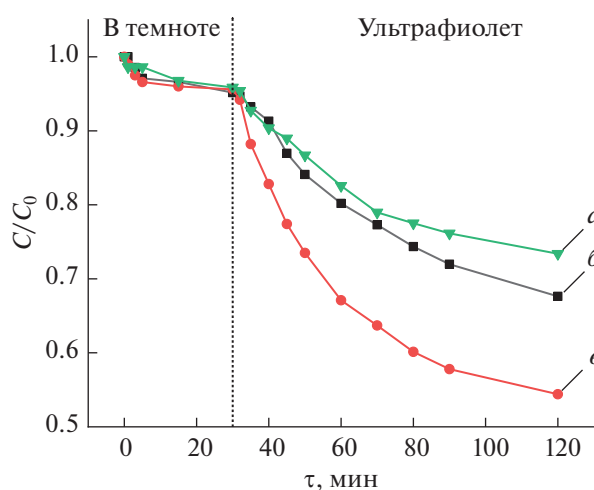


Рис. 9. Зависимости изменения концентрации родамина Б в растворе от времени в темновых условиях и в процессе облучения ультрафиолетом на 0.06%-ных водных суспензиях порошков BaTiO_3 (а), $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (б) и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (в).

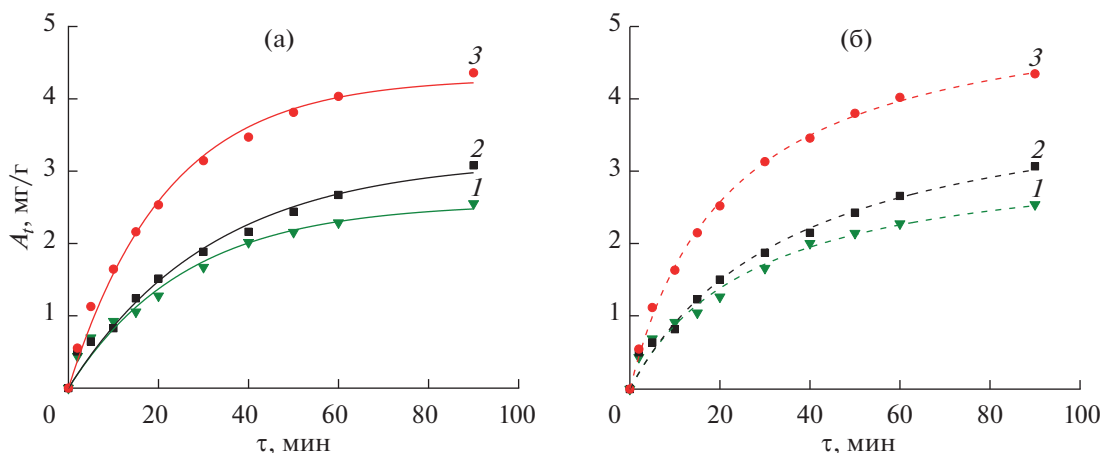


Рис. 10. Описание кинетики фотодеструкции родамина Б в суспензиях фотокатализаторов с помощью моделей (а) псевдопервого порядка и (б) псевдвторого порядка на образцах BaTiO_3 (1), $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (2) и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (3), отожженных при 800°C .

ции (k_1 и k_2) в ряду BaTiO_3 , $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% увеличиваются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе золь-гель методом с последующей термообработкой был получен композиционный материал $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с различным содержанием оксида железа(II, III). Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота изучены физико-химические характеристики образцов. Определена наноразмерность частиц порошков. Установлено, что введение оксида железа(II, III) приводит к изменениям в структуре композита, а именно — к росту карбонатных групп. Для титаната бария в случае $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% по-

мимо кубической сингонии присутствует тетрагональная. Выявлено, что исследуемые материалы обладают фотокаталитическими свойствами, зависящими от концентрации Fe_3O_4 , с ростом которой, видимо, происходит увеличение фотогенерируемых электронов, усиление сегнетоэлектрической поляризации и уменьшение рекомбинации вследствие гетероперехода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию № 122040500044-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка Fe_3O_4 .

ИК-спектр синтезированного порошка Fe_3O_4 .

Таблица 2. Параметры уравнений кинетических моделей, характеризующих процесс фотодеструкции родамина Б в суспензиях полученных порошков под действием УФ-излучения

Параметр	BaTiO_3	$\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1%	$\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%
Модель псевдопервого порядка			
A_{eq} , мг/г	2.558	3.165	4.290
k_1 , мин $^{-1}$	0.038	0.040	0.046
R^2	0.976	0.983	0.993
Модель псевдвторого порядка			
A_{eq} , мг/г	3.312	4.267	5.455
k_2 , г/(мг мин)	0.036	0.038	0.045
R^2	0.983	0.988	0.998

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Drdlik D., Marak V., Maca K. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. Issue 17. P. 24599.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.105>
2. *Sasikumar S., Saravanakumar S., Asath Bahadur S. et al.* // *Optik (Stuttg)*. 2020. V. 206. P. 163752.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163752>
3. *Solis R.R., Bedia J., Rodríguez J.J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 409. P. 128110.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128110>
4. *Su Y.P., Sim L.N., Coster H.G.L. et al.* // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 640. P. 119861.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119861>
5. *Ravanamma R., Muralidhara Reddy K., Venkata Krishnaiah K. et al.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 46. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.646>
6. *Sandi D., Supriyanto A., Anif et al.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 107. P. 012069.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012069>
7. *Dang N.V., Dung N.T., Phong P.T. et al.* // *Phys. B: Condens. Matter.* 2015. V. 457. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.046>
8. *Lal M., Sharma P., Ram C.* // *Optik (Stuttg)*. 2021. V. 241. P. 166934.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166934>
9. *Senthilkumar P., Jency D.A., Kavinkumar T. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. P. Accsuschemeng.9b00679.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00679>
10. *Phoon B.L., Lai C.W., Juan J.C. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 28. P. 14316.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.166>
11. *Wang W.P., Yang H., Xian T. et al.* // *Adv. Sci. Eng. Med.* 2012. V. 4. № 6. P. 479.
<https://doi.org/10.1166/ase.2012.1215>
12. *Thamima M., Andou Y., Karuppuchamy S.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 1. P. 556.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.194>
13. *Lee W.W., Chung W.-H., Huang W.-S. et al.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. V. 44. № 4. P. 660.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.005>
14. *Jiang X., Wang H., Wang X. et al.* // *Sol. Energy.* 2021. V. 224. P. 455.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.032>
15. *Tomar R., Prajapati R., Verma S. et al.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 34. P. 608.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.543>
16. *Liu K., Mi L., Wang H. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 15. P. 22055.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.226>
17. *Mohan H., Ramasamy M., Ramalingam V. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 412. P. 125330.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125330>
18. *Rocha V.M. da S., Pereira M. de G., Teles L.R. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2014. V. 185. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.004>
19. *Niculescu A.-G., Chircov C., Grumezescu A.M.* // *Methods.* 2022. V. 199. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>
20. *Landfester K., Ramirez L.P.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 15. P. S1345.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/15/304>
21. *Mishra P., Patnaik S., Parida K.* // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 4. P. 916.
<https://doi.org/10.1039/c8cy02462f>
22. *Evdokimova O.L., Fedulova (Savicheva) A.D., Evdokimova A.V. et al.* // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020. V. 11. № 2. P. 371.
<https://doi.org/10.1134/S2075113320020100>
23. *Agafonov A.V., Ivanov K.V., Davydova O.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 7. P. 1025. [Агафонов А.В., Иванов К.В., Давыдова О.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1087.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070035>
24. *Shendy S.A., Shahverdizadeh G.H., Babazadeh M. et al.* // *Silicon.* 2020. V. 12. № 7. P. 1735.
<https://doi.org/10.1007/s12633-019-00252-z>
25. *Bennett J.A., Parlett C.M.A., Isaacs M.A. et al.* // *Chem-CatChem.* 2017. V. 9. № 9. P. 1648.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201601269>
26. *Иванов К.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.* // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 519. [Ivanov K.V., Alekseeva O.V., Agafonov A.V. // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 5. P. 494. <https://doi.org/10.1134/S0020168520040068>]
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20040065>
27. *Sardarian P., Naffakh-Moosavy H., Afghahi S.S.S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 441. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.074>
28. *Alfredo Reyes Villegas V., Isaías De León Ramírez J., Hernandez Guevara E. et al.* // *J. Saudi Chem. Soc.* 2020. V. 24. № 2. P. 223.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.12.004>
29. *Bell J.L.S., Palmer D.A., Barnes H.L. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. № 19. P. 4155.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90271-2)
30. *Cui Y., Sun H., Briscoe J. et al.* // *Nanotechnology.* 2019. V. 30. № 25. P. 255702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0b00>
31. *Kim D.H., Lee S.J., Theerthagiri J. et al.* // *Chemosphere.* 2021. V. 283. № June. P. 131218.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131218>
32. *More S., Khedkar M.V., Kulkarni G.D. et al.* // *Optik (Stuttg)*. 2021. V. 247. P. 167913.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167913>
33. *Khalameida S., Sydoruk V., Skubiszewska-Zięba J. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. № 2. P. 779.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0755-3>
34. *Mullens J., Van Werde K., Vanhoyland G. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 392–393. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00067-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00067-9)

35. *Khirade P.P., Birajdar S.D., Raut A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 10. P. 12441.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.021>
36. *Agafonov A.V., Ivanov K.V., Davydova O.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 7. P. 1025. [*Агафонов А.В., Иванов К.В., Давыдова О.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 7. С. 1087.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070035>
37. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
38. *Ivanov K.V., Noskov A.V., Alekseeva O.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 490. [*Иванов К.В., Носков А.В., Алексеева О.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 4. С. 464.]
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21040139>
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040136>
39. *Panthi G., Park M.* // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.023>
40. *Mohammed N., Grishkewich N., Berry R.M. et al.* // *Cellulose.* 2015. V. 22. № 6. P. 3725.
<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0747-3>
41. *Alekseeva O.V., Noskov A.V., Agafonov A.V.* // *Cellulose.* 2022. V. 29. P. 3947.
<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04546-1>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72+546.26

КОМПОЗИЦИЯ ОКСИДА ИНДИЯ С ГРАФЕНОМ, ПОЛУЧЕННАЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, И ОДНОЭЛЕКТРОДНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ

© 2023 г. Ю. С. Гайдук^{а, *}, А. Е. Усенко^а, Л. С. Рутковская^а, Р. П. Голодок^б,
А. С. Тимоненкова^а, В. В. Паньков^а

^аБелорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

^бИнститут порошковой металлургии им. Академика О.В. Романа НАН Беларуси,
ул. Платонова, 41, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: haidukys@bsu.by

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Золь-гель методом получены композиты оксида индия с графеном (содержание графена 0–6.0 мас. %). Исследованы фазовый состав, микроструктура и газочувствительные свойства полученных материалов. Композиты состоят из обособленных фаз In_2O_3 и графена, при этом графен преимущественно адсорбируется на поверхности зерен оксида (размер кристаллитов оксида индия 8–11 нм). Нанокompозиты характеризуются повышенной газовой чувствительностью к газам как восстановительной (CH_4 , ацетон), так и окислительной (NO_2) природы. Повышение сенсорного отклика к газам окислительной природы проявляется в заметно большей степени. Можно предположить, что основными факторами, влияющими на сенсорные свойства композиции, являются высокая дефектность фаз In_2O_3 и графена, возрастание удельной поверхности композитов по сравнению с индивидуальным In_2O_3 , вероятное формирование p – n -переходов в зоне контакта оксида индия и графена. Введение добавки графена в состав оксида индия способно улучшить основные эксплуатационные свойства одноэлектродных полупроводниковых сенсоров (сенсорный отклик, время срабатывания и восстановления).

Ключевые слова: полупроводниковый газовый сенсор, оксид индия, графен, диоксид азота, золь-гель синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22601365, EDN: GWAMEI

ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры получили широкое распространение в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицины и экологии. Возрастающие требования к функциональным характеристикам газовых сенсоров стимулирует поиск новых газочувствительных материалов. Начиная с 2010-х гг. появляется все возрастающее количество публикаций, посвященных изучению сенсорных свойств графена и композиций на его основе.

По принципу действия газовые сенсоры можно разделить на несколько видов: резистивные, на полевых транзисторах, чувствительные к частоте колебаний, изготовленные по МЭМС-технологии [1]. Резистивные сенсоры являются наиболее распространенными. Концентрация целевого газа в смеси определяется с их помощью по изменению электрического сопротивления. Резистивный сенсор обычно представляет собой

диэлектрическую подложку с сформированными на ее поверхности нагревательным и двумя измерительными электродами, поверх которых нанесен слой графена или его композиции с другими материалами [2–4]. Независимо от принципа действия, к газовым сенсорам предъявляется широкий ряд функциональных требований, включающий в качестве основных характеристик чувствительность, селективность, стабильность показаний, воспроизводимость, предел обнаружения и рабочую температуру [1]. При этом сенсорный отклик для простых газоздушных смесей (S) определяется как отношение измеряемого сигнала (например, электрического сопротивления) в газовой среде к сигналу на воздухе. В качестве газочувствительного материала исследуются графен [5–12], функционализированные графеновые материалы [13–18], композиции графена с полимерами [19–23] и композиции графена с полупроводниковыми оксидами металлов [24–36]. Графен в чистом ви-

де также обладает газосенсорными свойствами. И хотя они проявляются даже при комнатной температуре, чувствительность полупроводниковых сенсоров из индивидуальных графена или оксида графена низкая. Это связано с малой дефектностью материала и небольшим количеством свободных (ненасыщенных) связей, необходимых для физической и химической адсорбции молекул газов. Напротив, наличие графена и графеноподобных материалов в составе оксидных композиций способно существенно усилить сенсорные свойства материала [24–36]. Помимо графена, для газосенсорных приложений интересны оксид графена и другие варианты функционализованного графена как материалы с более высокой газоадсорбционной активностью [37]. Исследований по влиянию добавки графена на свойства одноэлектродных керамических сенсоров на основе оксида индия в литературе не обнаружено.

В традиционных двухэлектродных сенсорах в качестве сенсорного отклика принято считать изменение сопротивления чувствительного слоя, нанесенного поверх двух измерительных электродов. В одноэлектродных сенсорах измеряется изменение общего сопротивления сенсора (R_s), которое включает в себя сопротивление платиновой спирали R_{Pt} и сопротивление нанесенной на спираль керамической капсулы R_{MeO} . Таким образом, металлический резистор в одноэлектродных сенсорах является одновременно нагревателем и измерительным электродом [38].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известны различные методы получения графена, в частности, микромеханическое отслаивание, химическое осаждение из газовой фазы, эпитаксиальный рост и окислительно-восстановительные методы [39]. В настоящей работе использовали графен, произведенный в государственном научно-практическом объединении “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” по низкотемпературной методике синтеза [40].

Для получения золя $In(OH)_3$ к 0.38 М водному раствору нитрата индия $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ по каплям добавляли 9.24 М водный раствор аммиака. Добавление осадителя продолжали до прекращения выпадения осадка (рН 9) с последующим перемешиванием на протяжении 30 мин. Золь отмывали декантацией, после чего частичным испарением воды получали гель гидроксида индия, в который добавляли необходимое количество графена (в мас. % в пересчете на In_2O_3). Полученные смеси обрабатывали в ультразвуковой ванне на протяжении 2 мин, перед формированием сенсоров гель разбавляли водой до подходящей консистенции.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CoK_α -излучение, $\lambda = 0.179026$ нм). Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний (d). Параметры кристаллической решетки рассчитывали при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP 3.3.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера) по формуле:

$$D = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина монохроматической волны рентгеновского излучения, b — ширина пика на половине высоты линии, θ — угол дифракции.

Рентгеновскую плотность порошков рассчитывали по формуле:

$$d_x = \frac{16M}{N_A a^3}, \quad (2)$$

где M — формульная масса, N_A — число Авогадро, a — параметр кристаллической решетки.

Для оценки степени кристалличности использовали соотношение:

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{222}}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

где I_{222} — интенсивность рефлекса оксида индия, соответствующего кристаллическому направлению 222, $I_{\text{фон}}$ — интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

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

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (4)$$

где D — размер ОКР, рассчитываемый по формуле (1).

Метод сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности образцов. Образцы изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker, ФРГ) в области волновых чисел (ν) $4000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ с точностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили смешением соответствующих порошков с KBr (ос. ч.) в соотношении 1 : 20 (мас.) с последующей их гомогенизацией в агатовой ступке.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света измеряли при комнатной температуре на модернизированном спектрометре Ramanor U1000 (Jobin Yvon, Франция) с микроскопом Nikon Eclipse LV150.

Порошок графена исследовали при помощи синхронного термического анализатора Netzsch STA-449с “Jupeter” в температурной области 20–750°C при скорости нагрева 5 град./мин на воздухе.

Удельную поверхность порошков определяли многоточечным методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) на приборе для измерения удельной поверхности и пористости Sorbi-MS (компания “Мета”, Россия).

Одноэлектродные сенсоры изготавливали по стандартной технологии. Для получения чувствительного элемента сенсора на спираль из Pt-провода диаметром 2×10^{-5} м наносили отмеренное количество золя. Сушку и термоллиз золя осуществляли путем нагрева спирали постоянным током (120 мА, ~370°C), затем проводили стабилизационный отжиг сенсора (ток 140 мА, ~450°C).

Параметры сенсоров изучали на измерительном стенде в проточной камере со скоростью газового потока ~2 л/ч (CH_4 , SO_2) и в стационарном режиме (NO_2 , ацетон). Диоксид азота получали по методике [41]. Рабочий ток подавали от источника питания постоянного тока Б5-49, условия измерения и параметры сенсоров контролировали амперовольтметром В7-40/4.

Выходной сигнал одноэлектродных сенсоров определяли по формулам:

$$\Delta U = U_0 - U_g, \quad (5)$$

$$\Delta U = U_g - U_0, \quad (6)$$

где U_g и U_0 — напряжение на сенсорах в газовой смеси и на воздухе при неизменном значении тока нагревателя.

Температуру чувствительных элементов сенсоров измеряли при помощи лазерного пирометра с микроцелеуказателем Impac IN140 (Luma Sense Technologies). Пирометр позволял определять температуру точечных источников излучения от 200°C и выше. Отклик сенсоров измеряли в интервале 80–160 мА (~220–500°C).

Потребляемую мощность сенсоров определяли по формуле:

$$P = IU_0, \quad (7)$$

где I — рабочий ток, U_0 — напряжение на сенсоре на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограмма, КР- и ИК-спектры исходного порошка графена, который использовали для получения композиций с оксидом индия. На дифрактограмме графена присутствуют два пика: узкий и интенсивный при 30.8° и значительно более слабый (6% интенсивности основного пика) при 64.41° . Полученная

дифрактограмма близка к таковым для графена, известным из литературных источников.

Спектры КР, наряду с электронной микроскопией высокого разрешения, являются наиболее надежными способами идентификации графена и графеноподобных материалов. Они позволяют уверенно регистрировать двойные и сопряженные углеродные связи, которые формируют интенсивные пики в соответствующей области спектра. При увеличении толщины слоя положение полосы смещается в сторону более низкой энергии, что представляет собой небольшое размягчение связей с каждым добавлением графенового слоя. Эмпирически положение полосы можно соотнести с количеством присутствующих атомных слоев следующим соотношением:

$$\omega_G = 1581.6 + 11(1 + n^{1.6}), \quad (8)$$

где ω_G — положение полосы в волновых числах, а n — количество слоев, присутствующих в образце [42].

По данным дифференциального термического анализа, термическое разложение графена начинается выше 550°C, и после нагрева до 750°C остаточная масса составляет ~14%.

ИК-спектр графена (рис. 1в) содержит широкие слабые полосы поглощения в области 1000–1600 см^{-1} и соответствует спектрам, известным из литературы.

Согласно данным сканирующей микроскопии, использованный в работе материал состоит преимущественно из тонких углеродных слоев толщиной от единиц до 20–40 нм, беспорядочно ориентированных друг относительно друга. Такая структура материала (графена, или “расширенного графита”) описана в работе [40].

В выбранных условиях обжига ксерогеля гидроксида индия (450°C, 2 ч, на воздухе) образуется оксид индия кубической сингонии (пр. гр. $/a3$) (PDF 6-416). На рис. 2 представлены дифрактограммы порошков композиции оксида индия и графена, содержащие 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 6.0 мас. % графена.

После сушки и обжига при 450°C (2 ч, на воздухе) смеси геля гидроксида индия и графена образуется двухфазная гетерокомпозиция, содержащая $\text{C-In}_2\text{O}_3$ и графен. Характеристический пик графена вблизи 30° присутствует на всех дифрактограммах, представленных на рис. 2. Интенсивность основного пика возрастает с увеличением содержания добавки и является максимальной для 6.0 мас. % графена. На всех дифрактограммах наблюдается формирование хорошо закристаллизованной кубической структуры оксида индия. Дифракционные рефлексy отличаются высокой интенсивностью и малым уширением, что свидетельствует о формировании высокоупорядочен-

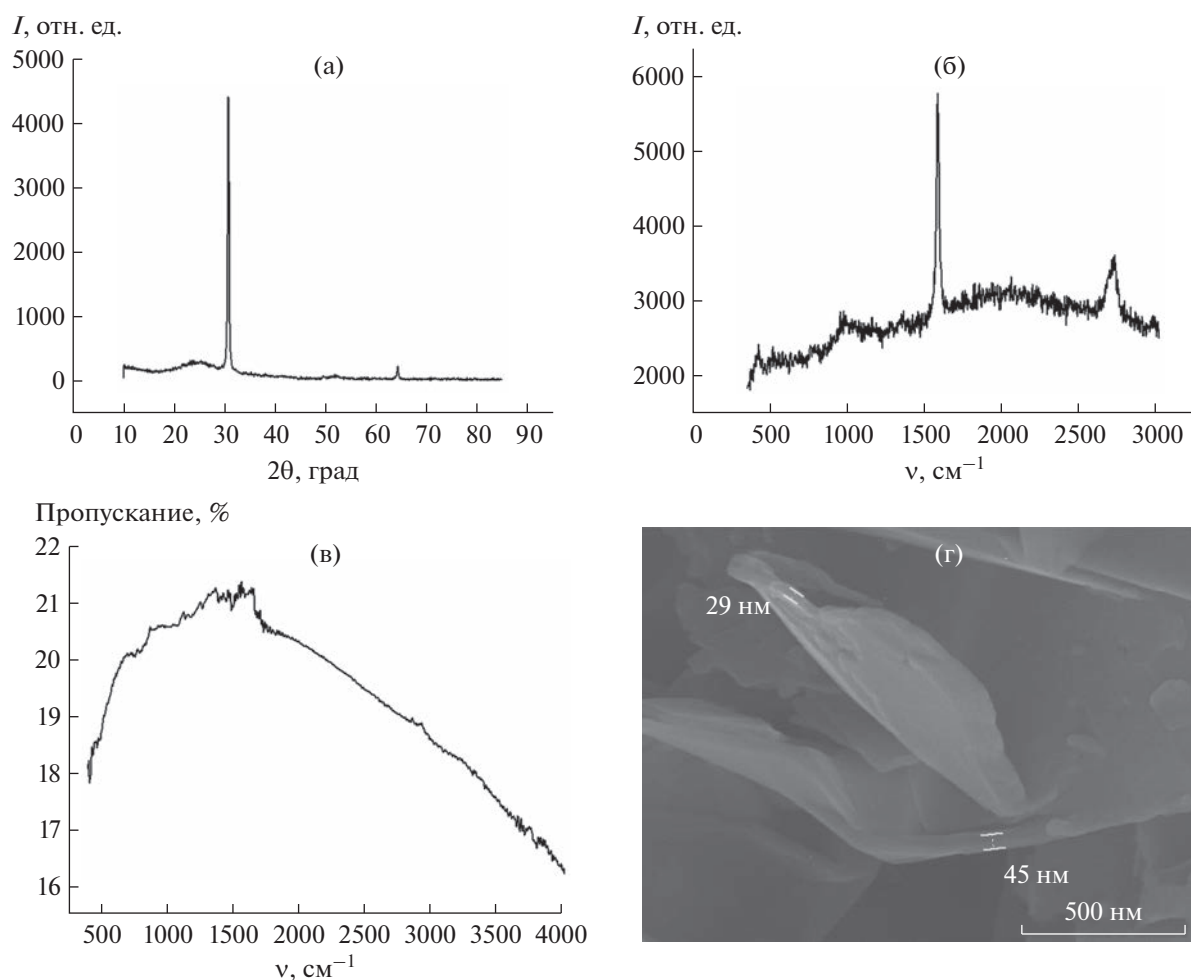


Рис. 1. Дифрактограмма (а), КР- (б) и ИК-спектры (в), СЭМ-изображение (г) графена.

ной кристаллической решетки. Структурные параметры кристаллической решетки исследованных порошков приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, увеличение содержания графена приводит к снижению размеров кристаллитов, незначительному снижению степени кристалличности и существенному увеличе-

нию плотности дислокаций. Снижение размеров кристаллитов является одной из причин возрастания удельной поверхности материалов. Вероятно, графен выполняет функцию центров зарождения кристаллитов In_2O_3 с последующим формированием тесно связанных между собой нанокомпозитов $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Gr}$.

Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решетки порошков композиции In_2O_3 /графен: постоянная решетки a , размер областей когерентного рассеяния D , объем элементарной ячейки V , плотность дислокаций δ , рентгеновская плотность d_x , степень кристалличности d_c

Состав	a , Å	V , нм ³	D , нм	$\delta \times 10^3$, нм ⁻²	d_x , г/см ³	d_c , %
In_2O_3	10.134	1.041	10.76	8.63	7.089	90
$\text{In}_2\text{O}_3 + 1.0$ мас. % Gr	10.113	1.034	8.81	12.88	7.136	84
$\text{In}_2\text{O}_3 + 2.0$ мас. % Gr	10.113	1.034	9.70	10.65	7.136	78
$\text{In}_2\text{O}_3 + 3.0$ мас. % Gr	10.108	1.033	8.81	12.89	7.143	87
$\text{In}_2\text{O}_3 + 4.0$ мас. % Gr	10.101	1.031	8.81	12.89	7.157	83
$\text{In}_2\text{O}_3 + 6.0$ мас. % Gr	10.117	1.035	8.07	15.34	7.130	81

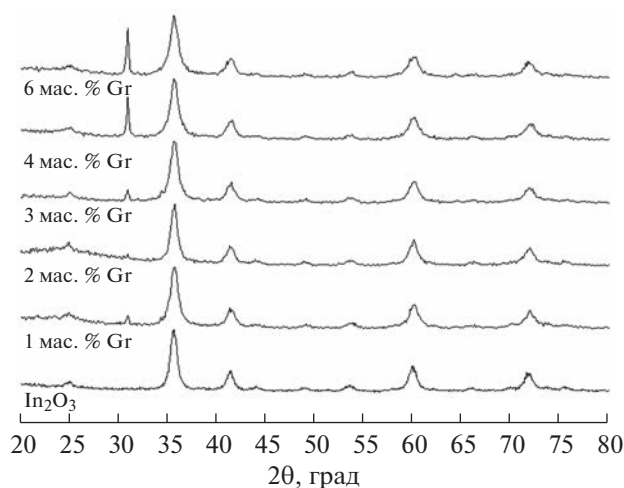


Рис. 2. Дифрактограммы композиций оксида индия с графеном.

Наличие дислокаций существенно влияет на механические и другие физические свойства твердого тела, включая газовую чувствительность материала сенсоров, поскольку дислокации являются одним из типов дефектов, на которых могут происходить газoadсорбционные процессы. Исходя из увеличения дефектности порошков композиций, можно ожидать их более высокой газoadсорбционной активности по сравнению с индивидуальным оксидом индия.

На рис. 3 представлены фрагменты СЭМ-микрофотографий порошков In_2O_3 и порошков композиции In_2O_3 с графеном. Все исследованные порошки представляют собой агломераты первичных частиц размером 10–30 нм. Агломераты

размером >1 мкм возникают либо за счет свойств поверхности частиц, либо за счет спекания частиц в данных условиях термообработки.

На рис. 4 показаны ИК-спектры порошков оксида индия и композиции In_2O_3 с графеном. Колебания в области $485\text{--}500\text{ см}^{-1}$ являются характеристическими колебаниями связи $\text{In}\text{--}\text{O}$ и хорошо выражены на всех представленных спектрах.

В области колебаний $780\text{--}1153\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям связи $\text{In}\text{--}\text{OH}$, поглощение почти отсутствует, что свидетельствует о незначительной концентрации OH -групп после термообработки ксерогеля при 450°C . Достаточно заметно выражено поглощение в области $1428\text{--}1545\text{ см}^{-1}$. Поглощение около 1500 см^{-1} обусловлено колебаниями связи $\text{In}\text{--}\text{O}$ [42, 43]. Полосы поглощения вблизи 1385 и 1640 см^{-1} , вероятно, следует отнести к колебаниям связей в нитрат-ионе и к деформационным колебаниям воды соответственно. Полученные результаты согласуются с литературными данными [44–48].

Характеристические пики In_2O_3 , а также полосы поглощения молекул и групп, адсорбированных на поверхности, имеются во всех спектрах, но интенсивность и форма соответствующих пиков изменяются в зависимости от содержания в композитах графена. Структурное различие оксида индия с разным содержанием добавки графена можно обнаружить по различию формы и интенсивности пиков в области $450\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Наличие графена в композициях приводит к изменению формы и интенсивности полос поглощения в указанной области. Подобные изменения могут быть связаны с изменением длины некоторых связей $\text{In}\text{--}\text{O}$, с образованием структурных

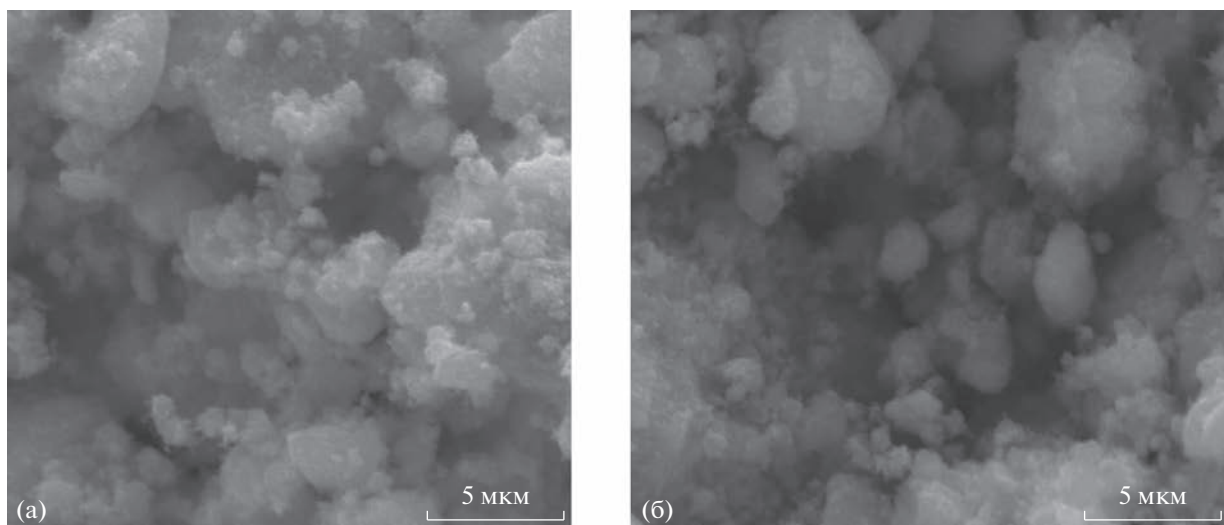


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии порошков композиции In_2O_3 с графеном: а – In_2O_3 + 2.0 мас. % Gr, б – In_2O_3 + 4.0 мас. % Gr.

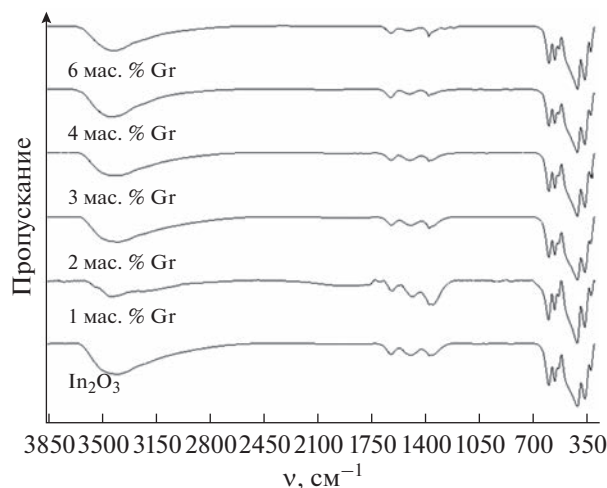


Рис. 4. ИК-спектры порошков композиции In_2O_3 с графеном.

дефектов и дополнительных кислородных вакансий.

Полоса поглощения вблизи 1652 см^{-1} соответствует колебаниям $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, полоса при 3430 см^{-1} — валентным колебаниям $\nu(\text{O}-\text{H})$. Различие в интенсивности данной полосы свидетельствует о разном количестве адсорбированной воды в разных образцах.

При изучении ИК-спектров оксидных композиций в контексте газовой чувствительности интерес представляет оценка величины поглощения в области $900\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, к которой относятся симметричные и асимметричные колебания $\text{O}-\text{H}$ координационно связанной воды, колебания $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды, а также колебания связей $\text{In}-\text{OH}_2$ и ряда других. Как следует из рис. 4, поглощение в данной области для образцов с различным содержанием графена выражено примерно в одинаковой степени. Однако то, что поглощение выражено для всех образцов достаточно заметно, свидетельствует о достаточно большом количестве поверхностных OH -групп (кислотных центров по Бренстеду). Считается, что их наличие способствует адсорбции и окислению газов восстановительной природы [48].

Удельная поверхность порошков приблизительно одинакова независимо от содержания добавки (1.0–6.0 мас. %) и составляет $\sim 79\text{--}81\text{ м}^2/\text{г}$. В целом измеренные значения удельной поверхности в несколько раз выше, чем для порошков других оксидных композиций, также полученных золь-гель методом (например, $10\text{--}47\text{ м}^2/\text{г}$ для порошков композиции $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ [49] или $3\text{--}11\text{ м}^2/\text{г}$ для порошков композиции $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$ [50]). Такое значительное увеличение удельной поверхности связано, вероятно, с исключительно высокой

удельной поверхностью графена по сравнению с удельной поверхностью оксидов металлов.

Тот факт, что значения удельной поверхности исследованных порошков композиции $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Gr}$ близки между собой, а величины сенсорных откликов, особенно для окислительных газов, существенно отличаются друг от друга, свидетельствует о том, что величина удельной поверхности не является определяющим фактором при объяснении обнаруженных различий в газовой чувствительности.

На рис. 5 представлены кривые, отражающие величину отклика одноэлектродных сенсоров к ряду газоздушных смесей в зависимости от содержания добавки графена (рабочий ток нагрева 130 мА, или $\sim 400^\circ\text{C}$). Из рис. 5 следует, что добавка графена в количестве 1.0–3.0 мас. % незначительно увеличивает сенсорный отклик к газоздушной смеси, содержащей 2110 ppm метана (газ восстановительной природы). Более заметно выглядит увеличение чувствительности к NO_2 и SO_2 (газы окислительной природы), а также к парам ацетона. При этом максимальный отклик для SO_2 и паров ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) наблюдается для сенсора, содержащего 2.0 мас. % графена, а для NO_2 — 4.0 мас. % графена. Дальнейшее увеличение содержания графена приводит к снижению сенсорного отклика.

Согласно рис. 5, при детектировании газоздушной смеси, содержащей 46 ppm NO_2 в воздухе, наблюдается увеличение сенсорного отклика при содержании графена 2.0, 3.0, 4.0 мас. %. При содержании графена 6.0 мас. % в области малых токов нагрева отклик близок к отклику сенсора без добавки, а в области высоких токов нагрева — выше, чем сенсор на основе In_2O_3 . Время срабатывания и восстановления сенсоров (τ_{90}) при наличии добавки графена не изменяется и составляет $\sim 15\text{--}20$ и $15\text{--}30\text{ с}$ соответственно. В случае детектирования метана время срабатывания и восстановления снижается вдвое (табл. 2).

Из рис. 6 видно, что в области токов нагрева $121\text{--}141\text{ мА}$ ($\sim 370\text{--}470^\circ\text{C}$) сенсоры с содержанием графена 2.0 мас. % демонстрируют высокий сенсорный отклик к различным концентрациям диоксида азота, позволяя обнаруживать диоксид азота в суб-ppm-диапазоне (это следует из экстраполяции прямой на рис. 6в). При этом по сравнению с сенсором из In_2O_3 без добавки отклик к 46 ppm NO_2 значительно выше (~ 250 вместо $\sim 50\text{ мВ}$) для сенсора, содержащего 2.0 мас. % добавки графена (рис. 5).

Потребляемая мощность всех исследованных сенсоров не превышает 200 мВт (при токе нагрева 130 мА), что соответствует современным требованиям. При этом с увеличением содержания добавки графена потребляемая мощность снижает-

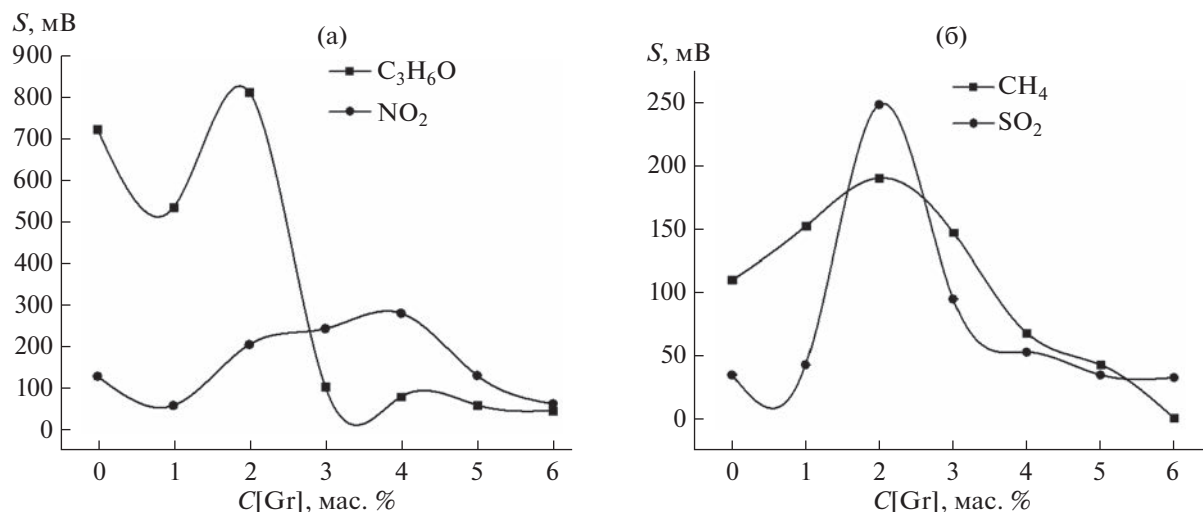


Рис. 5. Отклик одноэлектродных сенсоров к газовой смеси в зависимости от содержания добавки графена: а – NO_2 (46 ppm), пары ацетона (7000 ppm); б – CH_4 (2100 ppm), SO_2 (100 ppm).

ся (195 мВ для In_2O_3 и 117 мВ для композита, содержащего 6 мас. % графена).

Таким образом, введение добавки графена в состав оксида индия способствует улучшению основных эксплуатационных свойств одноэлектродных полупроводниковых сенсоров.

Ведение в гель гидроксида индия добавки графена позволяет контролировать размер и морфологию частиц оксида индия. Добавка графена увеличивает электропроводность оксида индия, что способствует быстрому переносу электронов от поверхности оксида, где протекает реакция с молекулами газа, к электроду.

Можно сделать вывод, что сенсорный отклик композиции с увеличением содержания добавки графена первоначально возрастает, причем в большей степени к окислительным газам. Возможно, эффект связывания графена с оксидом повышает восстановительные свойства смеси: ионы кислорода связываются с матрицей графена, и связь $In-O$ становится более ионной. При высоких концентрациях графена In^{n+} -центры могут облегчать перенос электрона с графена на молекулу газ-окислителя через мостиковый кислород, что приводит к понижению сопротивления при действии газ-окислителя.

В настоящее время нет общепринятого описания механизма газовой чувствительности композиций полупроводникового оксида и графена. В качестве одной из возможных причин повышения отклика и снижения рабочей температуры материала по сравнению с индивидуальным оксидом предлагается рассмотреть синергетический эффект вследствие образования $p-n$ -переходов на границах зерен In_2O_3 и графена между проводящей поверхностью n -типа In_2O_3 и приповерхностными

слоями и проводящим графеном p -типа. В этом случае перенос электронов от оксида к графену приводит к образованию пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных областей (образование $p-n$ -перехода), что способствует перераспределению концентрации электронов в отдельных фазах [36, 51]. Далее стабильность различных адсорбированных ионов кислорода (O^- , O^{2-} и O_2^-) с разной реакционной способностью зависит от природы полупроводникового оксида и рабочей температуры. Добавление дефектного графена может увеличить скорость образования адсорбированных ионов кислорода на поверхности полупроводника, способствуя повышению газовой чувствительности. Кроме того, листы графена с большой площадью поверхности создают иерархическую наноструктуру, тем самым облегчая диффузию молекул газа [36, 52]. В наибольшей степени увеличение откликов связано с формированием межфазной границы In_2O_3 с

Таблица 2. Время срабатывания и время восстановления показаний сенсоров при детектировании метана в воздухе

Параметр	In ₂ O ₃		In ₂ O ₃ + 3 мас. % Gr	
	ток нагрева, мА			
	131	151	131	151
<i>U</i> _{возд.} , мВ	1604	1734	1545	1604
<i>U</i> _{газ} , мВ	1398	1576	1397	1398
ΔU , мВ	206	158	148	206
$\tau_{\text{ср}}$, с	4	4	1	1
$\tau_{\text{90восст}}$, с	6	6	2	2

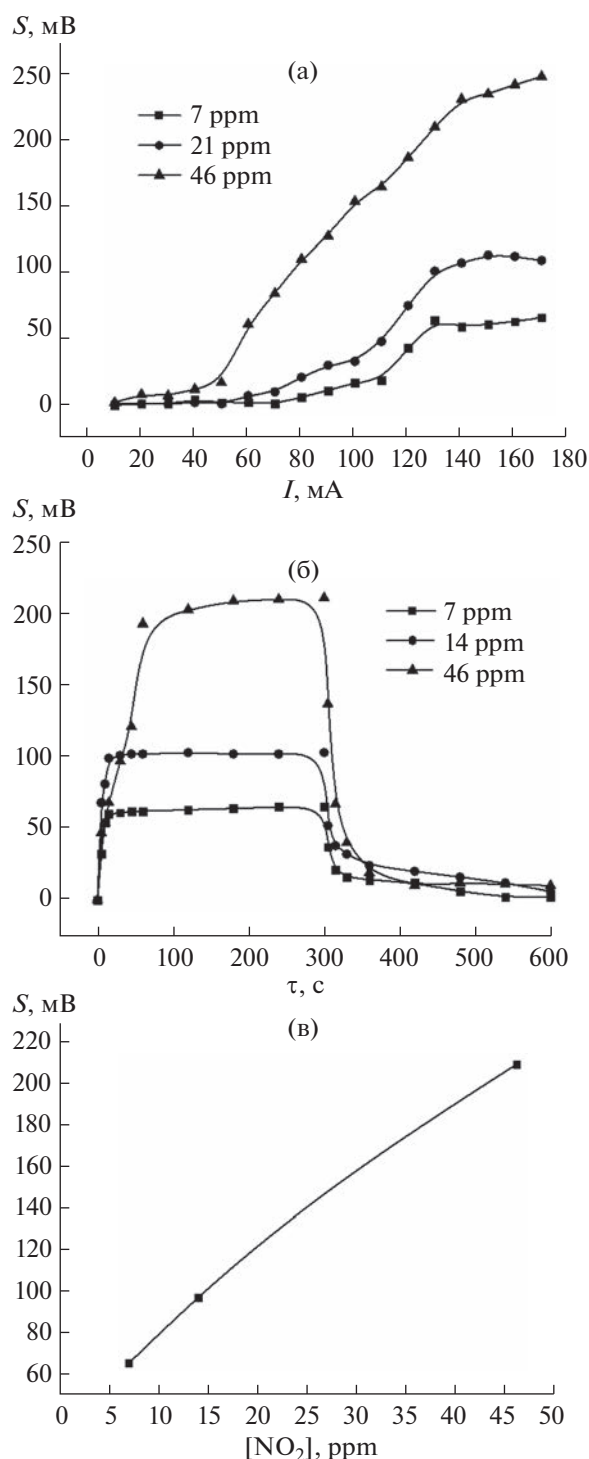


Рис. 6. Отклик одноэлектродного сенсора на основе $\text{In}_2\text{O}_3 + 2.0$ мас. % графена к различным концентрациям диоксида азота в зависимости от тока нагрева (а) и времени подачи газовой смеси (б), концентрации NO_2 в газовой смеси при токе нагрева 131 мА.

n -типом проводимости и графена с p -типом, увеличивая сигнал оксида по n -типу. По мере увеличения содержания в композиции фазы графена

она начинает вносить собственный вклад в электропроводность и сенсорный отклик, так что результирующий сигнал начинает снижаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом получены композиты оксида индия с графеном с содержанием модифицирующей добавки 0–6.0 мас. %. Исследованы фазовый состав, микроструктура и газочувствительные свойства полученных материалов.

Полученные композиты представляют собой нанокристаллический In_2O_3 с размерами кристаллитов оксида индия 8–11 нм, при этом графен преимущественно адсорбируется на поверхности зерен оксида.

Применение композиций в качестве материала чувствительного элемента одноэлектродных газовых сенсоров показало возрастание откликов к газам как восстановительной (CH_4 , ацетон), так и окислительной (NO_2) природы. При этом повышение сенсорного отклика к газам окислительной природы проявляется в заметно большей степени.

Предлагаемый подход к синтезу также можно использовать для получения широкого спектра наноматериалов и композиций с контролируемым фазовым составом и микроструктурой, а также при модификации других оксидов и оксидных композиций, применяемых в производстве одноэлектродных сенсоров, например SnO_2 и $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовом содействии Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (договор X21MC-012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian W., Liu X., Yu W. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 1118. <https://doi.org/10.3390/app8071118>
2. Pearce R., Iakimov T. // Sens. Actuators, B: Chem. 2011. V. 155. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.046>
3. Sun D., Luo Y., Debligny M. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 2832. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.264>
4. Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П. и др. // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1336. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21090063>

5. Wu J., Feng S. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 7462.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201603598>
6. Schedin F., Novoselov K.S., Morozov S.V. et al. // *Nat. Mater.* 2006. V. 6. P. 652.
<https://doi.org/10.1038/nmat1967>
7. Chen C.W., Hung S.C. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 243502.
<https://doi.org/10.1063/1.3668105>
8. Yu K., Wang P., Lu G. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. P. 537.
<https://doi.org/10.1021/jz200087w>
9. Dutta D., Hazra A., Hazra S.K. et al. // *Meas. Sci. Technol.* 2015. V. 26. P. 115104.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/11/115104>
10. Yun J., Lim Y., Jang G.-N. et al. // *Nano Energy.* 2015. V. 19. P. 401.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.023>
11. Yavari F., Castillo E. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 203120.
<https://doi.org/10.1063/1.4720074>
12. Hwang S., Lim J., Park H.-G. et al. // *Curr. Appl. Phys.* 2012. V. 12. P. 1017.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.12.021>
13. Zhang Y.H., Chen Y.B. // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. № 18. P. 185504.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/18/185504>
14. Dai J., Yuan J. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 232105.
<https://doi.org/10.1063/1.3272008>
15. Salehikhajin A., Esreada D., Lin K.P. et al. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 53.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102663>
16. Zhang X., Yu L., Gui Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 367. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.168>
17. Zhang H., Fan L., Dong H. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 8652.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11872>
18. Ricciardella F., Vollebregt S. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 6085.
<https://doi.org/10.1039/C7NR01120B>
19. Lu Y., Dan Y. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1472.
<https://doi.org/10.1021/nl8033637>
20. Zhang L., Li C. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 8438.
<https://doi.org/10.1039/C2JM16552J>
21. Huang X., Hu N., Gao R. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 22488.
<https://doi.org/10.1039/C2JM34340A>
22. Zou Y., Wang Q., Xiang C. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 5396.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.023>
23. Simon I., Haiduk Yu., Mülhaupt R. et al. // *Nano Materials Sci.* 2021. V. 3. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004>
24. Zhang Z., Zou R. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17360.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12987B>
25. Yi J., Lee J.M. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2011. V. 155. P. 264.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.033>
26. Liu S., Yu B., Zhang H. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 202. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.086>
27. Wang C., Zhu J., Liang Sh. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 18635.
<https://doi.org/10.1039/C4TA03931A>
28. Singkammo S., Wisitsoraat A., Sriprachuabwong Ch. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 3077.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00161>
29. Han M., Liu W., Qu Y. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 16973.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7619-6>
30. Karaduman I., Er E., Çelikkan H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 722. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.152>
31. Kim H.W., Kwon J.Y., Mirzaei A. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 249. P. 590.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.149>
32. Wang T., Sun Z., Huang D. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 252. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.162>
33. Zhou Y., Lin X., Wang Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 240. P. 870.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.064>
34. Bhati V.S., Ranwa S., Rajamani S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 11116.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b17877>
35. Ye Z., Tai H., Guo R. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 419. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.251>
36. Haiduk Yu., Khort A., Lapitskaya V. et al. // *Nano-Structures Nano-Objects.* 2022. V. 29. № 2. P. 100824.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100824>
37. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // *Журн. общ. химии.* 2020. Т. 90. № 10. С. 1601.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
38. Korotcenkov G. // *Sens. Actuators, B.* 2007. V. 121. P. 664.
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2006.04.092>
39. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906.
<https://doi.org/10.1002/adma.201090156>
40. Новиков В.П., Кирик С.А. // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. С. 44. <https://journals.ioffe.ru/articles/view-PDF/12591>
41. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Мишекин А.А. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74. № 1. С. 21.
42. Wall M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Lazer Thickness. Thermo Fisher Scientific, 2011. https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThickness_H_1.pdf

43. Gurlo A., Ivanovskaya M., Barsan N. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 1997. V. 44. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00199-8)
44. Marezio M. // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 72.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X66001749>
45. Ivanovskaya M.I., Ovodok E.A., Kotsikau D.A. // Glass Phys. Chem. 2011. V. 37. № 5. P. 560
<https://doi.org/10.1134/S1087659611050051>
46. Поротников Н.В. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 653.
47. Sobotta H., Neumann H., Kiin G., Riede V. // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. P. 61.
<https://doi.org/10.1002/crat.2170250112>
48. Liu Y., Ma X., Wang Sh., Gong J. // Appl. Catal. B. 2007. V. 77. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.011>
49. Haiduk Yu.S., Khort A.A., Lapchuk N.M. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 273. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.023>
50. Гайдук Ю.С., Савицкий А.А., Хорт А.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 594.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19060072>
51. Choi S.J., Jang B.-H., Lee S.-J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 2588.
<https://doi.org/10.1021/am405088q>
52. Dey A. // Mater. Sci. Eng., B. 2018. V. 229. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>