

Том 68, Номер 3

ISSN 0044-457X

Март 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 3, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

- Синтез и исследование фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$)
В. А. Седов, Я. Б. Гляделова, Е. А. Асабина, В. И. Петьков 291
- Влияние условий образования на физико-химические свойства $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Н. В. Подвальная, Г. С. Захарова 300
- Получение шпинели MgAl_2O_4 , активированной ионами марганца, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза
О. Б. Томилин, Е. Е. Мурюмин, М. В. Фадин 310
- Гидротермально-микроволновой синтез ортофосфатов церия(IV)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$
И. В. Тронева, Е. Д. Шейченко, Л. С. Разворотнева, Э. А. Труфанова, П. В. Минакова, Т. О. Козлова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов 318

Физические методы исследования

- Оценка стандартной энтальпии образования кристаллических боратов щелочных металлов
А. А. Тупицын, В. А. Бычинский, М. В. Штенберг, С. В. Фомичев, О. Н. Королева 325
- Пересмотр термодинамических характеристик фторидов титана
М. И. Никитин, Е. Л. Осина, А. С. Алиханян 333

Физикохимия растворов

- Взаимодействие бипиридилного комплекса золота(III) с анионами тиолсодержащих кислот в водном растворе
И. В. Миронов, В. Ю. Харламова, Ц. Ху 342
- Исследование комплексообразования палладия(II) с элементарными аминокислотами в водном растворе спектрофотометрическим методом
Г. П. Жарков, М. А. Ястремская, А. В. Павлушин, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина 349
- Выделение из растворов концентрированных фракций компонентов в каскаде многоступенчатых экстракционных колонн методами рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии
А. Е. Костанян, Ю. В. Царева, В. В. Белова 357
- Смешанолигандное комплексообразование цинка с орнитином и гистидином в водном растворе
М. Г. Никитина, М. С. Груздев, Д. Ф. Пырзу 363

Неорганические материалы и наноматериалы

- Синтез и свойства твердоуглеродных материалов из вискозного волокна, допированного молибденом, для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов
В. В. Железнов, Н. С. Саенко, В. Ю. Майоров, А. Ю. Устинов, Т. А. Сокольническая, В. Г. Курявый, Д. Х. Шлык, А. А. Соколов, Д. П. Опра 373
- $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$: люминесцентные свойства, перспективы использования для бесконтактной термометрии и светоизлучающих диодов
А. В. Чванова, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, Я. В. Бакланова, Л. Л. Сурат, В. Г. Зубков 383

Синтез гидроксиапатита, замещенного ионами РЗЭ (La^{3+} , Y^{3+}), состав, структура и свойства <i>О. А. Голованова</i>	393
Влияние содержания металлического серебра в наночастицах $\text{ZnO}-\text{Ag}$ на их фотохимическую и антибактериальную активность <i>О. В. Бакина, В. Р. Чжоу, Л. Ю. Иванова, С. О. Казанцев</i>	401
Стабильность коллоидных растворов сульфида серебра <i>С. И. Садовников</i>	411
Фотоиндуцированная динамика спиновых центров в нанотрубках диоксида титана, модифицированных углеродом <i>Е. В. Кытина, Т. П. Савчук, И. М. Гаврилин, Е. А. Константинова</i>	419
Синтез и электрические свойства композитов $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$ <i>А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева</i>	426

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$)

© 2023 г. В. А. Седов^a, *, Я. Б. Гляделова^a, Е. А. Асабина^a, В. И. Петьков^a

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

*e-mail: airbox200@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Фосфаты $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$; $0 \leq x \leq 1$) синтезированы методом Печини и изучены с использованием рентгенографии, электронной микроскопии, микрозондового анализа, ИК-спектроскопии. В системах имеет место изодиморфизм с образованием рядов твердых растворов, относящихся к структурному типу $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) и кристаллизующихся в пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$. Структурное исследование методом Ритвельда подтвердило изоморфную смешимость натрия и редкоземельного элемента в полостях NZP-структуры. Прослеживаются тенденции увеличения параметра c и уменьшения параметра a ячейки с ростом температуры, что типично для фосфатов NZP-строения.

Ключевые слова: NZP, фазообразование, структура, тепловое расширение, редкоземельные элементы
DOI: 10.31857/S0044457X22601602, **EDN:** JDQNEF

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фосфатам структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP/NASICON) объясняется перспективой их использования в качестве высокотехнологичных керамических материалов, обладающих регулируемым, в том числе малым, тепловым расширением, что позволяет применять их в изделиях, требующих высокого сопротивления термоудару [1–4], твердых материалов с высокой ионной проводимостью [5], востребованных при создании аккумуляторных батарей [6]. Помимо этого NZP-фосфаты, включающие редкоземельные элементы (РЗЭ), используются в качестве преобразователей ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет [7–9]; в качестве биологически совместимых добавок для обнаружения и визуализации опухолей [10], а также в качестве люминесцирующих материалов [11–16], устойчивых к разрушающим факторам окружающей среды.

Кристаллическая структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [17] и $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [18] базируется на трехмерном каркасе из октаэдров ZrO_6 (TiO_6) и тетраэдров PO_4 , формирующих колонки, параллельные друг другу. Полости внутри этих колонок заселены ионами Na^+ . Введение в полости NZP-структуры катионов в степени окисления +3 приводит к искажению симметрии ячейки по сравнению с родоначальником семейства [19–23]. Так, в структуре образцов $\text{R}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La} \dots \text{Lu}$)

катионные позиции, расположенные в полостях внутри колонок полиэдров, расщепляются на три типа, и катионы R^{3+} упорядоченно заселяют один из них. При этом симметрия ячейки понижается от пр. гр. $R\bar{3}c$ для родоначальника семейства до $P\bar{3}$ (La [20]) или $P\bar{3}c$ ($\text{Ce} - \text{Lu}, \text{Y}$ [19]) для фосфатов, включающих РЗЭ. Образование ограниченных твердых растворов состава $\text{A}_{1-x}\text{Eu}_{0.33x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), характеризующихся различной симметрией ячейки, наблюдалось со сторон обоих крайних членов [24].

Исследования фосфатов $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$), проведенные в [25, 26], показали, что в их структуре позиции полостей внутри колонок полиэдров расщепляются на два типа, один из которых на $2/3$ заселен катионами редкоземельного элемента, а второй остается вакантным. Чередование этих двух типов полостей реализуется в рамках NZP-структуры с пр. гр. $R\bar{3}$.

Очевидно, что причиной различия строения цирконий- и титансодержащих фосфатов, включающих РЗЭ, является размер каркасообразующих октаэдров ZrO_6 или TiO_6 (радиус ионов Zr^{4+} равен $0.72 \text{ \AA}$, $\text{Ti}^{4+} - 0.61 \text{ \AA}$ [27]). В связи с этим представляло интерес изучить влияние каркасообразующего катиона на фазообразование и свойства тройных фосфатов щелочных и редкоземельных элементов. Целью настоящей работы является исследование фазообразования,

Таблица 1. Характеристика реактивов, использованных для синтеза

Реактив	Изготовитель	Массовая доля, %
Y ₂ O ₃	KENO trading	>99.999
LaCl ₃ · 7H ₂ O	Химреактив	≥99.5
Лимонная кислота C ₆ H ₈ O ₇	Реахим	≥99
Этиленгликоль C ₂ H ₆ O ₂	Реахим	≥99
NH ₄ H ₂ PO ₄	Реахим	≥99
Водный раствор NH ₃	Химреактив	25, “ос. ч.”
Водный раствор HCl	Химреактив	35–38, “х. ч.”
Водный раствор HNO ₃	Реахим	65, “х. ч.”
TiCl ₃	Векос	15, “ч. д. а”

строения и теплового расширения фосфатов Na_{1-x}R_{0.33x}Ti₂(PO₄)₃. Поскольку ионные радиусы РЗЭ в октаэдрически координированных полостях варьируются в интервале 0.87–1.03 Å, в качестве элементов R, замещающих натрий, выбраны иттрий (0.90 Å) и лантан (1.03 Å).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов Na_{1-x}R_{0.33x}Ti₂(PO₄)₃ (R = Y, La; 0 ≤ x ≤ 1) проводили методом Печини [28]. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации не ниже “х. ч.” (табл. 1): Y₂O₃, LaCl₃ · 7H₂O, TiOCl₂, NH₄H₂PO₄, водные растворы NH₃, HCl и HNO₃, лимонную кислоту C₆H₈O₇, этиленгликоль C₂H₆O₂. Раствор оксихлорида титана TiOCl₂, используемый для синтеза, получали окислением 15%-ного водного раствора TiCl₃ марки “х. ч.” смесью концентрированных растворов HCl и HNO₃ на воздухе с последующим гравиметрическим определением его концентрации [29]. Перед проведением синтеза навески Y₂O₃ растворяли в азотной кислоте, навески LaCl₃ · 7H₂O и NH₄H₂PO₄ — в дистиллированной воде.

В ходе синтеза растворы солей металлов смешивали в стехиометрическом соотношении, добавляли к ним лимонную кислоту (в мольном соотношении кислота : ионы металлов = 15 : 1) и растворяли ее при нагревании до 60°C. Затем к полученной смеси металл-цитратных комплексов медленно при перемешивании приливали этиленгликоль (в соотношении 4 : 1 к ионам металлов в растворе) и одновременно дигидрофосфат аммония до получения гомогенного геля, ко-

торый затем поэтапно высушивали при 90 (48 ч), 130 (48 ч) и 350°C (24 ч). Осадок подвергали диспергированию, отжигу при 500, 550 и 600°C в течение 72 ч на каждой стадии, затем при 650 (48 ч) и 700°C (48 ч). Перед каждой стадией отжига проводили диспергирование порошковой смеси с применением этанола (в качестве поверхностно-активного вещества) для достижения монодисперсности и механической активации, ускоряющей синтез нанокристаллических материалов [30]. Фазовый состав образцов после отжига контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Порошковые рентгенограммы записывали в фильтрованном CuK_α-излучении (λ = 1.54178 Å) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° со скоростью сканирования 1 град/мин и шагом сканирования 0.02°. На основании структурного подобия изученных соединений с известными из литературы (NaTi₂(PO₄)₃ [18], La_{0.33}Ti₂(PO₄)₃ [26]), а также с использованием метода аналитического индирования по рентгенограммам были определены индексы hkl синтезированных фосфатов и рассчитаны параметры их элементарных ячеек.

Рентгенограмму образца Na_{0.5}Y_{0.165}Ti₂(PO₄)₃ для структурных исследований записывали в интервале углов 2θ от 13° до 110° с шагом 0.02° и временем выдержки в точке 12 с. Обработку рентгенограмм и уточнение структур фосфатов проводили методом Ритвельда [25] с помощью программы Rietan-97 [26]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно моди-

фицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV).

Для оценки теплового расширения и деформации структуры при нагревании фосфаты $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}; x = 0.5$) исследовали методом рентгенографии в интервале температур от 25 до 200°C с использованием приставки Anton Paar ТТК 450. Линейные коэффициенты теплового расширения рассчитывали как относительные приращения параметров ячеек a или c при повышении температуры (T) на один градус: $\alpha_a = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$, $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$. Средние линейные коэффициенты теплового расширения оценивали по формуле: $\alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$.

Для исследования морфологии поверхности образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки) с диапазоном увеличения от $\times 25$ до $\times 1 \times 10^6$. Микроскоп оснащен системой микроанализа — энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Точность определения элементного состава образцов методом электронного микрозондового анализа составляла 0.5–2.5 мол. %.

ИК-спектры синтезированных веществ записывали на спектрофотометре FTIR-8400 с приставкой ATR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 1400–400 см^{-1} . Образцы для съемок представляли собой смеси фосфата и KBr, спрессованные в полупрозрачные таблетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронного микрозондового анализа, в системах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) образуются фосфаты структурного типа NZP. Однофазные фосфаты получены в результате длительного отжига при температурах от 550 (для $x = 1$) до 700°C (для $x = 0$). Повышение температуры отжига приводило к термическому разложению NZP-фаз (прежде всего составов с x , близкими к 1).

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных NZP-фосфатов. Образцы в области составов $0 \leq x \leq 0.7$ ($\text{R} = \text{Y}$) и $0 \leq x \leq 0.4$ (La) проиндексированы в пр. гр. $R\bar{3}c$, образцы с $0.8 \leq x \leq 1.0$ (Y) и $0.5 \leq x \leq 1.0$ (La) — в пр. гр. $R\bar{3}$. Для фосфатов с пр. гр. $R\bar{3}$ наблюдалось появление дополнительных дифракционных максимумов на рентгенограммах по сравнению с фосфатами, кристаллизующимися в пр. гр. $R\bar{3}c$ с более высокой симметрией.

Данные электронной микроскопии и микрозондового анализа подтвердили гомогенность по-

Таблица 2. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Пространственная группа	$R\bar{3}c$ (№ 167)
Z	6
Интервал углов 2θ , град	13.00–110.00
Параметры ячейки:	
a , Å	8.4983(7)
c , Å	21.8323(15)
V , Å ³	1365.51(18)
Число отражений	193
Число уточняемых параметров*	23 + 13
Факторы достоверности (%):	
R_{wp} ; R_p	3.50; 2.80
S	1.28

*Первая цифра — фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра — позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

лученных образцов и соответствие их составов теоретическим в пределах погрешности метода.

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 2) синтезированных фосфатов подтверждают их принадлежность к ортофосфатам NZP-строения и отсутствие в образцах рентгеноаморфных примесей.

Согласно фактор-групповому анализу, в ИК-спектрах фосфатов NZP-строения с пр. гр. $R\bar{3}c$ возможно проявление пяти полос валентных асимметричных колебаний (1250–1020 см^{-1}), одной полосы валентного симметричного колебания (1020–950 см^{-1}), пяти деформационных асимметричных (650–500 см^{-1}) и двух деформационных симметричных колебаний (<500 см^{-1}). В ИК-спектрах фосфатов с пр. гр. $R\bar{3}$ правилами отбора разрешено по шесть полос валентных и деформационных асимметричных колебаний, две полосы валентных и четыре полосы деформационных симметричных колебаний. Таким образом, число разрешенных и наблюдаемых полос валентных и деформационных колебаний также было больше в спектрах фосфатов с более низкой симметрией (рис. 2).

Для подтверждения смесимости натрия и РЗЭ в полостях NZP-структуры в изученных рядах проведено структурное исследование фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) методом Ритвельда по

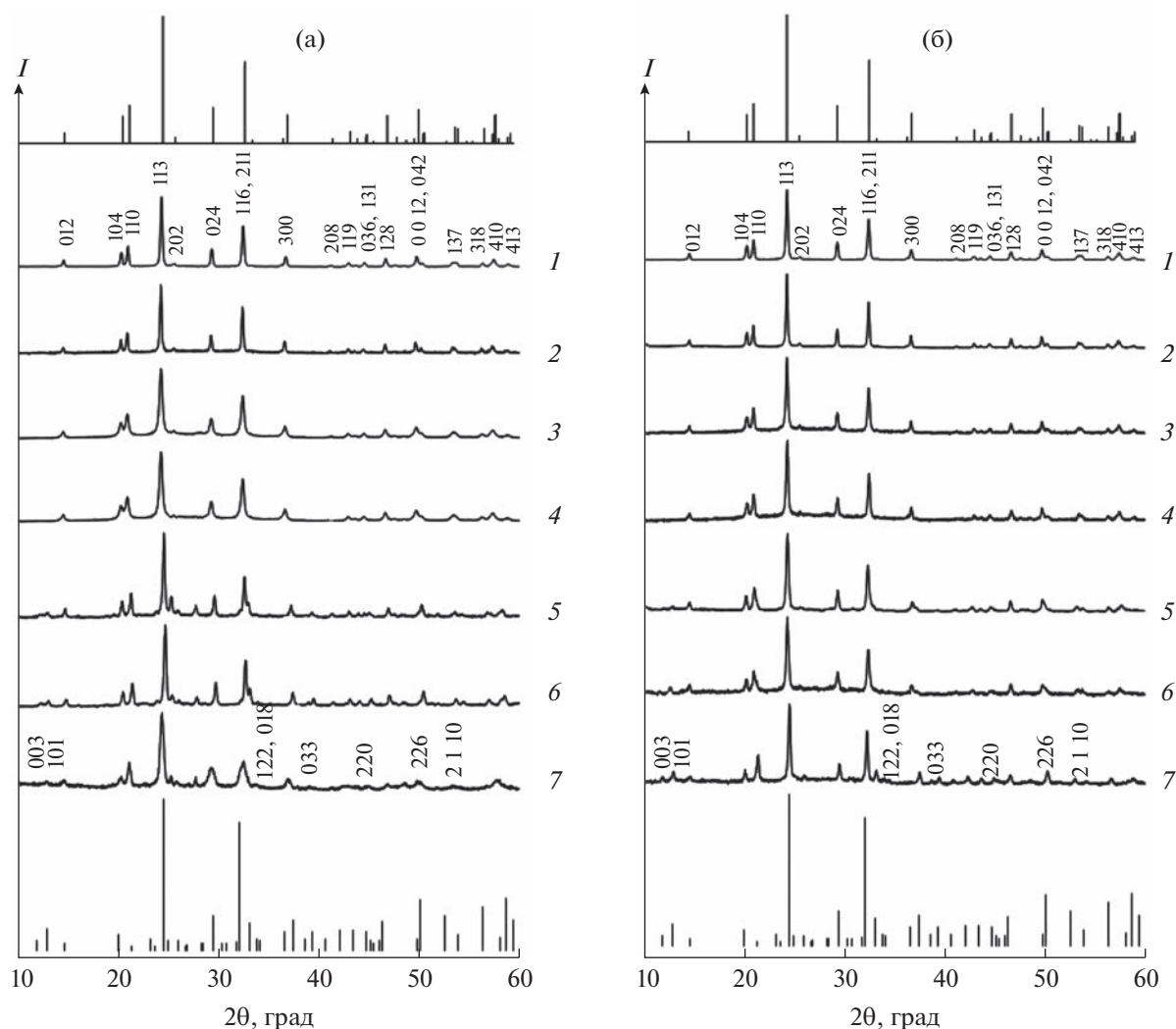


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов: а – $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1 (7), и б – $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 1 (7). Приведены штрих-рентгенограммы $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) и $\text{La}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$).

данным порошковой рентгенографии. Анализ рентгенограммы образца в соответствии с законами погасания показал, что рассматриваемый фосфат кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}c$, поэтому в качестве исходной модели использовали координаты

атомов в структуре $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [18]. Условия съемки и основные результаты уточнения приведены в табл. 2–4. На рис. 3 видно хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм образца.

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{\AA}^2$
Na/Y	6b	0	0	0	2.95(2)
Ti	12c	0	0	0.14637(9)	0.49(8)
P	18e	0.7144(3)	0	0.25	1.53(9)
O(1)	36f	0.2011(5)	0.1735(5)	0.3103(2)	1.02(13)
O(2)	36f	0.4777(4)	0.3041(5)	0.2482(2)	0.36(11)

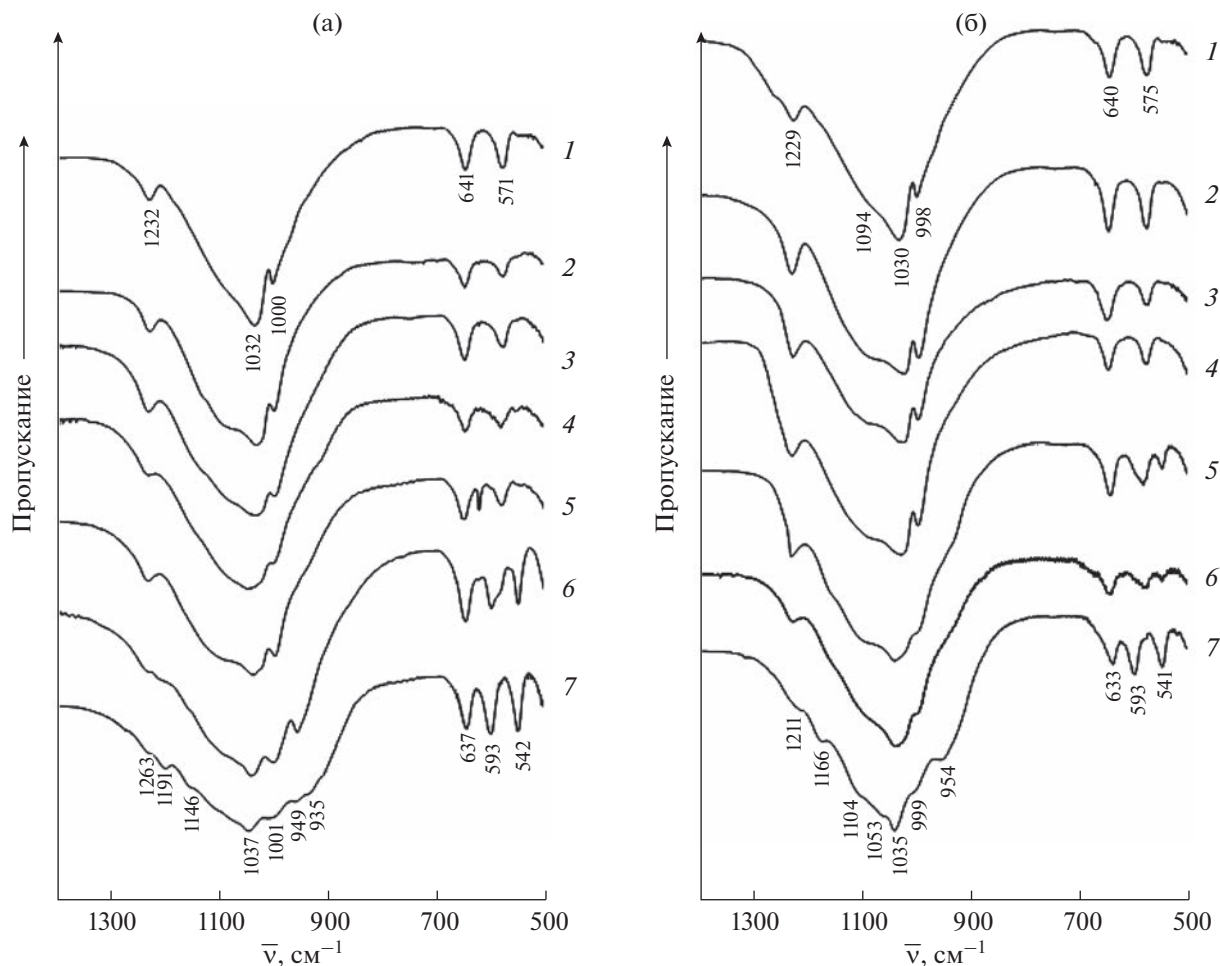


Рис. 2. ИК-спектры фосфатов: а – $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1 (7), и б – $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 1 (7).

Фрагмент структуры фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ представлен на рис. 4. Основу его структуры составляет каркас $\{[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Ti координированы шестью атомами кислорода PO_4 -тетраэдров. Тетраэдры двумя вершинами скрепляют вершины двух октаэдров, образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам. Октаэдрически координированные позиции полостей внутри колонок полиэдров совместно заняты ионами Na^+ и Y^{3+} , что свидетельствует об их изоморфной смесимости.

Таким образом, результаты исследования фазообразования свидетельствуют о том, что в рядах синтезированных фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) наблюдается изодиморфизм, при котором твердые растворы, примыкающие к чистым компонентам с $x = 0$ и 1, кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$.

Сравнение данных по фазообразованию в изученных системах (табл. 5) иллюстрирует общую закономерность изоморфизма: ион меньшего радиуса в качестве изоморфной примеси входит в кристаллическую структуру легче, чем ион большего радиуса. При этом для твердых растворов, обра-

Таблица 4. Основные межатомные расстояния в структурообразующих полиэдрах $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Связь	$d, \text{\AA}$
$\text{Na/Y-O}(2) (\times 6)$	2.221(4)
$\text{Ti-O}(1) (\times 3)$	1.863(5)
$\text{Ti-O}(2) (\times 3)$	2.159(4)
$\text{P-O}(2) (\times 2)$	1.570(3)
$\text{P-O}(1) (\times 2)$	1.572(5)

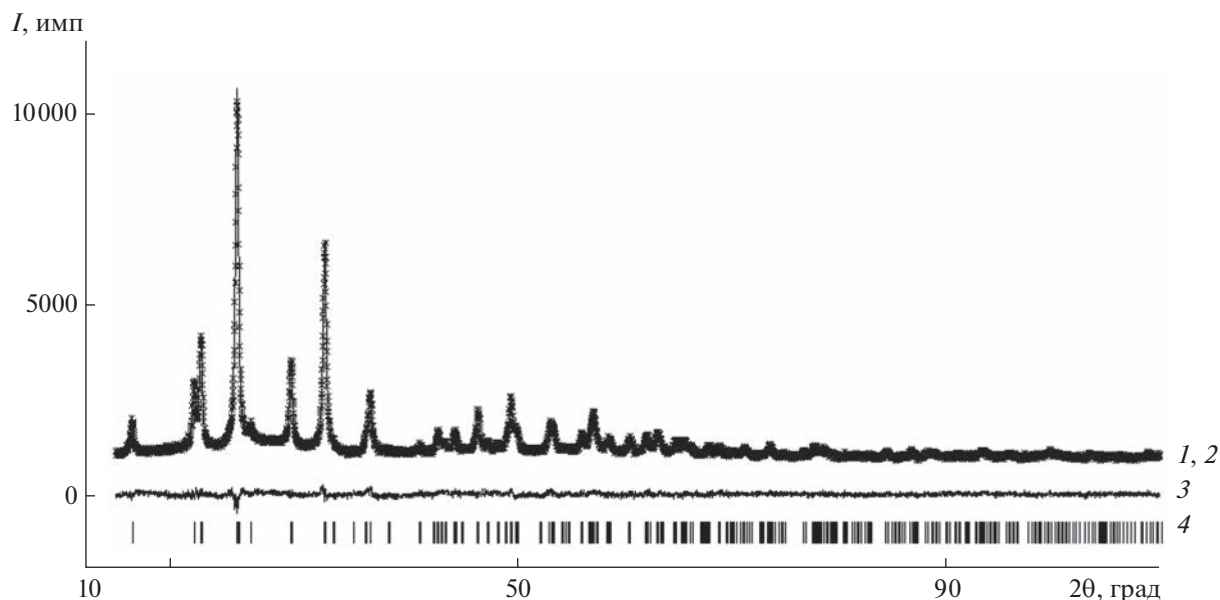


Рис. 3. Фрагменты экспериментальной (1), вычисленной (2) и разностной (3) рентгенограмм фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. Штрихами (4) показаны положения брегговских рефлексов.

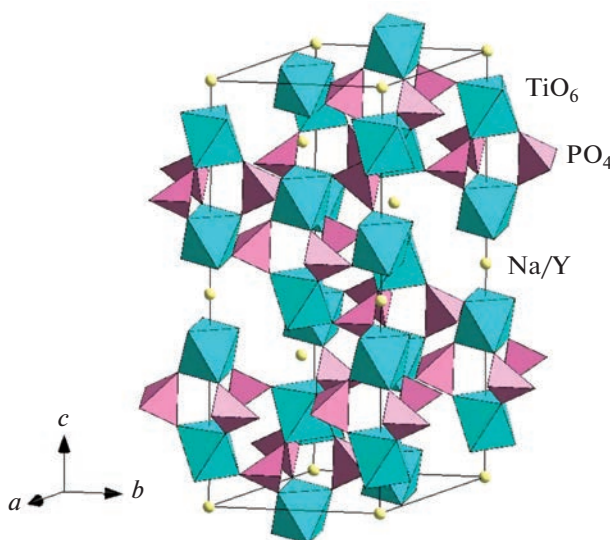


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

зованных со стороны $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), изменение химического состава незначительно сказывается на значении параметров ячеек фосфатов (рис. 5). Для твердых растворов, в структуре которых наблюдается упорядочение катионов в полостях (пр. гр. $R\bar{3}$), даже небольшое изменение x приводит к значительному росту высоты ячейки c и уменьшению параметра a в результате соответствующих деформаций [1].

Температурные зависимости параметров ячеек фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y, La}$; $x = 0.5$)

приведены на рис. 6. Для обоих образцов увеличение межатомных расстояний с повышением температуры приводит к росту высоты ячейки c . Параметр a ячейки фосфата, содержащего в полостях более крупные ионы La^{3+} , также увеличивается с ростом температуры. В случае же фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (с меньшими по размеру ионами в полостях) возникающий при нагреве скоррелированный поворот полиэдров каркаса вызывает уменьшение параметра a , что также характерно для NZP-соединений [1].

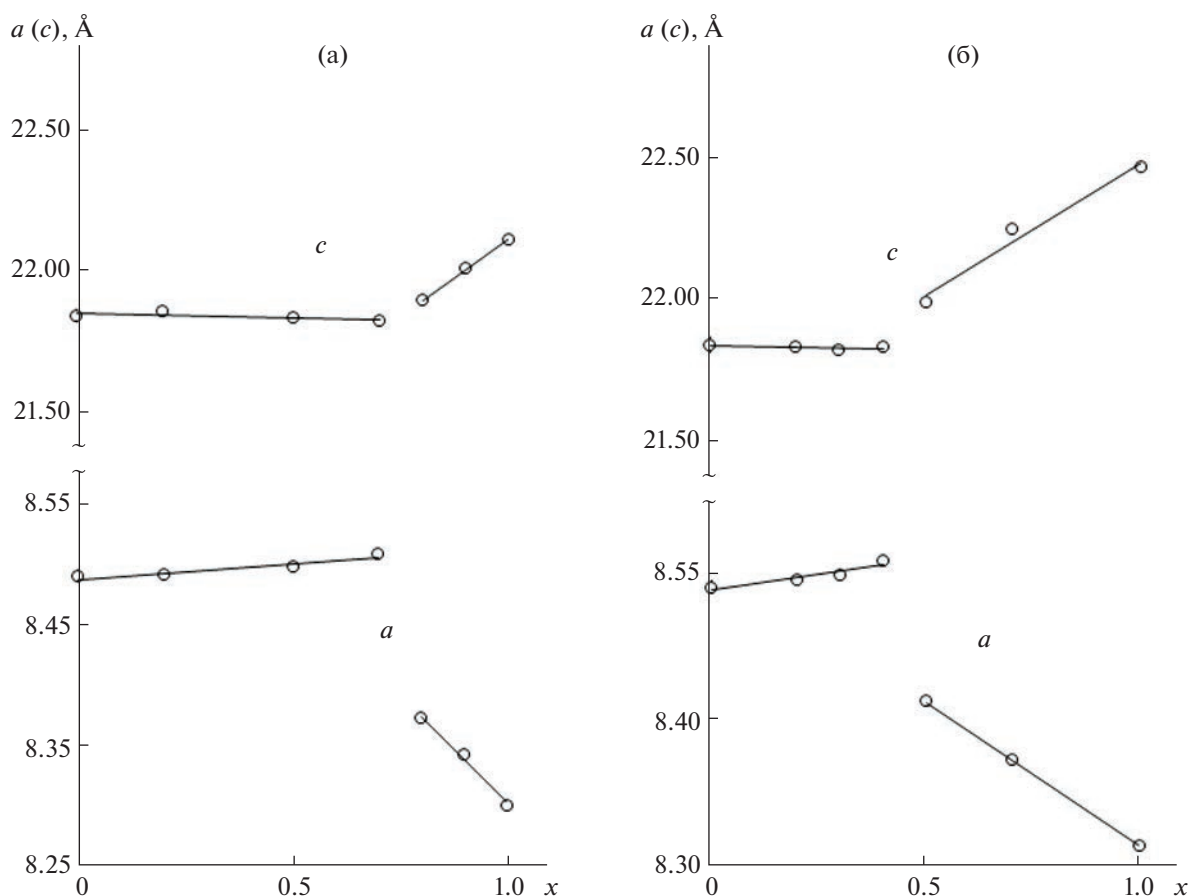


Рис. 5. Зависимость параметров ячеек фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б) от их химического состава (x).

Изучение теплового расширения фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что за счет отрицательного значения линейного коэффициента расширения α_a , измеренного перпендикулярно главной оси третьего порядка кристалла (табл. 6), по значению среднего линейного коэффициента теплового расширения α_{av} иттрий-содержащий фосфат можно отнести к среднерас-

ширяющимся веществам. Лантан-содержащий фосфат характеризуется большим значением α_{av} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено фазообразование титансодержащих NZP-фосфатов, включающих в полости структуры редкоземельные элементы Y и La. Показано, что в рядах синтезированных фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) имеет место изодиморфизм с образованием рядов граничных твердых растворов, структура которых различается степенью упорядочения катионов в полостях. Результаты исследования подтверждены структурными данными. Изучение теплового расширения фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что деформации их ячеек при нагревании в значительной мере определяются размером катионов, занимающих полости структуры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 5. Области реализации твердых растворов типа NZP в системах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

R	$r(\text{R}^{3+}), \text{\AA}^*$	Пределы x	Пр. гр.
Y	0.9	$0 \leq x \leq 0.7$	$R\bar{3}c$
		$0.8 \leq x \leq 1.0$	$R\bar{3}$
La	1.03	$0 \leq x \leq 0.4$	$R\bar{3}c$
		$0.5 \leq x \leq 1.0$	$R\bar{3}$

* $r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{\AA}$.

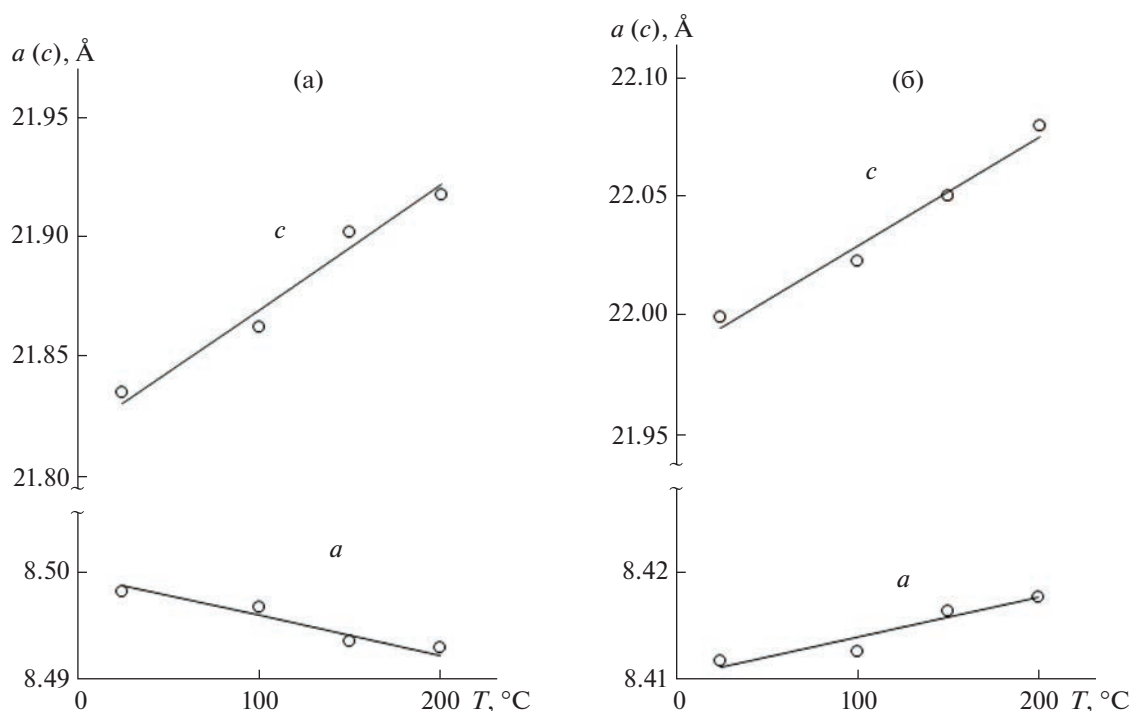


Рис. 6. Зависимость параметров ячеек фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б) от температуры.

Таблица 6. Коэффициенты теплового расширения фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур от 25 до 200°C

Коэффициент	$\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$
$\alpha_a \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	-4.5	4.1
$\alpha_c \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	24.0	20.6
$ \alpha_a - \alpha_c \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	28.5	16.6
$\alpha_{av} \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	5.0	9.6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pet'kov V.I., Asabina E.A. // Glass Ceram. 2004. V. 61. № 7. P. 233.
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000048353.42467.0a>
2. Kimpa M.I., Mayzan M.Z.H., Yabagi J.A. et al. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 140. P. 012156.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/140/1/012156>
3. Naqash S., Gerhards M.-Th., Tietz F. et al. // Batteries. 2018. V. 4. P. 33.
<https://doi.org/10.3390/batteries4030033>
4. Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 2821.
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>
5. Кунишина Г.Б., Бочарова И.В. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 615.
<https://doi.org/10.31857/S0132665120060141>
6. Курзина Е.А., Стенина И.А., Далви А. и др. // Неорг. матер. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1094.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100079>
7. Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
8. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др. // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 179.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19020211>
9. Kodaira C.A., Brito H.F., Malta O.L. et al. // J. Lumin. 2003. V. 101. P. 11.
10. Lin M., Zhao Y., Wang S. et al. // Biotechnol. Adv. 2012. V. 30. P. 1551.
11. He X., Huang J., Zhou. L. et al. // Cent. Eur. J. Phys. 2012. V. 10. P. 514.
<https://doi.org/10.2478/s11534-012-0014-2>
12. Kanunov A.E., Orlova A.I. // Rev. J. Chem. 2018. V. 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S207997801801003X>
13. Glorieux B., Jubera V., Orlova A.I. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 82.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513010032>

14. *Hirayama M., Sonoyama N., Yamada A. et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 730.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.015>
15. *Wang J., Zhang Z.-J.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 841.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.224>
16. *Швецов А.Е., Корытцева А.К.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 3. С. 359.
17. *Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 443.
18. *Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Stratiychuk D.A. et al.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2000. V. 55. P. 291.
<https://doi.org/10.1515/znb-2000-3-411>
19. *Bykov D.M., Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3101.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.002>
20. *Barre M.* These Présentée à L'Université du Maine pour obtenir le titre de docteur de L'Université du Maine. Mention Chimie de l'Etat Solide. 2007. 173 p.
21. *Barre M., Crosnier-Lopez M.P., Le Berre F. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 6605.
22. *Barre M., Le Berre F., Crosnier-Lopez M.P. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 5486.
23. *Kurazhkovskaya V.S., Bykov D.M., Borovikova E.Yu. et al.* // Vibrat. Spectrosc. 2010. V. 52. P. 137.
24. *Kanunov A., Orlova A., Zavedeeva G. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2017. V. 40. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1337-1>
25. *Lightfoot P., Woodcock D.A., Jorgensen J.D. et al.* // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. P. 53.
26. *Асабина Е.А., Шварев Р.Р., Петьков В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1224.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17090136>
27. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
28. *Matraszek A., Godlewska P., Macalik L. et al.* // Alloys Compd. 2015. V. 619. P. 275.
29. *László E.* International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Gravimetric Analysis. Pergamon: Elsevier, 1965. P. 814.
30. *Калинкин А.М., Кузьменков О.А., Калинкина Е.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 6. С. 981.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22060178>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.881.31:022.532

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. Н. В. Подвальная^a, *, Г. С. Захарова^a

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

*e-mail: podnat@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Гидротермальным, гидролитическим и золь-гель методами синтезированы цезийсодержащие соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V) общей формулы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0.1 \leq x \leq 0.6$, $0.8 \leq n \leq 1.2$. Установлено, что область гомогенности по катиону внедрения Cs^+ , а также содержание четырехвалентного ванадия определяются условиями получения образцов. Основные физико-химические характеристики полученных соединений изучены с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Наибольшей удельной поверхностью, равной 34.0 и 16.5 м²/г, обладают соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стержневой морфологии, полученные гидролитическим и гидротермальным методами синтеза соответственно. Температурные зависимости электропроводности $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволили оценить энергию активации проводимости соединений, различающихся содержанием четырехвалентного ванадия. Показано, что только в высокотемпературной области энергия активации проводимости зависит от содержания V^{4+} в образцах, наименьшее значение которой имеет $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированный гидротермальным методом.

Ключевые слова: гидратированный оксид ванадия(V), цезий, гидротермальный метод, гидролитическое осаждение, золь-гель метод, морфология, удельная поверхность, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044457X22601389, **EDN:** JCUAQO

ВВЕДЕНИЕ

Гидратированный оксид ванадия(V) $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ привлекает внимание исследователей благодаря уникальной слоистой структуре, позволяющей легко проводить процессы интеркаляции/деинтеркаляции катионов различных металлов, а также молекул органических соединений [1]. Это свойство способствует использованию данных соединений в качестве катодных материалов химических источников тока [2], тонкопленочных материалов термоэлектрических приборов [3], газовых сенсоров для определения триэтиламина $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ и монооксида углерода CO [4]. Высокая интеркаляционная емкость гидратированного оксида ванадия объясняется его химической природой. Он представляет собой поливанадиевую кислоту $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащую обменно-активные протоны [5].

На основе $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены твердые растворы внедрения общей формулы $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с широкой областью гомогенности по внедряемому катиону [6]. Известно, что для соединений $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) величина межслоевого расстояния пропорцио-

нальна размеру гидратированного катиона и увеличивается в ряду от Cs^+ к Li^+ , оказывая влияние на физико-химические свойства соединения. В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [2, 3, 6–8], при этом сведения по $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ весьма малочисленны. Соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V), содержащие цезий, могут быть синтезированы методом ионного обмена [9, 10]. Наличие ионообменных протонов в структуре гидратированного оксида ванадия позволяет получить $\text{Cs}_{0.28}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ с межслоевым расстоянием $\sim 11 \text{ \AA}$ [10]. Высокая селективность $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ к катионам Cs^+ способствует синтезу $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ даже из высококонцентрированных растворов щелочных и щелочноземельных металлов. Такая высокая избирательность может быть использована при извлечении ионов цезия из растворов [11]. Проведение синтеза методом ионного обмена в атмосфере азота с использованием в качестве растворителя ацетона приводит к повышению содержания цезия в образцах с образованием соединений состава $\text{Cs}_{0.41}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12]. Традиционным способом

синтеза $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является золь-гель метод, при котором для получения ксерогеля $(\text{H}_3\text{O})_{0.15}\text{Cs}_{0.18}\text{V}_{2.05}\text{O}_{5.1} \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$ используется раствор пероксванадата цезия [13]. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о простых и надежных гидрохимических методах синтеза $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, позволяющих регулировать его морфологию, размер частиц, а также содержание четырехвалентного ванадия в конечном продукте.

Цель настоящей работы – изучение условий образования цезийсодержащих соединений на основе гидратированного оксида ванадия(V) состава $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ гидролитическим (Hyd), гидротермальным (AC) и золь-гель (SG) методами синтеза. Дополнительно проведен сравнительный анализ структуры, морфологии, текстурных характеристик и электропроводности $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированных в Hyd-, AC- и SG-условиях. Впервые для получения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ применен гидротермальный метод синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали метаванадат цезия CsVO_3 марки “ос. ч.”, сульфат ванадила гидрат $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ “ч. д. а.”, оксид ванадия(V) V_2O_5 “ос. ч.”, 30%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 марки “ос. ч.”. Сульфат ванадила гидрат применяли для регулирования кислотности реакционных растворов. Соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезировали тремя способами. При гидролитическом методе 50 мл реакционного раствора с молярным соотношением исходных компонентов $0.1 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 2$ и $1.9 \leq \text{pH} \leq 3.6$ нагревали до 80°C и выдерживали в течение 2 ч. В результате были получены темно-зеленые осадки, маркированные как $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hyd, которые затем отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. При гидротермальном методе синтеза 30 мл реакционного раствора с $2.5 \leq \text{pH} \leq 2.8$, содержащего исходные соединения в молярном соотношении $0.03 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 0.1$, загружали в автоклав объемом 50 мл, нагревали до 180°C со скоростью 5 град/мин и выдерживали в течение 24 ч. Образовавшиеся темно-зеленые осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученные соединения обозначены как $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC. Пероксидные растворы, содержащие исходные компоненты в соотношении $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.3$, были использованы для получения образцов золь-гель методом [13]. Реакционную массу медленно нагревали до 60°C и выдерживали при перемешивании в течение 1 ч. При этом происходило интенсивное разложение пероксидных соединений ванадия с

образованием геля, который затем сушили при 60°C на воздухе с получением темно-бурого продукта. Синтезированные по золь-гель технологии ванадаты цезия обозначены как $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG.

Содержание ионов цезия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен–воздух на приборе Atomic Absorption Spectrophotometer 503 (Perkin-Elmer). Определение суммарного содержания ванадия проводили титрованием солью Мора в присутствии фенилантрапиновой кислоты, концентрации ванадия(IV) – титрованием перманганатом калия. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin-Elmer). Текстульные характеристики (удельную поверхность, пористость) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Исследование морфологии образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA, интегрированном с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. Термический анализ проводили в атмосфере воздуха на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMG 403 (ТГ–ДСК–МС). Электросопротивление образцов измеряли двухконтактным методом цифровым прибором E7-14 на переменном токе с частотой 1 МГц в режимах нагревания (скорость нагрева 2 град/мин) и естественного охлаждения. Образцы готовили в виде таблеток прессованием порошков синтезированных соединений под давлением 10^8 Па с последующим нанесением на их поверхность слоя графита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате использования гидротермального, гидролитического и золь-гель методов синтеза получено три типа цезийсодержащих соединений. Соединения имеют общую формулу $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и являются твердыми растворами внедрения на основе $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав синтезированных осадков установлен с помощью ИК-спектроскопии как наиболее информативного метода для гидратированных ванадатов. В гидротермальных условиях образование $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_{0.6}^{4+}\text{V}_{1.4}^{5+}\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC происходит в очень узком интервале молярного соотношения исходных компонентов $0.04 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 0.05$ при pH 2.8. ИК-спектр синтезированного соединения в области колебаний связей V–O подобен спектру $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а, кривая 1) [14]. Интенсивная узкая полоса при 1012 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями кратных связей V=O, полоса при 766 см^{-1} характеризует асимметричные валентные колебания

мостиковых связей V—O—V, а полоса при 540 см^{-1} — валентные колебания связей V—O кристаллической решетки $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC. Отличительной особенностью ИК-спектра $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC является отсутствие характерной полосы поглощения при $\sim 924\text{ см}^{-1}$, ответственной за валентные колебания связей V...OH [15]. Это свидетельствует о переходе части ионов ванадия(IV) из ванадий-кислородных слоев (анионная подрешетка) в межслоевое пространство в виде ванадил-ионов VO^{2+} (катионная подрешетка) [16]. Очевидно, что введение в реакционную массу сульфата ванадила гидрата в виде ионов VO^{2+} позволяет целенаправленно изменять концентрацию четырехвалентного ванадия в конечном продукте. По-видимому, катионы VO^{2+} стимулируют полимеризацию анионов $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, создавая благоприятные условия для образования $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а проведение синтеза в условиях автоклавной обработки, вероятно, способствует восстановлению пентавалентного ванадия до четырехвалентного и его частичному переходу в катионную подрешетку. Деформационные колебания молекул воды в $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC соответствуют полосам в области $\sim 1615\text{--}1616\text{ см}^{-1}$, а полосы, отвечающие валентным колебаниям H—O—H, проявляются в интервале $3544\text{--}3582\text{ см}^{-1}$. При молярном соотношении $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < 0.04$ осадок не образуется. С ростом молярного соотношения $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 0.05$ в продуктах реакции помимо основной фазы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дополнительно фиксируется в качестве примеси триванадат цезия CsV_3O_8 [17]. При этом в ИК-спектрах наряду с полосами основной фазы $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC наблюдается слабое плечо при $\sim 952\text{--}967\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о присутствии в качестве примеси CsV_3O_8 (рис. 1а, кривая 2).

Гидролитическим методом синтеза в интервале молярных соотношений $0.5 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.5$ получены цезийсодержащие соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V) общей формулы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud ($0.2 \leq x \leq 0.3$).

Соединение состава $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_{0.3}^{4+}\text{V}_{1.7}^{5+}\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud, характеризующееся максимальным содержанием четырехвалентного ванадия, получено при молярном соотношении $0.5 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.0$ и $2.8 \leq \text{pH} \leq 3.0$. Соединение $\text{Cs}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud, отличающееся минимальным содержанием четырехвалентного ванадия, формируется при молярном соотношении $1.0 < \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.5$. Дальнейшее увеличение концентрации цезия в исходном растворе ($\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 1.5$) приводит к образованию смеси $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как основной фазы и CsV_3O_8 в качестве примеси. При $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < 0.5$ осадок практически не

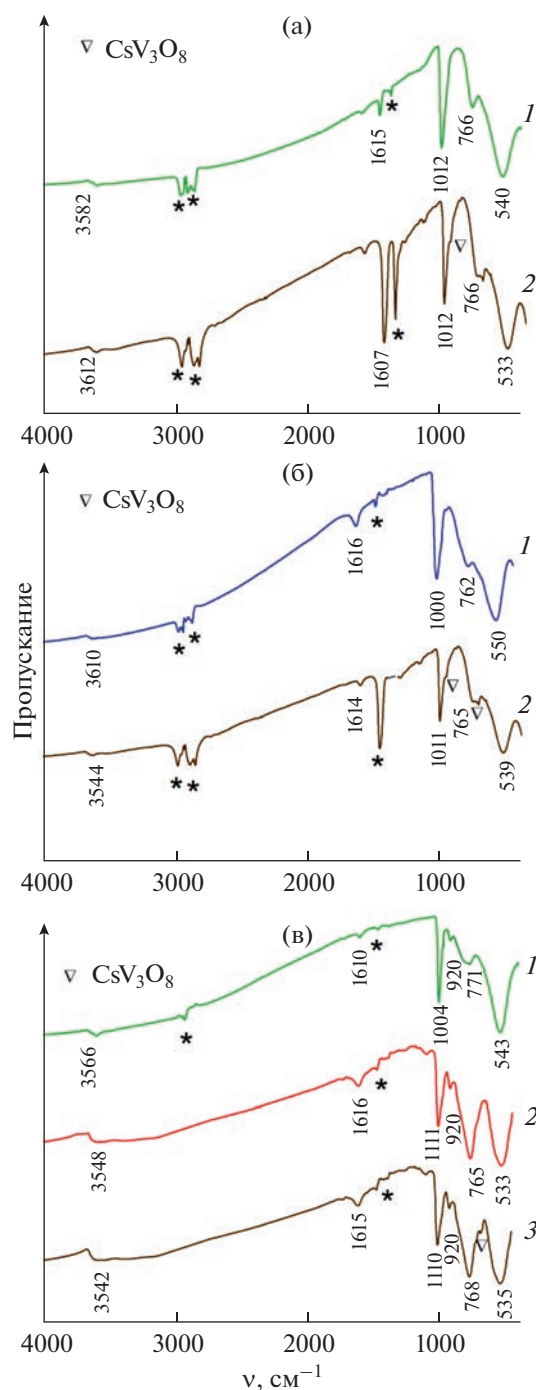
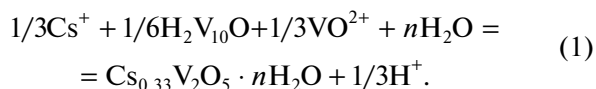


Рис. 1. ИК-спектры соединений, полученных гидро-термальным методом (а) при молярном соотношении исходных компонентов $0.04 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 0.05$ (1) и $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 0.05$ (2), гидролитическим методом (б) при $0.5 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.5$ (1) и $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 1.5$ (2), золь-гель методом (в) при молярном соотношении при $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 = 0$ (1), $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.2$ (2) и $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 > 0.2$ (3). Полосы вазелинового масла обозначены звездочкой.

образуется. На рис. 1б (кривая 1) приведен ИК-спектр $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud, полученного при молярном отношении $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1.0$. При $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 1.5$ наряду с полосами основной фазы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud наблюдается полоса при 680 см^{-1} , характеризующая асимметричные валентные колебания мостиковых связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, и слабое плечо при $\sim 960-968\text{ см}^{-1}$, относящееся к валентным колебаниям связей $\text{V}-\text{O}$ и свидетельствующее о присутствии в качестве примеси CsV_3O_8 (рис. 1б, кривая 2) [14].

Золь-гель методом при молярном соотношении компонентов реакционной смеси $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.2$ синтезировано соединение $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG, где $0.1 \leq x \leq 0.18$. С ростом отношения $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 > 0.2$ в осадках фиксируется примесь CsV_3O_8 . При $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 = 0$ образуется $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в, кривая 1). На рис. 1в (кривая 2) представлен ИК-спектр $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG, синтезированного при соотношении $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.2$. Содержание цезия в образце хорошо согласуется с результатами, приведенными в работе [13]. При молярном отношении $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 > 0.2$ помимо основной фазы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG обнаружена примесь CsV_3O_8 , что подтверждается наличием в ИК-спектрах полосы при 675 см^{-1} , отвечающей асимметричным валентным колебаниям мостиковых связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (рис. 1в, кривая 3).

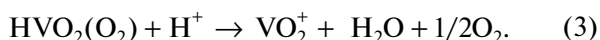
В соответствии с полученными результатами, а также с данными по ионному состоянию ванадия(V) в растворах в слабокислой области pH [18], создаваемой $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, процесс образования цезийсодержащего соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V) при гидротермальном и гидролитическом методах синтеза может быть представлен реакцией:



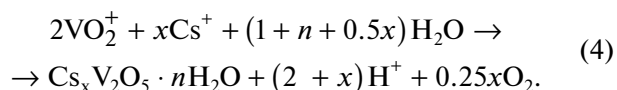
Формирование $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в условиях золь-гель метода описывается приведенными ниже химическими реакциями. На первой стадии при растворении оксида ванадия(V) в пероксиде водорода образуется красно-коричневая монопероксованадиевая кислота [19]:



Согласно диаграмме ионного состояния ванадия(V) в кислой среде в рабочем диапазоне концентраций ванадия последний существует в виде иона VO_2^+ [18], образование которого может быть представлено реакцией:



При введении CsVO_3 происходит формирование $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG:



Соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированные различными методами и характеризующиеся повышенным содержанием четырехвалентного ванадия, были подробно изучены с помощью РФА (рис. 2). Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $\text{C12}/m1$). На дифрактограммах всех синтезированных $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ аналогично $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фиксируются рефлексы от плоскостей (001), подтверждающие их слоистое строение. Наличие рефлексов hkl в образцах свидетельствует о частичной потере слоистой ориентации слоев $\text{V}-\text{O}$ при внедрении Cs^+ в межслоевое пространство. Подобное разупорядочение слоистой структуры отмечено при интеркаляции $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ катионами NH_4^+ [20], Na^+ , тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ [21] и K^+ [22]. Межслоевое расстояние в $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC ($d_{001} = 11.15\text{ \AA}$) меньше аналогичного значения для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud ($d_{001} = 11.58\text{ \AA}$) и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG ($d_{001} = 11.54\text{ \AA}$). Вероятно, это связано с увеличением электростатического взаимодействия катионов цезия и ионов ванадила VO^{2+} , расположенных в межслоевом пространстве, с отрицательно заряженными слоями $\text{V}-\text{O}$ $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC [20]. Межслоевое расстояние в $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC также меньше, чем в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, где оно составляет $11.57\text{ \AA}$ [23]. Очевидно, что значение межслоевого расстояния зависит не только от электростатического взаимодействия между Cs^+ , VO^{2+} , находящимися в межслоевом пространстве, и отрицательно заряженными слоями $\text{V}-\text{O}$, сжимающего межслоевое расстояние, но и от степени гидратации соединений, приводящей к расширению межслоевого расстояния. Значение межслоевого расстояния для ванадатов, синтезированных гидролитическим и золь-гель методами, близко к величине межслоевого расстояния для $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$. Оценка среднего размера кристаллитов $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных различными методами синтеза, была проведена с использованием уравнения Шеррера [24]. Средний размер кристаллитов равен ~ 16.4 , 6.0 и 7.4 нм для $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC, $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG соответственно. Увеличение размера частиц при формировании $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC, вероятно, обусловлено процессами агрегации частиц под действием более высоких температур, используемых при проведении синтеза в гидротермальных условиях.

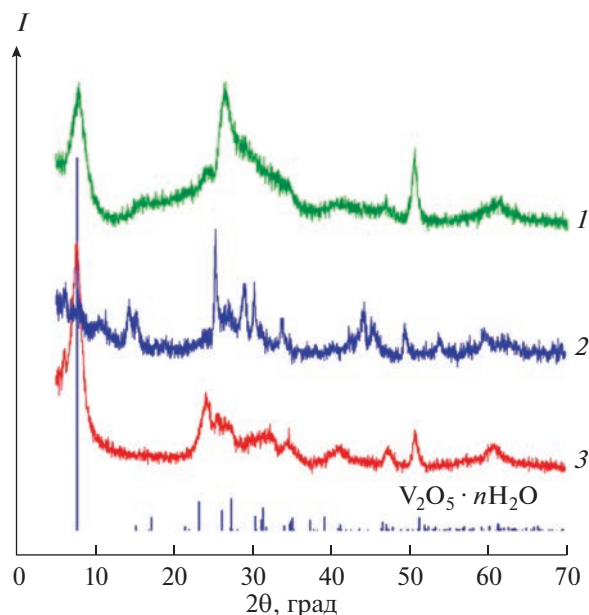


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud (1), $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC (2), $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG (3) и позиции брегговских пиков $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ по данным ICSD № 74-3093.

Электронно-микроскопические исследования показали, что метод синтеза определяет морфологию конечного продукта. Соединение $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud образовано частицами стержневой морфологии диаметром 30–45 нм и длиной 0.3–0.5 мкм, агломерированными в ансамбли, подобные цветам диаметром 1–3 мкм (рис. 3). $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC также имеет морфологию стержней диаметром 70–170 нм и длиной 5–10 мкм (рис. 4). Цезийсодержащее соединение на основе гидратированного оксида ванадия(V), синтезированное золь-гель методом, состоит из частиц размером до 120 мкм, образованных сросшимися пластинами неправильной формы (рис. 5). Чистота синтезированных продуктов и отсутствие посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 3в–5в). Как показывают экспериментальные данные, в формировании морфологии частиц $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сульфат ванадила гидрат выполняет роль покрывающего агента (capping agent). Вероятно, ионы SO_4^{2-} селективно адсорбируясь на гранях продуктов синтеза, могут координироваться ионами VO^{2+} или способствовать их селективной адсорбции на гранях кристалла, приводя к формированию $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стержневой морфологии. Следует отметить, что явление “capping agent” в последние десятилетия получает все большую популярность для синтеза веществ с преимущественной ориентацией или заданной морфологией [25, 26].

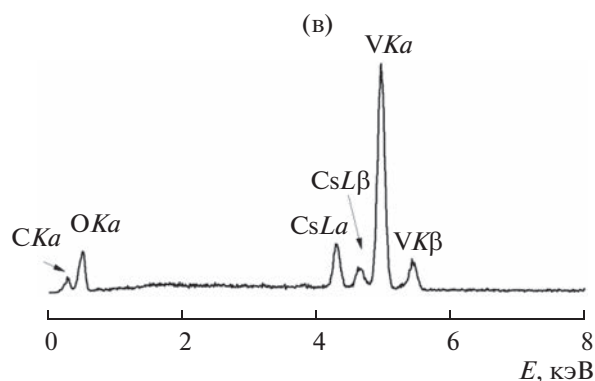
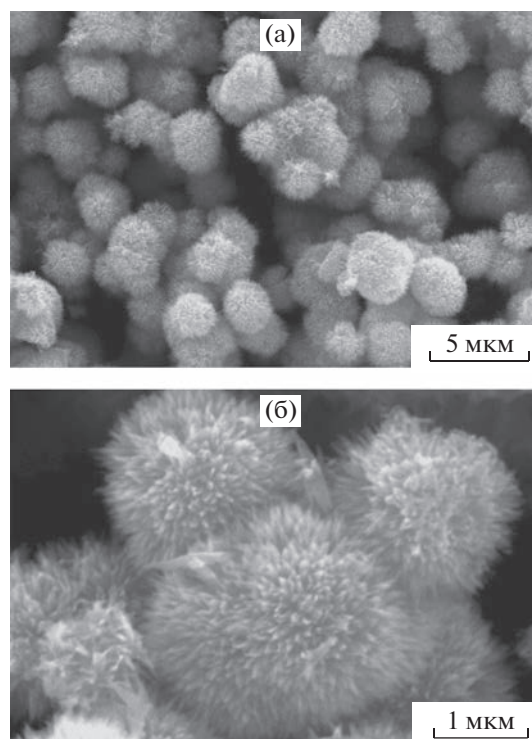


Рис. 3. СЭМ-изображения и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud. Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

На рис. 6 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости синтезированных цезийсодержащих соединений на основе гидратированного оксида ванадия(V). Согласно классификации ИЮПАК [27], изотермы сорбции гидратов $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3. Такое поведение ассоциируется с наличием в соединениях пор шелевидной формы. Установлено, что удельная поверхность образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud, $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG равна 34.0, 16.5 и 1.78 м²/г соответственно. В этой же по-

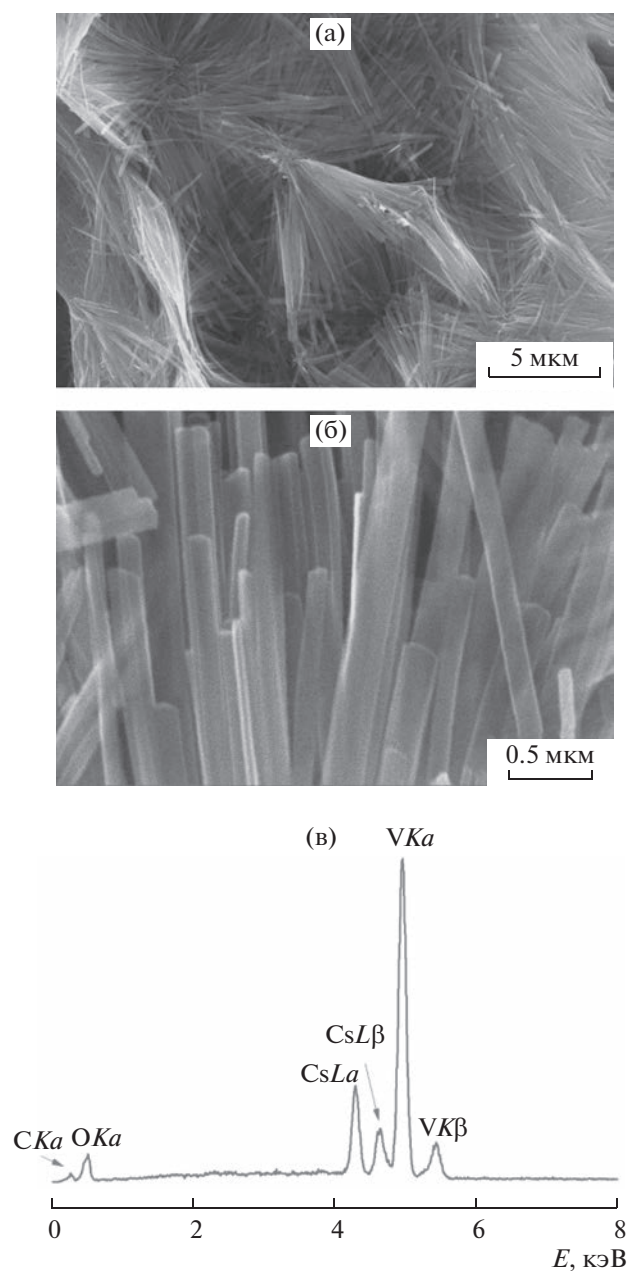


Рис. 4. СЭМ-изображения и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС. Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

следовательности, по данным СЭМ, увеличивается размер частиц $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3–5). Дополнительно изменяется и морфология частиц $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Низкая величина удельной поверхности соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG обусловлена формой частиц, состоящих из сильно агломерированных хаотичных пластин. Для образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд и $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС наблюдается широкое распределение пор по раз-

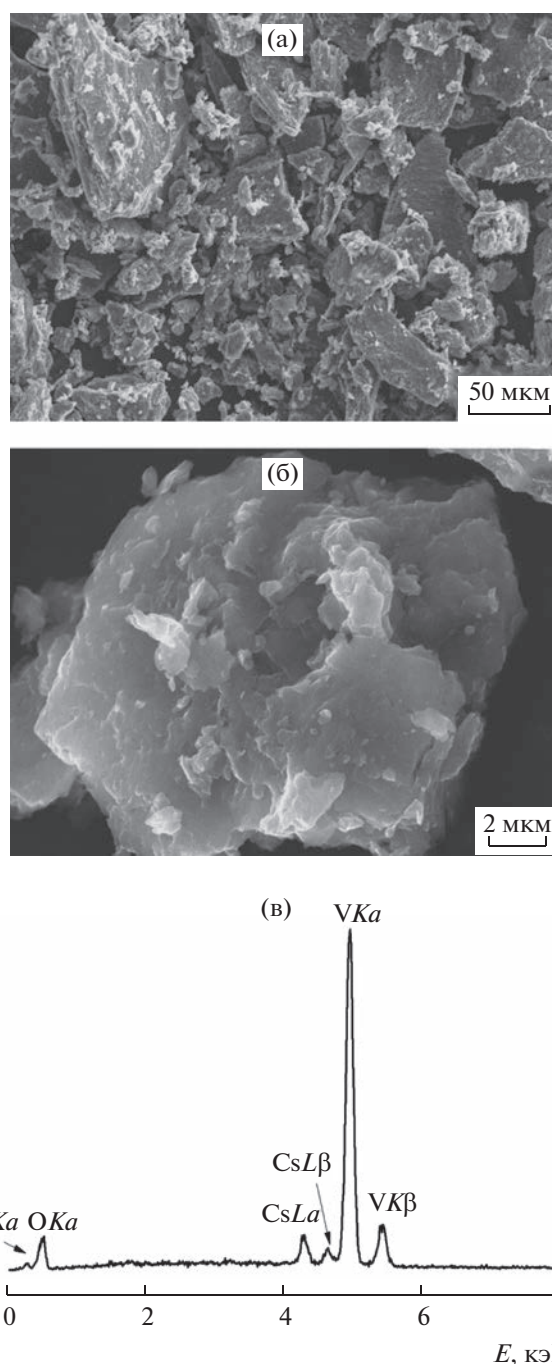


Рис. 5. СЭМ-изображения и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG. Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

мерам с преимущественным размером пор 270 и 330 нм соответственно, свидетельствующее о наличии макропор в структуре соединений (рис. 6а, 6б). Распределение пор по размерам для $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG описывается тремя характеристическими максимумами (рис. 6в). Преимуществен-

ный размер пор, вычисленный для первого и второго экстремумов на кривой распределения, составляет 22 и 43 нм соответственно и подтверждает наличие мезопор в структуре $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$. Третий экстремум на кривой распределения указывает на присутствие макропор в образцах, преимущественный размер которых равен 85 нм. Очевидно, что, используя различные методы синтеза, можно регулировать текстурные свойства $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Термическая стабильность образцов $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изучена методом ТГ–ДСК–МС (рис. 7). Согласно ТГ-кривой, дегидратация $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ происходит в одну стадию (рис. 7а, 7б). Основная потеря массы наблюдается в интервале температур 50–300°C и соответствует удалению кристаллогидратной воды. Процесс сопровождается ярко выраженным эндоэффектом при 104 и 113°C для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ соответственно. Одновременно на МС-кривых регистрируются широкие и размытые пики, характерные для молекулярного иона H_2O^+ , с $m/z = 18$ а.е.м. Наличие кристаллогидратной воды также подтверждено данными ИК-спектроскопии. При дальнейшем повышении температуры происходит термическое разложение образцов, сопровождаемое экзотермическими эффектами с максимумами при 322°C для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и 336, 367°C для $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$. Отнесение всех последующих термических эффектов, зафиксированных на ДСК-кривых, проведено на основании диаграммы состояния системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ [28]. Повышение температуры отжига до $490 \pm 2^\circ\text{C}$ приводит к инконгруэнтному плавлению ванадата цезия состава $\text{Cs}_2\text{V}_8\text{O}_{20.8}$ с образованием V_2O_5 и $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. Плавлению $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ соответствует эндоэффект при $537 \pm 3^\circ\text{C}$. Термолиз $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ заканчивается эндоэффектом при 576°C, соответствующим образованию эвтектики CsVO_3 с $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$, и сопровождается прибылью массы на ТГ-кривой. Конгруэнтным плавлением CsVO_3 при 636°C завершается термолиз $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$. Различие в температурных эффектах на ДСК-кривых для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ обусловлено, по-видимому, содержанием цезия в синтезированных образцах.

Дегидратация $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$, в отличие от $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$, протекает в три стадии (рис. 7в). Основная убыль массы, относящаяся к потере кристаллогидратной воды, происходит в интервале 50–300°C и сопровождается ярко выраженным эндоэффектом с максимумом при 78°C. Последующую убыль массы следует отнести к удалению двух типов хими-

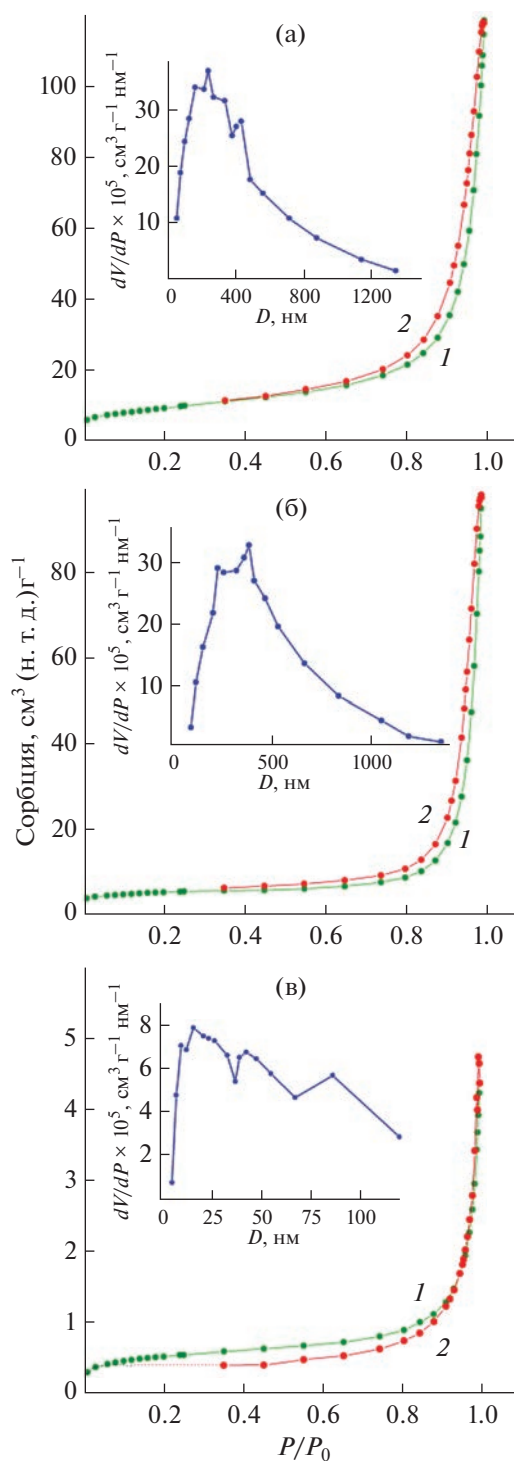


Рис. 6. Изотермы сорбции, кривые распределения пор по размерам (вставка) образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ (а), $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-AC}$ (б) и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ (в): 1 – адсорбция, 2 – десорбция.

чески связанной воды: координированной ванадил-ионами VO^{2+} , находящимися в катионной подрешетке соединения, и ионами четырехва-

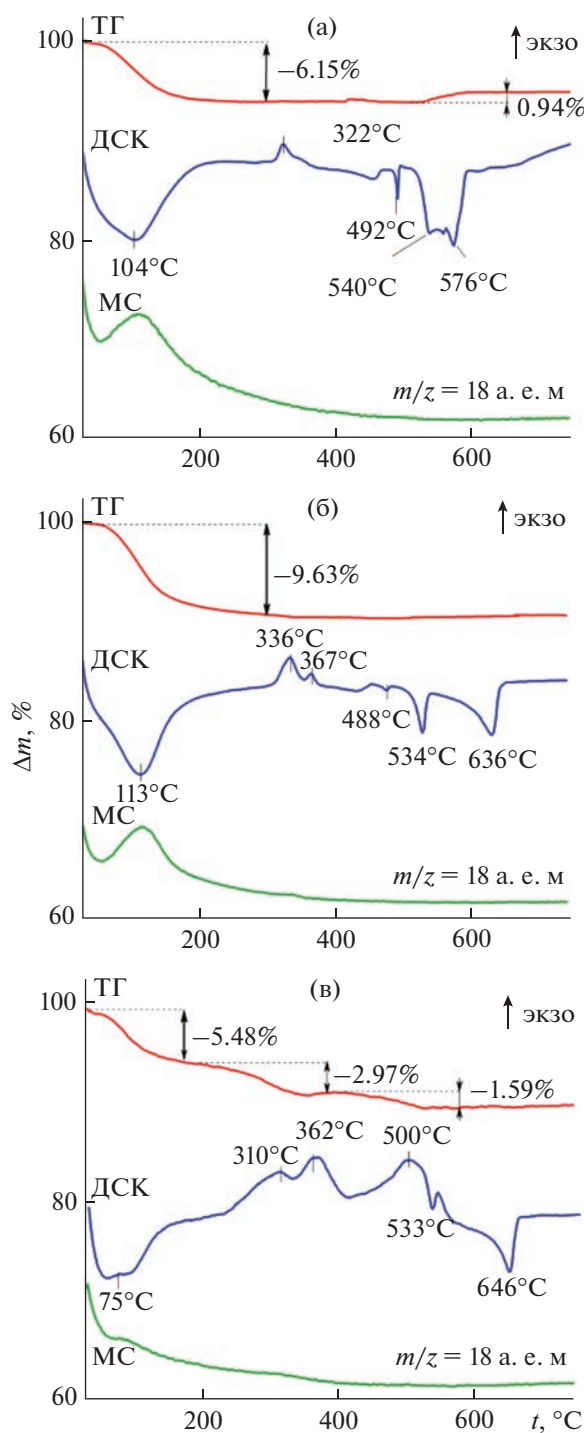


Рис. 7. Кривые ТГ, ДСК и МС образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$ (а), $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$ (б) и $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$ (в).

лентного ванадия V^{4+} анионной подрешетки [29]. Процесс сопровождается экзоэффектами при 310, 360 и 500°C и заканчивается полным окислением четырехвалентного ванадия с образованием гексаванадата $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и метаванадата цезия CsVO_3 .

Последующие эндоэффекты на кривой ДСК при 533 и 646°C, соответствующие плавлению $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и CsVO_3 , подтверждают предложенную последовательность превращений. Рассчитано содержание воды в образцах, а именно: $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$, $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$.

Представляло интерес изучить электропроводность синтезированных $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, различающихся содержанием четырехвалентного ванадия. Известно, что соединения $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ относятся к смешанным полупроводникам. Электронная составляющая проводимости зависит от концентрации четырехвалентного ванадия в образцах и осуществляется за счет поляронов малого радиуса в режиме перескоков между разнорядными ионами ванадия [30]. Катионная составляющая проводимости определяется диффузией соответствующих ионов и зависит от относительной влажности воздуха [31]. На рис. 8 представлены температурные зависимости электропроводности $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в координатах Аррениуса. На экспериментальных кривых $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в режиме нагревания можно выделить два прямолинейных участка. Для всех синтезированных соединений участок низкотемпературной области находится в интервале от комнатной температуры до 358 К. Энергия активации проводимости в указанном интервале температур, вычисленная по формуле $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$, равна 0.16, 0.15 и 0.17 эВ для $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$, $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$ соответственно. Ее значение определяется подвижностью носителей заряда, которая в низкотемпературной области пропорциональна содержанию воды в образцах [31]. При дальнейшем увеличении температуры до 423 К для $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$, $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$ на высокотемпературном участке проводимости наблюдается излом на зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$, энергия активации проводимости при этом возрастает и равна 0.3, 0.38 и 0.45 эВ соответственно. Наименьшим значением энергии активации проводимости в высокотемпературной области обладает $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$ ($E_a = 0.3$ эВ), отличающийся повышенным содержанием четырехвалентного ванадия. Аналогичный вид зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ с изломом в интервале температур 373–380 К получен при изучении электропроводности $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [30, 32]. Вероятно, температурные изменения электропроводности данного класса соединений обусловлены ступенчатой дегидратацией образцов, сопровождаемой уменьшением межслоевого расстояния, что приводит к увеличению энергии активации проводимости.

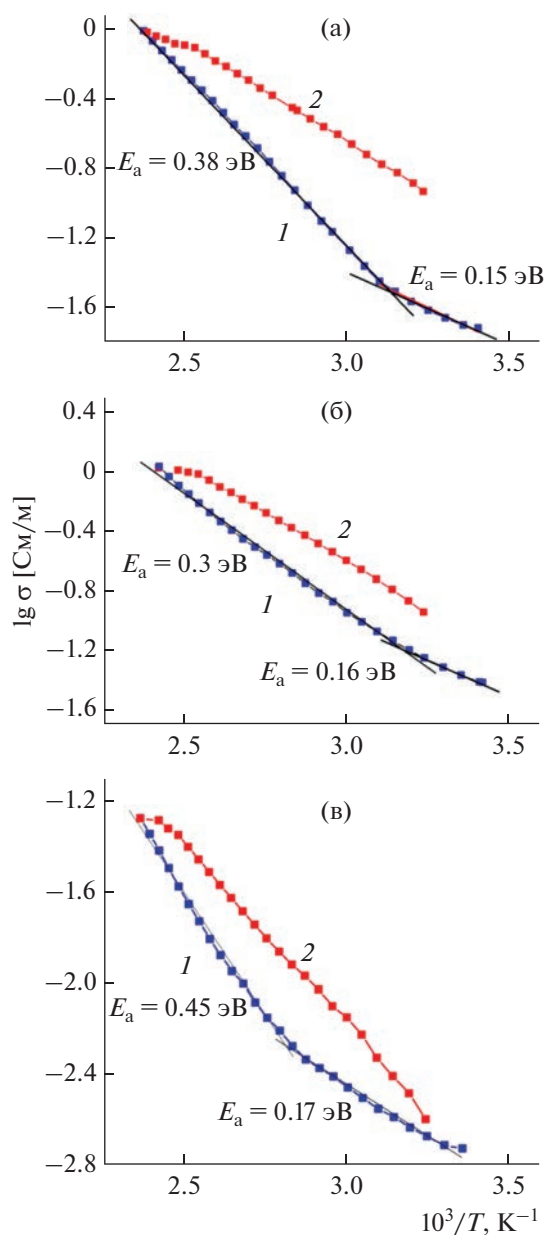


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ -Hud (а), $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -AC (б) и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ -SG (в) на переменном токе частотой 1 кГц: 1 – нагревание, 2 – охлаждение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ морфологических особенностей и текстурных характеристик $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного с применением различных методов синтеза. Впервые гидротермальным методом синтезирован $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, частицы которого имеют стержневую морфологию диаметром 70–170 нм и длиной 5–10 мкм. Гидролитический метод позволяет формировать соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud с наиболее развитой

удельной поверхностью. Установлено, что использование сульфата ванадила гидрата при гидротермальном и гидротермальном методах синтеза приводит к образованию частиц стержневой морфологии и обусловлено, по-видимому, “сарринг агент” эффектом. Дополнительно применение сульфата ванадила гидрата позволяет целенаправленно регулировать содержание четырехвалентного ванадия в образцах. Предложенные методы получения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются простыми, низкочастотными и обеспечивают получение конечного продукта с различными текстурными характеристиками. Изучение температурной зависимости электропроводности $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показало, что в низкотемпературной области энергия активации проводимости соединений практически одинакова и не зависит от содержания V^{4+} . В высокотемпературной области (318–423 К) наименьшей энергией активации (0.3 эВ) обладает $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -AC, синтезированный гидротермальным методом и характеризующийся повышенным содержанием четырехвалентного ванадия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Livage J.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. № 2. P. 935.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00336-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00336-0)
2. *Clites M., Hart J.L., Taheri M.L. et al.* // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 3. P. 562.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01278>
3. *El-Desoky M.M., Al-Assiri M.S., Bahgat A.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. P. 992.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.04.003>
4. *Grigorieva A., Badalyan S., Goodilin E. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 210. № 33. P. 5247.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201000372>
5. *Захарова Г.С., Денисова Т.А., Волков В.Л. и др.* // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1444.

6. Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренка В.М. Ксерогели простых и сложных поливанадатов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001.
7. Feng J., Xiong Z., Zhao L. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 396. P. 230.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.021>
8. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 838.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2108026116>
9. Yao T., Oka Y. // Solid State Ionics. 1997. V. 96. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00623-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00623-6)
10. Yao T., Oka Y., Yamamoto N. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. № 3. P. 331.
<https://doi.org/10.1039/JM9920200331>
11. Shivastava O.P., Komarneni S.K., Malla P. // Mater. Res. Bull. 1991. V. 26. P. 357.
12. Liu Y.-J., Cowen J.A., Kaplan T.A. et al. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1616.
<https://doi.org/10.1021/cm00057a007>
13. Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 10. С. 2427.
14. Tian B., Tang W., Su C. et al. // Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 1. P. 642.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b15407>
15. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Moscow: Mir, 1991.
16. Волков В.Л., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1580.
17. Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Переляева Л.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1811.
18. Livage J. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. № 2. P. 999.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2)
19. Butler A., Clague M.J., Meister G.E. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 3. P. 625.
20. Najdoski M., Koleva V., Samet A. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9636. <https://doi.org/10.1021/jp4127122>
21. Durupthy O., Steunou N., Coradin T. et al. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 1090.
<https://doi.org/10.1039/b414893b>
22. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 880.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20070156>
23. Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 34. P. 10157.
<https://doi.org/10.1021/ja026143y>
24. Patterson A.L. // Phys. Rev. 1939. V. 56. № 10. P. 978.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
25. Chandrasekaran P., Viruthagiri G., Srinivasan N. // J. Alloys Compd. 2012. V. 540. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.032>
26. Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Randorn C. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 2111.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.116>
27. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
28. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Л.: Наука, 1986. Ч. 2.
29. Charbi N., Sanchez C., Livage J. et al. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 10. P. 2758.
<https://doi.org/10.1021/ic00137a043>
30. Bahgat H.A., Mady A.S., Abdel Moghny A.S. et al. // J. Mater. Sci. 2011. V. 27. № 10. P. 865.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60157-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60157-6)
31. Bahgat A.A., Ibrahim E.A., El-Desoky M.M. // Thin Solid Films. 2005. V. 489. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.001>
32. El-Desoky M.M., Al-Assiri M.S., Bahgat A.A. // J. Alloys Compd. 2014. V. 590. P. 572.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.168>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.82+546.05

ПОЛУЧЕНИЕ ШПИНЕЛИ MgAl_2O_4 , АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ МАРГАНЦА, МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. О. Б. Томилин^а, Е. Е. Мурюмин^а, *, М. В. Фадин^а

^аНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: mur_ee@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 07.11.2022 г.

Осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ с использованием теплового эффекта реакции взаимодействия алюминия с перхлоратом натрия. С помощью энергодисперсионного анализа установлен качественный и количественный состав люминофора. Для определения степени окисления ионов марганца исследованы спектры ЭПР образцов люминофора. Фазовый состав продуктов синтеза установлен методом рентгенофазового анализа, люминесцентные свойства охарактеризованы спектрами возбуждения и излучения. Изучено влияние содержания марганца, а также соотношения $\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте на люминесцентные характеристики синтезированного продукта.

Ключевые слова: люминофор, светодиоды, тепловой эффект

DOI: 10.31857/S0044457X22601742, **EDN:** JEDFZC

ВВЕДЕНИЕ

Современные высококачественные белые светодиоды по сравнению с традиционными источниками света характеризуются компактностью, высокой светоотдачей, экологичностью и длительным сроком службы [1]. Для генерации белого света в основном используют три подхода [2]: смешение излучения от синего, красного и зеленого светодиодов; комбинацию излучения синего светодиода и люминофора желтого свечения; комбинацию излучения синего или ультрафиолетового светодиода и люминофоров синего, красного и зеленого свечения.

Люминесценцию в зеленой области спектра могут вызывать ионы Mn^{2+} в различных матрицах, а именно: $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, Ce^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 525$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 448$ нм) [3], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 517$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 147$ нм) [4], $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 518$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм) [5], $\text{SrAl}_2\text{O}_9 : \text{Mn}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 515$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 453$ нм) [6], $\text{Mg}_2\text{SnO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 499$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм) [7], $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 508$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм) [8].

Хорошо известной матрицей для разработки люминофоров является алюминат магния (MgAl_2O_4), который относится к структурной группе шпинелей [9–12]. Шпинель MgAl_2O_4 име-

ет кубическую структуру с пр. гр. $Fd3m$ [13]. Анионы кислорода в данной структуре плотно упакованы в слоях и создают тетраэдрические и октаэдрические полости. Ионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а ионы Al^{3+} — октаэдрические. Выступающие в качестве активатора ионы Mn^{2+} замещают ионы Mg^{2+} , в результате чего в спектрах излучения образующегося люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ наблюдается зеленая люминесценция при длине волны ~520 нм [14, 15]. Хорошо известно, что замена ионов Al^{3+} в октаэдрических позициях на ионы Mn^{4+} позволяет получить люминофор $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{4+}$, излучающий в красной области спектра при длине волны ~651 нм [16, 17]. Как показано в работах [18–20], изменяя условия синтеза, можно получать люминофоры как красного, так и зеленого свечения.

В настоящее время наиболее распространенным методом получения люминофоров на основе алюмината магния, в частности $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, является твердофазное спекание [21, 22], которое характеризуется энергозатратностью и длительностью синтеза. Золь-гель методом [23, 24] получают наноразмерные частицы люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$. Полученный золь-гель методом люминофор имеет лучшие светотехнические характеристики по сравнению с люминофором, по-

лученным твердофазным спеканием, однако данный метод сложен в экспериментальном исполнении.

Альтернативным методом, лишенным в определенной степени указанных выше недостатков, может быть самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [25]. Ранее этим методом были получены люминофоры $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ [26], $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ [27, 28], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ [29], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ [30–32], $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ [32], $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ [33]. В большинстве случаев СВС люминофоров осуществляется в реакторе при повышенном давлении и в присутствии инертного газа. В работе [34] сообщалось о возможности использования метода СВС для получения керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевого шпинели и дибората титана.

Цель настоящей работы — показать возможность получения люминофора зеленого свечения $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ методом СВС на воздухе при атмосферном давлении и исследовать люминесцентные свойства полученного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$. В качестве компонентов шихты для получения методом СВС алюмината магния, активированного ионами марганца, использовали соединения MgO , Al_2O_3 , MnO , Al , NaClO_4 марки “х. ч.”. Исходные реагенты просеивали через сито и собирали фракцию <50 мкм. Затем компоненты шихты в стехиометрическом соотношении смешивали в шаровой мельнице (2 ч) в корундовом барабане объемом 200 мм с использованием корундовых шаров диаметром 8 мм. Полученную шихту прессовали в цилиндрические заготовки диаметром 20 мм и массой 15 г до относительной плотности 0.5–0.55. Процесс СВС инициировали волной горения вспомогательного состава, состоящего из смеси пероксида бария и алюминия. После окончания горения продукт реакции охлаждали и измельчали. Измельченный продукт просеивали через сито и собирали фракцию <36 мкм. Полученный продукт исследовали без дополнительной обработки.

Образование алюмината магния MgAl_2O_4 при взаимодействии оксидов алюминия и магния:



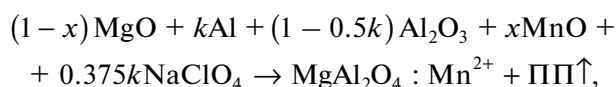
начинается при температурах >1300°C. Полное превращение исходных реагентов в продукт реакции происходит при температурах >1500°C [35, 36]. Таким образом, процесс образования фазы MgAl_2O_4 протекает при достаточно высоких температурах. Необходимым условием осуществле-

ния процесса получения магниевого шпинели методом СВС является протекание химической реакции с высоким тепловым эффектом.

Для проведения процесса СВС в работе использовали тепловой эффект экзотермической реакции взаимодействия алюминия с перхлоратом натрия (2), для которой энтальпия реакции при стандартных условиях составляет –6789 кДж/моль (энтальпию реакции (2) рассчитывали по закону Гесса с учетом $\Delta_f H_{298}^0$ индивидуальных веществ, взятых из [37]).



Получение конечного продукта можно описать схемой:



где ПП — побочные продукты (NaCl , O_2).

Содержание активатора в люминофоре может оказывать существенное влияние на его светотехнические характеристики. В связи с этим для установления оптимального количества марганца в люминофоре коэффициент x в схеме, отвечающий за содержание Mn в исходной шихте, изменяли в интервале от 0.001 до 0.12 моль.

Путем изменения стехиометрического соотношения $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходной шихте можно изменять температуру горения и регулировать процесс образования алюмината магния. Значение коэффициента k варьировали от 0.7 до 1.1 моль с шагом 0.05 моль. Фотографии полученных продуктов горения представлены на рис. 1. При более низких значениях k инициировать процесс СВС было затруднительно, в этом случае наблюдалось неполное сгорание шихты и образовывался темный продукт горения. При более высоких значениях k процесс горения протекал очень бурно и происходил разброс реакционной смеси.

Методика экспериментальных исследований. Температуру горения шихты измеряли вольфрам-рениевыми термопарами (ВР 5/20) диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар непрерывно регистрировали с помощью четырехканального измерителя температуры Термодат-17.

Фазовый состав продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical с двухкоординатным детектором PIXcel^{3D} (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, сканирование $\theta-2\theta$). Фазовый анализ проводили с использованием пакета обработки данных HighScorePlus и базы данных международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2 (ICDD — International Centre for Diffraction Data; PDF — powder diffraction file).

Исследование морфологии, рентгеновский микроанализ и элементное картирование образ-

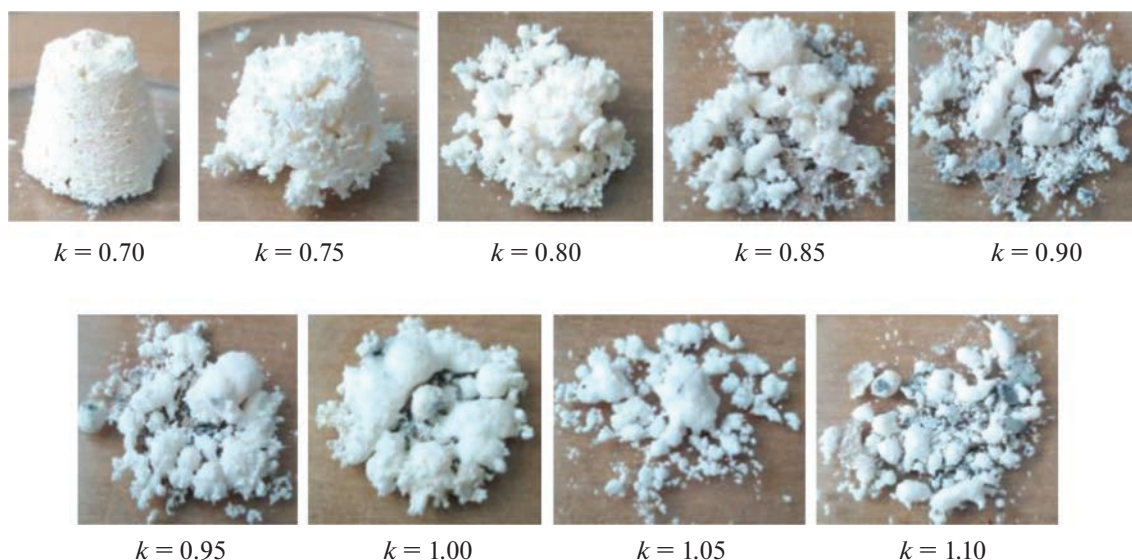


Рис. 1. Фотографии спеков образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при значении коэффициента k , изменяющемся от 0.7 до 1.1 моль.

цов проводили при помощи многофункционального растрового электронного микроскопа с интегрированной системой фокусированного ионного пучка Quanta 200i 3D FEI со встроенным энергодисперсионным кремниевым дрейфовым детектором Apollo X.

Спектры фотолюминесценции были получены с применением спектрофлуориметра RF-5301 PC (Shimadzu). В качестве источника возбуждения люминесценции использовали Хе-лампу мощностью 150 Вт.

Спектры ЭПР образцов регистрировали на ЭПР-спектрометре PS 100.X (Advanced analytical instruments) при комнатной температуре на частоте 9.3 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена рентгенограмма образца алюмината магния, активированного ионами марганца, полученного методом СВС при значении коэффициента $k = 0.8$ моль. Как видно из рисунка, положение дифракционных пиков образца $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ и их интенсивность полностью согласуются с рентгенограммой эталонного образца шпинели MgAl_2O_4 из базы данных PDF2. Это указывает на образование в результате процесса СВС однофазного продукта.

Была исследована морфология спеков образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при $k = 0.7, 0.8, 1.1$ моль и $x = 0.01$ моль. Для каждого образца с помощью вольфрам-рениевой термодпары измеряли максимальную температуру горения шихты, которая

достигала 1584, 1866 и 2481°C. Поскольку при получении $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ достигается температура, превышающая температуру кипения хлорида

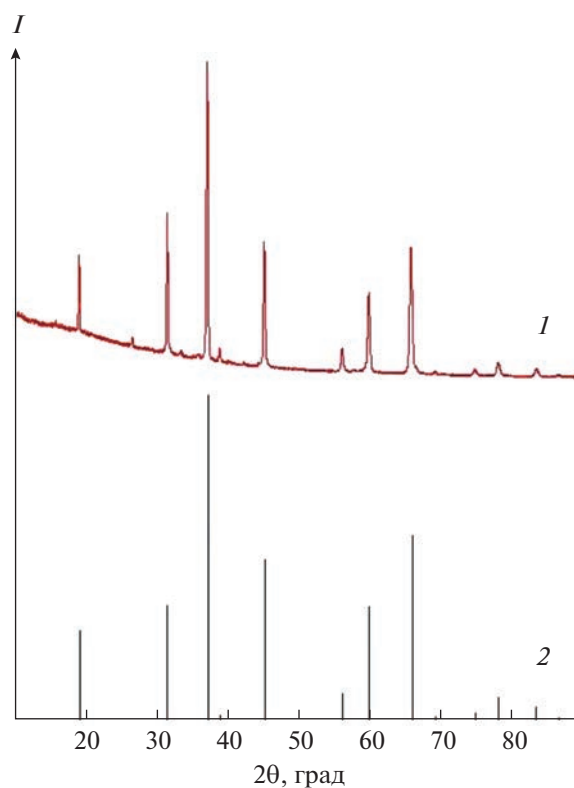


Рис. 2. Рентгенограмма (1) образца люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС при $k = 0.8$ моль, и штрих-диаграмма (2) эталонного образца MgAl_2O_4 из базы данных PDF-2.

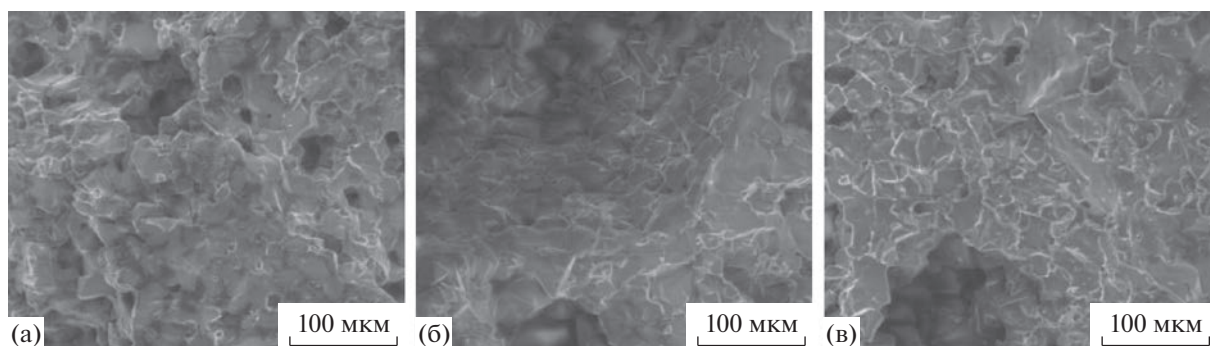


Рис. 3. Микрофотографии спеков образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при температурах горения шихты: а – 1584°C ($k = 0.7$ моль), б – 1866°C ($k = 0.8$ моль) и в – 2481°C ($k = 1.1$ моль).

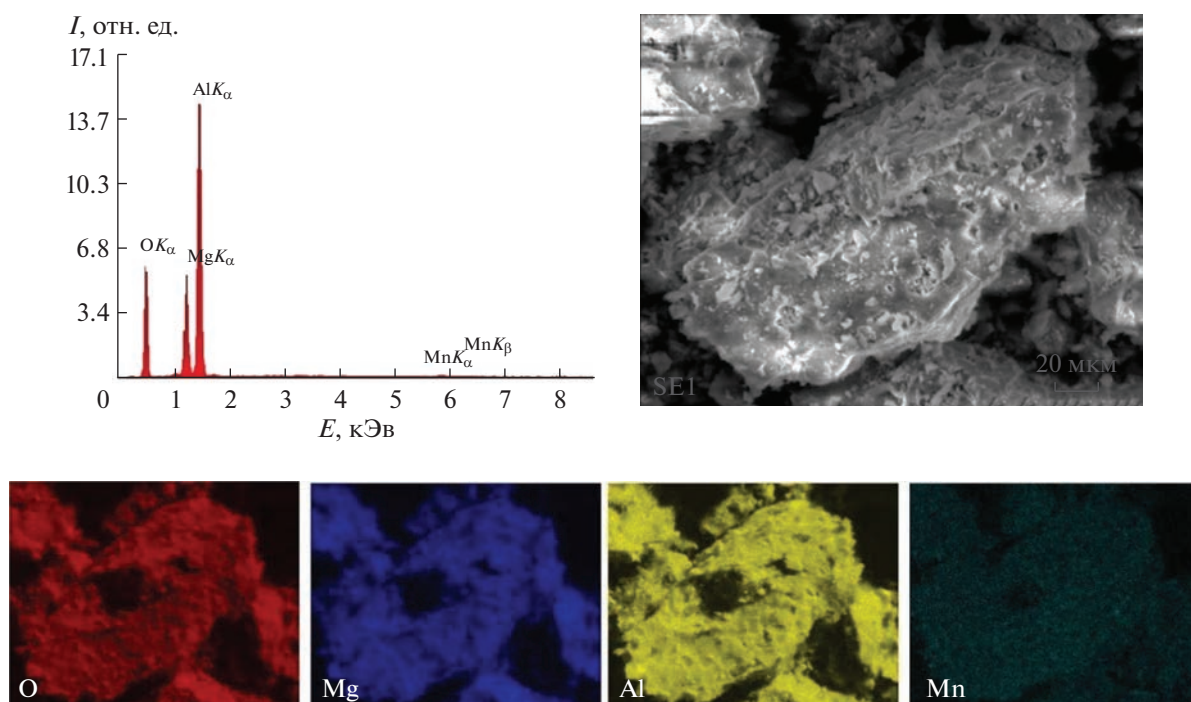


Рис. 4. Спектры EDS и элементное картирование образца люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС.

натрия ($t_{\text{кип}}(\text{NaCl}) = 1465^\circ\text{C}$), NaCl полностью испаряется, в итоге образуется однофазный продукт. На рис. 3 приведены микрофотографии спеков образцов люминофора, из которых видно, что при минимальной температуре синтеза спек состоит из небольших кристаллитов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов и их спеканию.

На рис. 4 представлены результаты энергодисперсионного анализа (EDS) и элементное картирование образца люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС при $k = 0.8$ моль и $x = 0.01$ моль. Из рисунка видно, что частицы люминофора имеют хорошую кристалличность, а входящие в состав образцов элементы Mg , Al , O и Mn

однородно распределены. Содержание элементов в образце приведено в табл. 1. Результаты получены усреднением измерений в 15 точках каждого образца. Согласно представленным данным, содержание марганца в люминофоре $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученном методом СВС, составляет 0.4 мас. %, что соответствует ~ 0.01 моль.

Для подтверждения степени окисления ионов марганца в люминофоре были сняты спектры ЭПР образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$. На рис. 5 представлены спектры ЭПР образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при $k = 0.8$ моль и $x = 0.001, 0.01$ и 0.12 моль. В спектрах нелегированного MgAl_2O_4 сигнал

ЭПР не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии в исходных материалах парамагнитных примесей. При введении ионов марганца в матрицу MgAl_2O_4 в спектре ЭПР наблюдаются типичные для иона Mn^{2+} шесть линий сверхтонкой структуры, которая обусловлена взаимодействием электронного спина ионов марганца с собственным ядерным спином $I = 5/2$. Таким образом, в состав люминофора марганец входит в виде ионов Mn^{2+} . В спектре ЭПР также наблюдается увеличение расстояния между линиями сверхтонкой структуры в высокополевой части спектра по сравнению с низкополевой. Как отмечают авторы работ [38–40], это может быть связано с тем, что часть ионов марганца находится в виде изолированных ионов, а часть — в виде кластерных образований. Из рис. 5 видно, что с увеличением содержания марганца в матрице MgAl_2O_4 сверхтонкая структура спектра ЭПР исчезает и спектр представляет собой широкую линию. Это происходит за счет увеличения взаимодействия между ионами марганца, что в итоге приводит к концентрационному тушению люминесценции.

На рис. 6 представлены спектры излучения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, с различным соотношением $\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в исходной шихте и оптимальным содержанием марганца 0.01 моль. Спектры излучения получены при длине волны возбуждения 450 нм. Максимум излучения наблюдается в зеленой области спектра с длиной волны 520 нм и является результатом запрещенного по спине электронного перехода ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в ионах Mn^{2+} [41]. Как видно из рисунка, при увеличении содержания в шихте Al сначала наблюдается увеличение относительной интенсивности излучения, а затем ее спад. Максимальная интенсивность излучения соответствует стехиометрическому соотношению $\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.8 : 0.6$. Измеренная при этом соотношении максимальная температура горения достигает 2066°C и, возможно, способствует формированию более совершенной кристаллической структуры люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$.

Спектры возбуждения (при $\lambda_{\text{эм}} = 520$ нм) образцов, полученных при различном содержании Al (k) в исходной шихте, типичные для иона Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении, показаны на рис. 7. Спектры возбуждения содержат четыре пика при 360, 386, 427 и 450 нм, соответствующих переходам марганца из основного состояния ${}^6\text{A}_1$ на уровни энергии ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}$ и ${}^4\text{T}_2$ соответственно [21].

Спектры излучения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания марганца в исходной шихте представлены на рис. 8. Увеличение содержания марганца в шихте приводит к увеличению интенсив-

Таблица 1. Содержание элементов (мас. %), по данным EDS-анализа, в образце люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС

O	Al	Mg	Mn
45.1	40.6	13.9	0.4

ности излучения люминофора, так как растет количество центров свечения. Максимальное ее значение достигается при содержании марганца

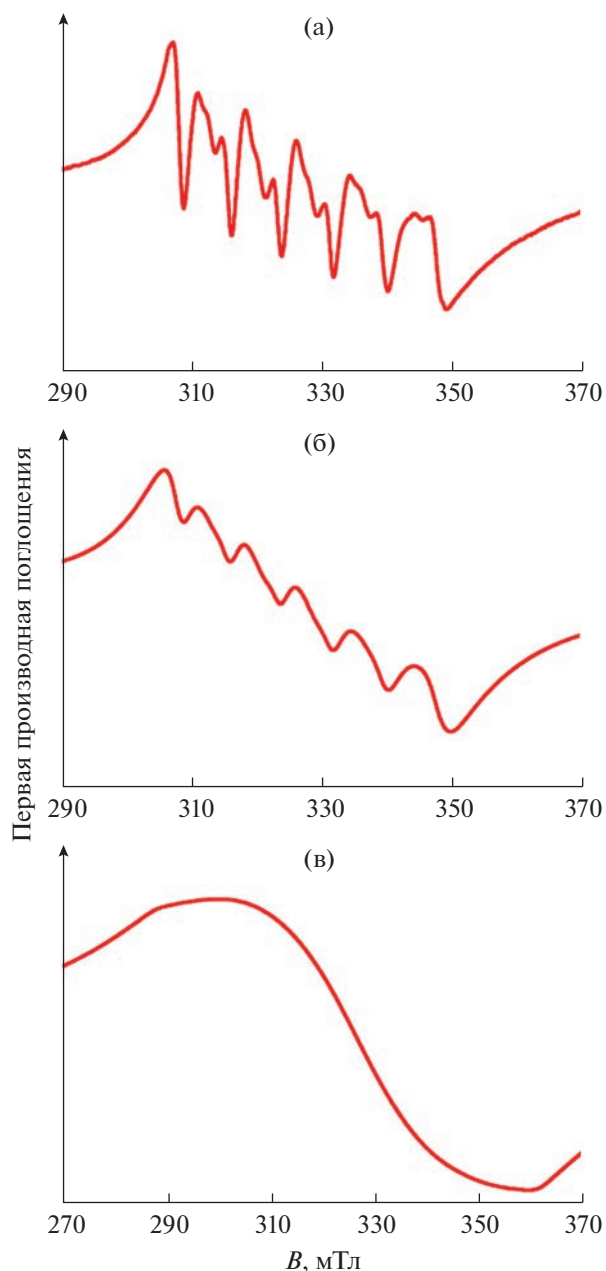


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при $k = 0.8$ моль и $x = 0.001$ (а), 0.01 (б) и 0.12 моль (в).

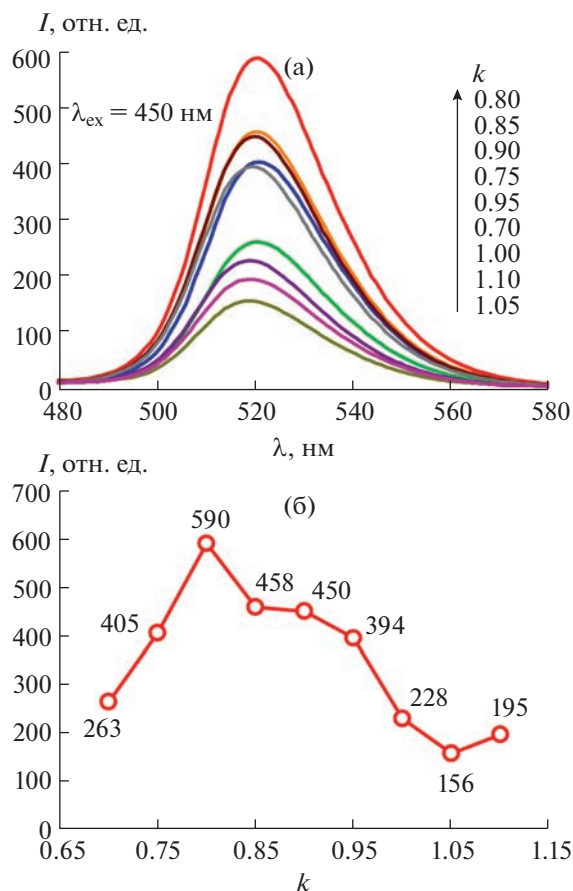


Рис. 6. Спектры излучения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания Al (k) в исходной шихте (а) и зависимости интенсивности пика излучения при 520 нм от содержания Al (k) в исходной шихте (б).

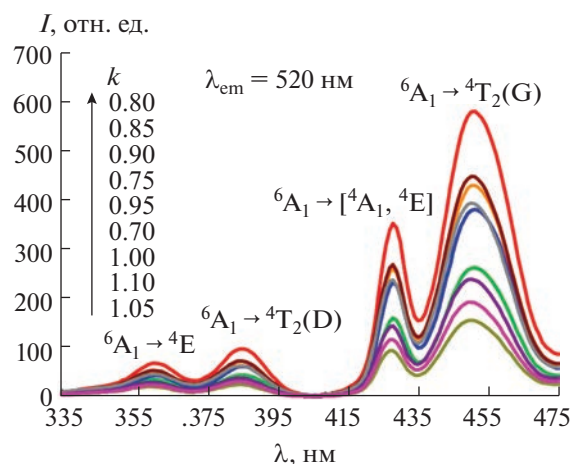


Рис. 7. Спектры возбуждения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания Al (k) в исходной шихте.

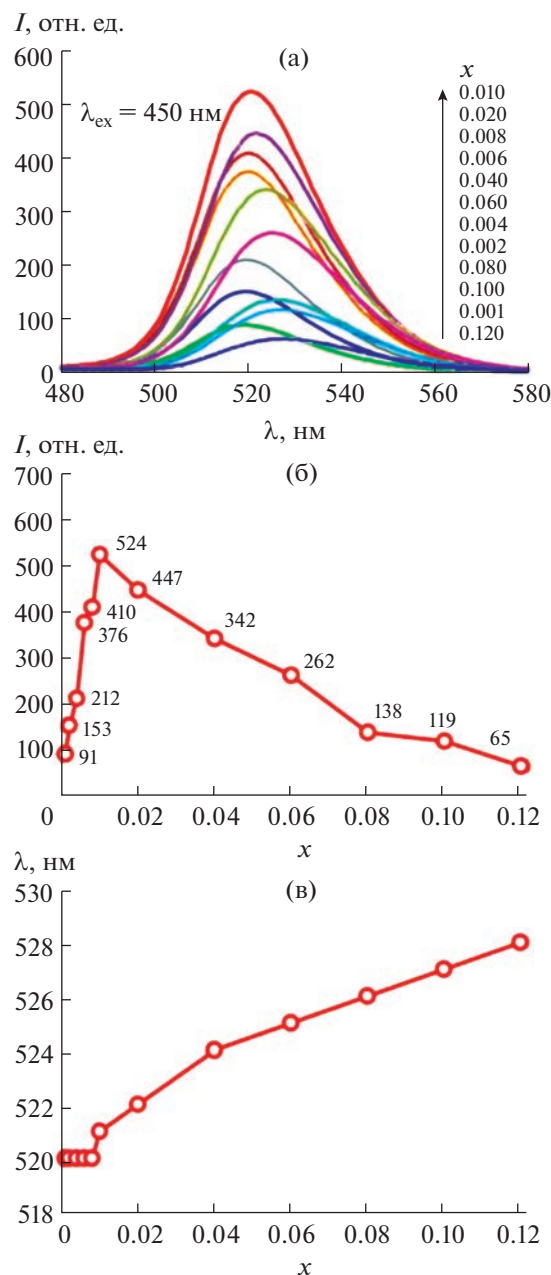


Рис. 8. Спектры излучения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания Mn (x) в исходной шихте (а) и зависимости интенсивности пика (б) и длины волны (в) излучения от содержания Mn (x) в исходной шихте.

0.01 моль. Дальнейшее увеличение содержания марганца выше указанного количества приводит к быстрому уменьшению интенсивности излучения за счет концентрационного тушения люминесценции. Из рис. 8в видно, что с увеличением содержания марганца в шихте происходит смещение максимума пика излучения в длинноволновую область спектра ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 8 \text{ nm}$). Как утвер-

ждают авторы [14, 42], данное явление связано с образованием пар $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ в люминофоре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС получен люминофор $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} зеленого свечения. С помощью РФА установлено, что в результате синтеза образуется однофазный продукт. Методом EDS-анализа исследован качественный и количественный состав люминофора. Усредненное содержание марганца в образцах люминофора, полученных методом СВС, составляет 1 мас. %. Для подтверждения степени окисления ионов марганца в люминофоре были сняты спектры ЭПР. Показано, что в состав люминофора марганец входит в виде ионов Mn^{2+} . Установлено, что максимальная интенсивность излучения достигается при содержании марганца в люминофоре 0.01 моль и стехиометрическом соотношении $Al : Al_2O_3$ в шихте, равном 0.8 : 0.6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang M.H., Das D., Varde P.V., Pecht M. // *Microelectron. Reliab.* 2012. V. 52. № 5. P. 762. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.063>
2. Ye S., Xiao F., Pan Y.X. et al. // *Mater. Sci. Eng., R.* 2010. V. 71. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.07.001>
3. Wang X.J., Jia D.D., Yen W.M. // *J. Lumin.* 2003. V. 102–103. P. 34. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00541-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00541-0)
4. Jung K.Y., Lee H.W., Kang Y.C. et al. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 10. P. 2729. <https://doi.org/10.1021/cm050074f>
5. Ye S., Liu Z.S., Wang X.T. et al. // *J. Lumin.* 2009. V. 129. № 1. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.07.015>
6. Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kim D.-K. // *Physica B.* 2008. V. 403. № 1. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.092>
7. Lei B.F., Li B., Wang X.J., Li W. // *J. Lumin.* 2006. V. 118. № 2. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.08.010>
8. Chang F.Y., Pang L. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 9. P. 7191. <https://doi.org/10.1063/1.361435>
9. Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kim D.-K. // *J. Lumin.* 2009. V. 129. № 2. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.08.011>
10. Panigrahi K., Saha S., Sain S. et al. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 35. P. 12228. <https://doi.org/10.1039/c8dt02227e>
11. Zou H., Peng D.F., Chu Z.M. et al. // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 815. P. 662. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.815.662>
12. Beketov I.V., Medvedev A.I., Samatov O.M. et al. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. S472. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.070>
13. Ganesh I. // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. № 2. P. 63. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
14. Song E.H., Zhou Y.Y., Wei Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 8192. <https://doi.org/10.1039/c9tc02107h>
15. Sakuma T., Minowa S., Katsumata T. et al. // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.014>
16. Wang Z., Ji H., Xu J. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 24. P. 18374. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03005>
17. Ji H., Hou X., Molochev M. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 17. P. 5711. <https://doi.org/10.1039/d0dt00931h>
18. Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Курикова Н.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1027.
19. Khaidukov N., Pirri A., Brekhovskikh M. et al. // *Materials.* 2021. V. 14. № 2. P. 420. <https://doi.org/10.3390/ma14020420>
20. Zhong R., Zhang J., Wei H. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 508. № 4–6. P. 207. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.033>
21. Tomita A., Sato T., Tanaka K. et al. // *J. Lumin.* 2004. V. 109. № 1. P. 19. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00237-0)
22. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 13. P. 21351. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
23. Mali A.V., Wandre T.M., Sanadi K.R. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2015. V. 27. P. 613. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3796-3>
24. Wang S., Gao H., Yu H. et al. // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2020. V. 79. № 4. P. 221. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2020.1817789>
25. Merzhanov A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Synthesis of Refractory Inorganic Compounds, USSR Inventor's Certificate 255 221, 1967; Byull. Izobr., 1971, no. 10; Fr. Pat. 2 088 668, 1972; US Pat. 3726643, 1973; UK Pat. 1 321 084; Jpn. Pat. 1 098 839, 1982.
26. Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е., Фадин М.В., Щупакин С.Ю. // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 457.
27. Chung S.-L., Huang S.-C. // *Materials.* 2014. V. 7. № 12. P. 7828. <https://doi.org/10.3390/ma7127828>
28. Chung S.-L., Huang S.-C. // *Materials.* 2016. V. 9. № 3. P. 178. <https://doi.org/10.3390/ma9030178>
29. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I. et al. // *J. Lumin.* 2010. V. 130. № 4. P. 678. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.017>
30. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Youn J.W. // *J. Lumin.* 2010. V. 131. № 10. P. 2174. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.029>
31. Ohyama J., Zhu C., Saito G. et al. // *J. Rare Earths.* 2018. V. 36. № 3. P. 248. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.014>

32. *Nersisyan H.H., Won H.I., Won C.W. et al.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 198. P. 449.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.085>
33. *Sathaporn T., Niyomwas S.* // Energy Procedia. 2011. V. 9. P. 410.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.045>
34. *Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002.
35. *Ganesh I., Bhattacharjee S., Saha B.P. et al.* // Ceram. Int. 2002. V. 28. № 3. P. 245.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00086-4)
36. *Zhang S., Jayaseelan D.D., Bhattacharya G., Lee W.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 5. P. 1724.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00932.x>
37. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.
38. *Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1223.
39. *Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Моисеева Л.М. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 756.
40. *Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Батыгов С.Х. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1248.
41. *Adachi S.* // J. Lumin. 2022. V. 246. P. 118814.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118814>
42. *Vink A.P., de Bruin M.A., Roke S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 7. P. E313.
<https://doi.org/10.1149/1.1375169>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ОРТОФOSFATОВ ЦЕРИЯ(IV)-АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ И $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$

© 2023 г. И. В. Тронева^{а, б}, Е. Д. Шейченко^{а, б}, Л. С. Разворотнева^{а, б}, Э. А. Труфанова^{а, б},
П. В. Минакова^{а, б}, Т. О. Козлова^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^{а, б, *}

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

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

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

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Проанализирована возможность получения кристаллических двойных ортофосфатов церия(IV) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ в условиях гидротермального синтеза с одновременной микроволновой обработкой. Показано, что указанные ортофосфаты в однофазном состоянии могут быть получены в диапазоне температур 130–190°C при продолжительности синтеза ≥ 5 мин, при этом фазовый состав продуктов синтеза определяется молярным соотношением аммиака и ортофосфорной кислоты в реакционной смеси. Кратковременный (5 мин) низкотемпературный (130°C) гидротермальный синтез в условиях микроволнового воздействия приводит к получению $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ с размером частиц ~ 70 и ~ 200 нм соответственно. При более высоких температуре и продолжительности обработки (190°C и 24 ч) размер частиц указанных фаз увеличивается до ~ 200 и ~ 500 нм соответственно. Впервые определено значение оптической ширины запрещенной зоны для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, составившее 2.8–3.1 эВ для непрямого и прямого переходов соответственно.

Ключевые слова: фосфаты, РЗЭ, церий, гидротермальная обработка

DOI: 10.31857/S0044457X22601869, **EDN:** JEWBVV

ВВЕДЕНИЕ

Известные на сегодняшний день кристаллические ортофосфаты четырехвалентного церия, за исключением $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ [1, 2], характеризуются трехмерным структурным каркасом, в каналах которого могут находиться молекулы воды или положительно заряженные ионы [3]. Особенности кристаллической структуры ортофосфатов церия(IV) позволяют рассматривать их в качестве ионообменных материалов и сорбентов [4–6], при этом близость химических свойств церия(IV), тория(IV) и урана(IV), а также образование термодинамически стабильного монацита в результате отжига ортофосфатов церия(IV) делают данные соединения перспективными для иммобилизации радиоактивных элементов [7]. Оптические характеристики ортофосфатов церия(IV), в частности высокое поглощение в УФ-видимом диапазоне и биосовместимость, позволяют рассматривать их в качестве перспективных компонентов солнцезащитной косметики [8–11].

В качестве основного метода синтеза кристаллических ортофосфатов церия(IV) используют

гидротермальную обработку [12–14]. Этот синтетический подход является достаточно времязатратным: продолжительность гидротермального синтеза ортофосфатов церия(IV), по имеющимся данным [15–17], составляет от нескольких часов до нескольких суток. В то же время для промышленного применения важным критерием является высокая скорость синтеза неорганических материалов. Эффективной альтернативой гидротермальной обработке является гидротермально-микроволновой метод, обеспечивающий быстрый и равномерный нагрев реакционных смесей, за счет чего достигается меньшая продолжительность синтеза [18–20].

Ранее нами был предложен способ селективного получения ортофосфатов церия(IV)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ [13], включающий в себя гидротермальную обработку церийфосфатных растворов в смеси с водным раствором аммиака при 180°C в течение суток. Основной задачей настоящей работы стал анализ возможности получения ортофосфатов церия(IV)-аммония гидротермально-микроволновым мето-

дом с целью существенного сокращения температуры и продолжительности синтеза данного класса материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), H_3PO_4 (85%-ный водный раствор, ч. д. а.), водный раствор аммиака (~25%, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

Синтез ортофосфатов церия(IV)-аммония проводили в соответствии с ранее опубликованной методикой [13]. На первом этапе осаждением из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака получали диоксид церия. Далее навеску CeO_2 (0.1 г) растворяли в 5 мл ортофосфорной кислоты при 90°C и постоянном перемешивании. К полученному раствору добавляли 35 мл 0.5 или 3 М водного раствора аммиака и наблюдали образование гелеобразного осадка. Гидротермальную (ГТ) и гидротермально-микроволновую (ГТМВ) обработку реакционных смесей проводили в тefлоновых автоклавах объемом 100 мл (степень заполнения 40%) при температурах 190 и 130°C в течение 24 ч, 30 и 5 мин. Длительную (24 ч) гидротермальную обработку осуществляли, помещая автоклавы в сушильный шкаф Binder, предварительно разогретый до заданной температуры. Кратковременную (5 или 30 мин) обработку проводили с использованием гидротермально-микроволновой системы Milestone Ethos UP. После обработки полученные осадки очищали многократной промывкой водой с промежуточным центрифугированием до достижения проводимости маточного раствора 0.1–0.2 мСм и высушивали на воздухе при 50°C.

Данные порошковой рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения в диапазоне углов 2θ 5°–80° с шагом 0.02° 2θ и временем накопления сигнала не менее 0.2 с на точку. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в ходе полнопрофильного анализа дифрактограмм осуществляли с помощью программного обеспечения TOPAS 4.2.

Морфологию и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного детектором Oxford Instruments X-MAX, и растрового электронного микроскопа Tescan Amber, оснащенного детектором Oxford Instruments Ultim Max 100, в диапазоне ускоряющих напряжений 1–20 кВ.

Инфракрасные спектры пропускания образцов регистрировали на спектрометре Инфралюм ФТ08 в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} .

Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 в интервале длин волн от 200 до 800 нм с использованием галоген-дейтериевой лампы Ocean Optics DH-2000 и интегрирующей сферы Ocean Optics ISP-50-8-R в режиме диффузного отражения. Накопление спектров осуществляли с выдержкой 20 с и усреднением по пяти спектрам.

Для физико-химического анализа полученных материалов использовали оборудование ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, дифрактограмма продукта гидротермальной обработки (24 ч, 190°C) реакционной смеси, полученной смешением церийфосфатного раствора с 3 М раствором NH_4OH , характеризуется набором рефлексов, соответствующих однофазному $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а) [16]. Дифрактограмма продукта, полученного в аналогичных условиях с использованием 0.5 М водного раствора аммиака, соответствует однофазному $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 1б) [13]. Уточненные в результате полнопрофильного анализа полученных дифрактограмм параметры элементарных ячеек составили: $a = 17.5057(82)$, $b = 6.7856(27)$, $c = 8.0141(36)$ Å, $\beta = 102.669(21)^\circ$ для фазы $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $a = 6.8849(39)$, $b = 6.8916(42)$, $c = 17.7050(56)$ Å для фазы $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированных при 130°C в течение 5 мин, что удовлетворительно согласуется с данными работ [13] и [16] соответственно. Обе фазы характеризуются трехмерными каркасными структурами, в тоннелях которых находятся катионы аммония. Формирование однофазных ортофосфатов церия(IV)-аммония различного состава при использовании реакционных смесей с различным мольным соотношением ортофосфорной кислоты и аммиака соответствует ранее опубликованным сведениям [13] и схоже с экспериментальными данными, полученными при анализе продуктов гидротермального синтеза ортофосфатов тория [21]. Механизм формирования различных церийфосфатных фаз в близких условиях достоверно не установлен, однако можно предположить, что состав твердофазных продуктов определяется составом комплексов церия(IV) с фосфатными лигандами, образующихся при смешении церийфосфатных растворов и аммиака.

Снижение температуры синтеза до 130°C и продолжительности ГТМВ-обработки до 5 мин приводит к формированию твердофазных продуктов с тем же фазовым составом, что и при использовании обычного гидротермального синтеза (рис. 1). Оценка размеров ОКР показала, что уменьшение температуры и продолжительности

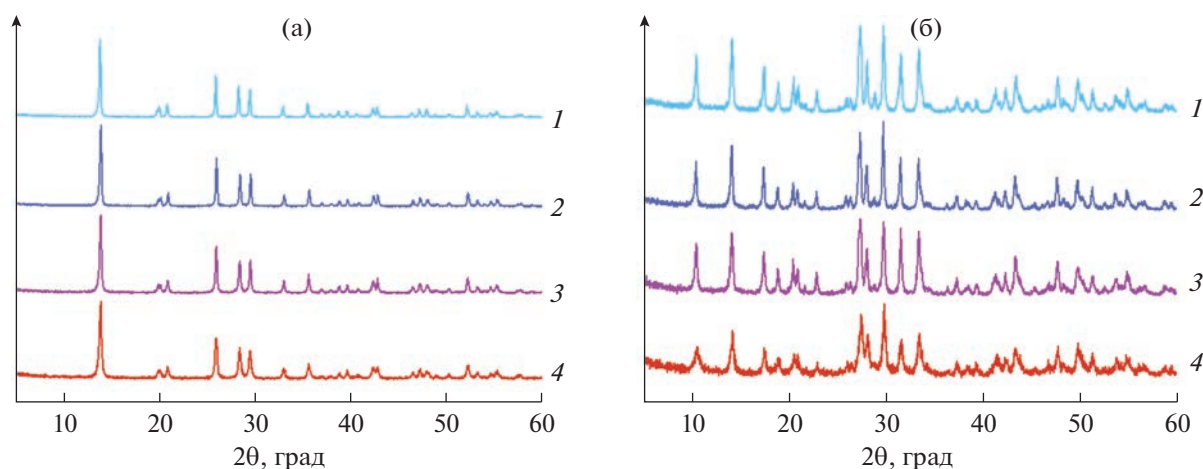


Рис. 1. Дифрактограммы однофазных продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 3 М (а) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4); 0.5 М (б) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4).

синтеза ведет к уменьшению размера кристаллитов (табл. 1).

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) подтверждают результаты рентгенофазового анализа и согласуются с литературными данными для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ [13], указывая на то, что изменение температуры и продолжительности гидротермальной обработки не влияет на состав получаемых соединений. В ИК-спектрах $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют полосы поглощения с максимумами при 2800–3300 и 1430 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям иона NH_4^+ соответственно [22–25]. Полосы поглощения в области 1100–900 и 650–500 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона [26, 27]. ИК-спектр $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит полосы поглоще-

ния молекул воды с максимумами при 3550–3660 и 1600 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям О–Н и деформационным колебаниям Н–О–Н соответственно [28]. При этом широкие слабые полосы поглощения в этих же областях ИК-спектра $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, по всей видимости, относятся к колебаниям молекул сорбированной воды.

Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа всех полученных образцов дополнительно подтверждают приписанный им химический состав – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$. Так, соотношение Се : Р в продуктах ГТ- и ГТМВ-обработки реакционных смесей, полученных смешением церийфосфатного раствора с 3 и 0.5 М растворами NH_4OH , составляет 1 : 2 и 1 : 1.5 соответственно.

Полученные данные указывают на то, что использование микроволнового нагрева при реали-

Таблица 1. Размер областей когерентного рассеяния для продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей в смеси с водными растворами аммиака

Вид обработки	Концентрация раствора аммиака, М	Температура, °С	Продолжительность	Фазовый состав	Размеры ОКР, нм
ГТ	3	190	24 ч	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	>100
ГТМВ	3	190	30 мин		100
ГТМВ	3	190	5 мин		70
ГТМВ	3	130	5 мин		50
ГТ	0.5	190	24 ч	$\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$	80
ГТМВ	0.5	190	30 мин		70
ГТМВ	0.5	190	5 мин		55
ГТМВ	0.5	130	5 мин		30

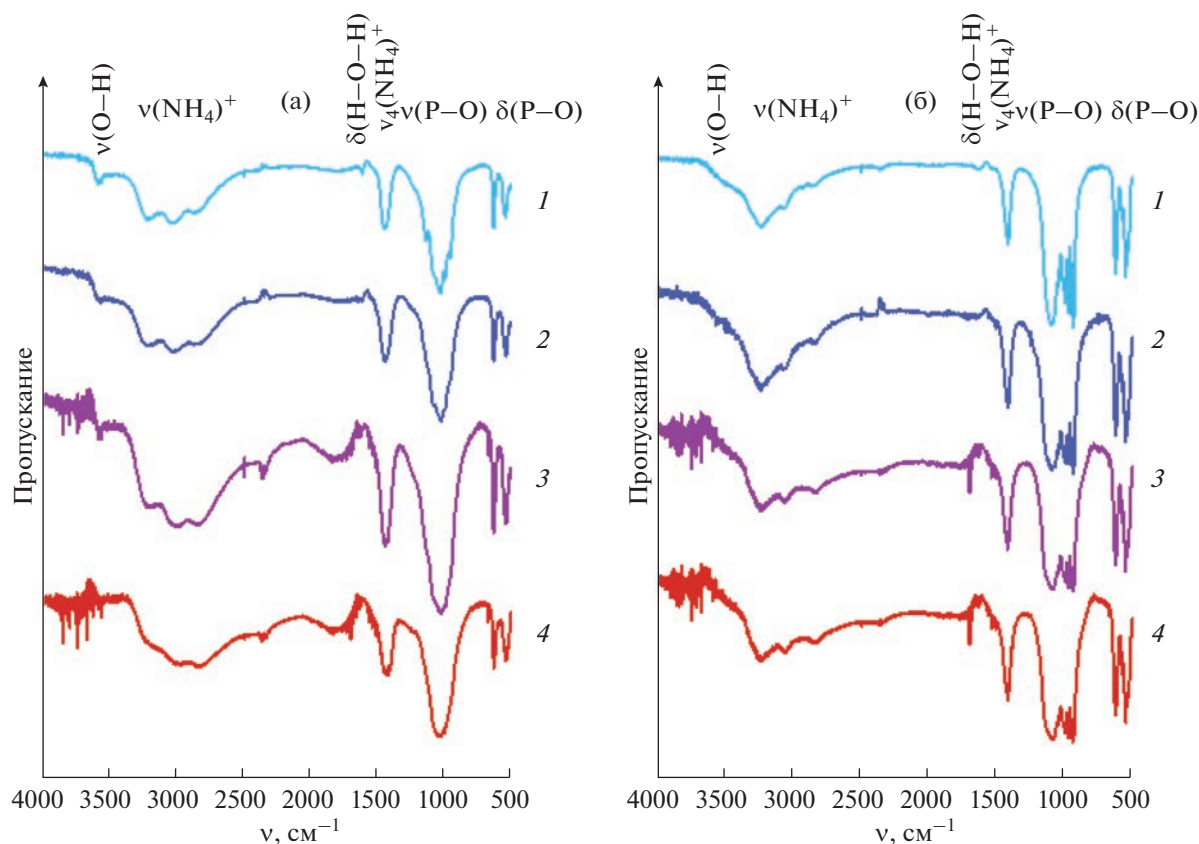


Рис. 2. ИК-спектры продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 3 М (а) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4); 0.5 М (б) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4).

зации гидротермального синтеза ортофосфатов церия(IV)-аммония позволяет получить твердофазные продукты за время ~5 мин, недостижимое при традиционной гидротермальной обработке. Как правило, высокие скорости фазообразования, наблюдаемые при гидротермально-микроволновом синтезе, связывают с быстрым и равномерным нагревом растворов и суспензий, что позволяет создать условия для формирования большого числа зародышей малорастворимых соединений [19, 29]. При этом зачастую в условиях ГТМВ-обработки размер частиц формирующихся фаз оказывается значительно меньше, чем при ГТ-синтезе в схожих условиях [30]. Гидротермально-микроволновой синтез показал свою эффективность при получении нанокристаллических оксидов, гидроксидов и халькогенидов металлов [19, 29], а также при синтезе ряда ортофосфатов, в первую очередь кристаллических и аморфных ортофосфатов кальция [31, 32], ортофосфатов алюминия [33], циркония [34] и церия [10].

Данные растровой электронной микроскопии подтверждают выявленную на основании результатов рентгенофазового анализа тенденцию к уменьшению размеров частиц с уменьшением

температуры и продолжительности гидротермального синтеза. Как было указано выше, это связано с тем, что температура и продолжительность гидротермальной, равно как и гидротермально-микроволновой обработки, определяют особенности протекания процессов зародышеобразования и роста частиц. Более высокая скорость нагрева (20–30 град/мин), характерная для ГТМВ-обработки, способствует тому, что преобладают процессы зародышеобразования, а использование длительной обработки позволяет получать более крупные и сформированные частицы. Из рис. 3 видно, что фаза $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена частицами, имеющими форму усеченных октаэдров, размер которых уменьшается от ~200 до ~70 нм с уменьшением температуры до 130°C и продолжительности синтеза до 5 мин. Фаза $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, полученная при 190°C в течение 24 ч, представлена агрегатами, содержащими взаимно ориентированные вытянутые частицы размером ~500 нм, в то время как в продукте гидротермально-микроволновой обработки при 130°C присутствуют индивидуальные частицы длиной ~200 нм.

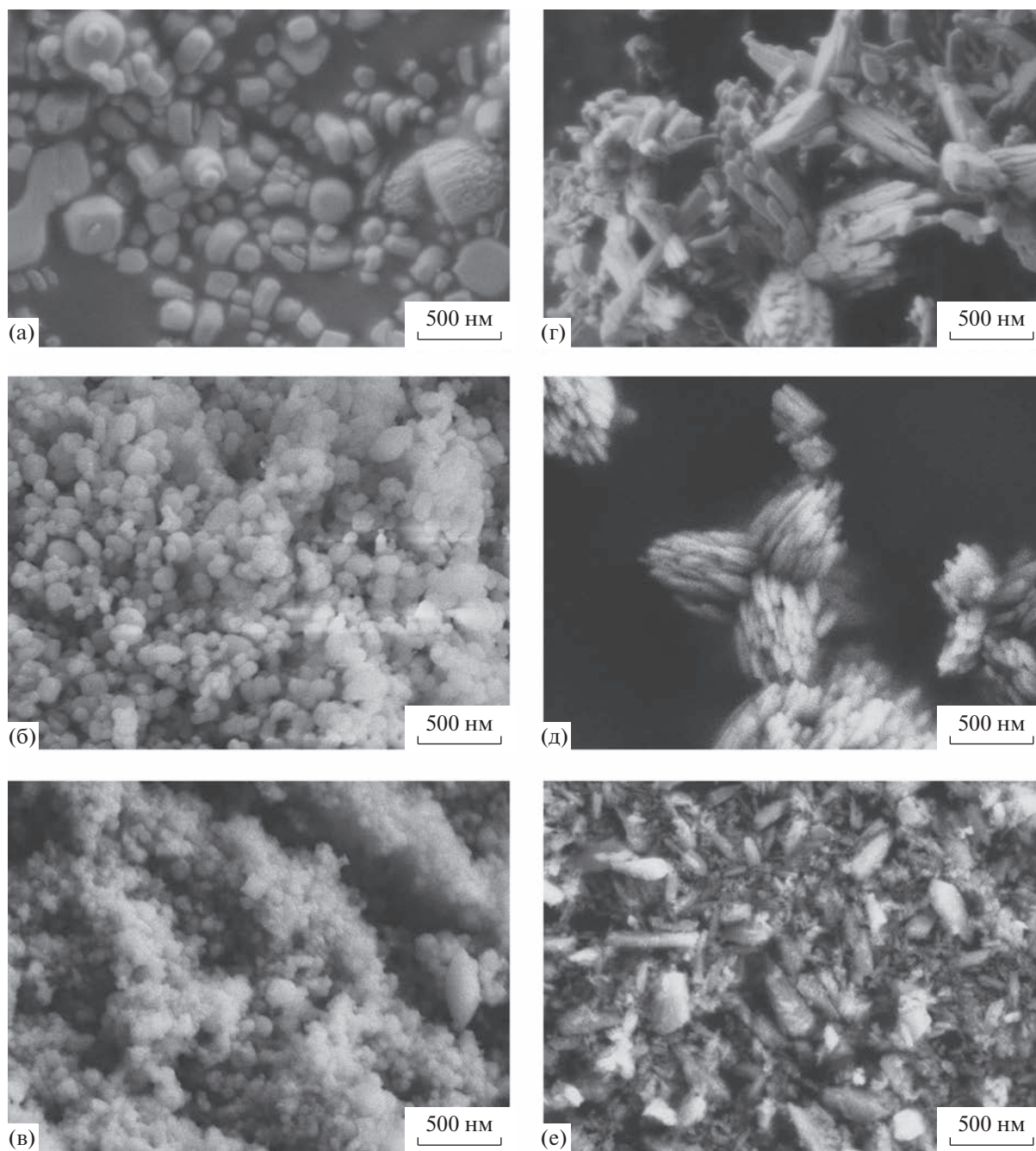


Рис. 3. РЭМ-фотографии продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 3 М при 190°C, 24 ч (а), 190°C, 5 мин (б), 130°C, 5 мин (в); 0.5 М при 190°C, 24 ч (г), 190°C, 5 мин (д), 130°C, 5 мин (е).

На рис. 4 представлены спектры поглощения в УФ-видимой области ортофосфатов церия(IV)-аммония $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой. Максимумы поглощения этих соединений находятся при ~ 375 нм, что соответствует поглощению в УФ-А-диапазоне. Видно, что спектры поглощения каждой из

фаз практически идентичны, из этого можно сделать вывод о незначительном влиянии параметров синтеза и микроструктуры образцов на их УФ-защитные свойства. При этом в длинноволновой области поглощение $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ выше по сравнению с поглощением $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что обеспечивает наибольший фактор защиты от УФ-А-излучения.

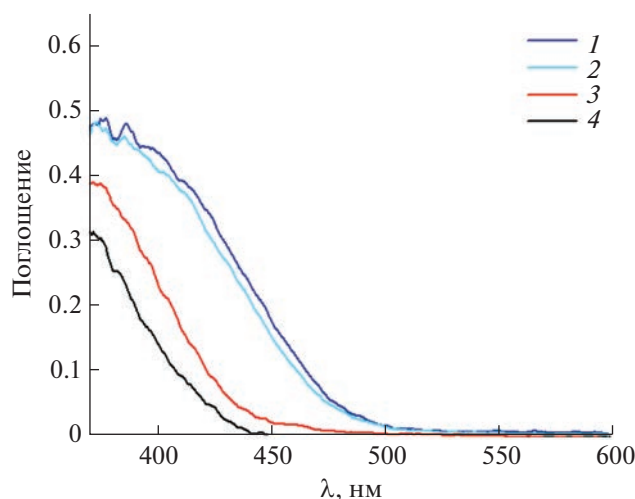


Рис. 4. Спектры поглощения продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 0.5 М при 190°C, 24 ч (1), 130°C, 5 мин (2); 3 М при 190°C, 24 ч (3), 130°C, 5 мин (4).

Из полученных спектров с использованием уравнения Кубелки—Мунка были определены значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) образцов:

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (1)$$

где R — отражение. Поскольку достоверно неизвестно, какой тип переходов реализуется в исследуемых веществах, в случае непрямого перехода анализировали график зависимости $(F \cdot h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$, а в случае прямого — $(F \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$ [35].

Рассчитанные значения E_g в случае $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ составили 2.6 и 2.9 эВ для непрямого и прямого переходов соответственно, что согласуется с данными [11]. Аналогичные значения для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составили 2.8 и 3.1 эВ. Отметим, что оценка оптической ширины запрещенной зоны для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проведена впервые. Полученные результаты подтверждают перспективность использования ортофосфатов церия(IV) в качестве УФ-протекторных материалов. Возможность получения фаз $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с разным размером частиц позволяет создавать материалы на их основе с контролируемыми физико-химическими характеристиками, в том числе материалы для солнцезащитной косметики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен экспрессный метод получения ортофосфатов церия-аммония состава

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ с помощью гидротермально-микроволновой обработки. Установлено, что для формирования этих фаз достаточно обработки при 130°C в течение 5 мин, что может быть достигнуто при использовании микроволнового нагрева в ходе гидротермального синтеза. Изменение параметров синтеза влияет на микроструктуру конечных продуктов, в частности, приводит к уменьшению размеров частиц при уменьшении температуры и продолжительности гидротермальной обработки. Выявлено, что фаза $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется более высоким фактором защиты от УФ-А-излучения по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Публикация подготовлена в ходе работы (№ проекта 22-00-015 “Композиционные ионопроводящие мембраны на основе фосфатов церия(IV)”) в рамках Программы “Научный фонд Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” (НИУ ВШЭ)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 5691. <https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
2. Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. P. 1075. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
3. Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1647. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21120102>
4. Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al. // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1731. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4948206>
5. Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al. // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. P. 672. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021>
6. Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. № March. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
7. Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Larina A.I. et al. // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 6. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1066362219060134>
8. Sato T., Li R., Sato C. et al. // *Phosphorus Res. Bull.* 2007. V. 21. P. 44. <https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
9. Sato T., Yin S. // *Phosphorus Res. Bull.* 2010. V. 24. P. 43. <https://doi.org/10.3363/prb.24.43>

10. *Sato T., Sato C., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17.
<https://doi.org/10.3363/prb.22.17>
11. *Kozlova T.O., Popov A.L., Kolesnik I.V. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2022. V. 10. № 11. P. 1775.
<https://doi.org/10.1039/d1tb02604f>
12. *Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010>
13. *Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
14. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188.
<https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
15. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13639.
16. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970.
17. *Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012>
18. *Zhu Y.J., Chen F.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 12. P. 6462.
<https://doi.org/10.1021/cr400366s>
19. *Meng L.Y., Wang B., Ma M.G. et al.* // Mater. Today Chem. 2016. V. 1–2. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>
20. *Moreira M.L., Mambrini G.P., Volanti D.P. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 16. P. 5381.
<https://doi.org/10.1021/cm801638d>
21. *Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 16. P. 7207.
<https://doi.org/10.1021/ic800818c>
22. *Petit S., Righi D., Madejová J.* // Appl. Clay Sci. 2006. V. 34. № 1–4. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>
23. *Petit S., Righi D., Madejová J. et al.* // Clay Miner. 1999. V. 34. P. 543.
24. *Klopprogge J.T., Broekmans M., Duong L.V. et al.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 11. P. 3535.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-5909-5>
25. *Xu Y., Feng S., Pang W. et al.* // Chem. Commun. 1996. № 11. P. 1305.
<https://doi.org/10.1039/CC9960001305>
26. *Brandel V., Clavier N., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 1054.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
27. *Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>
28. *Hadrich A., Lautie A., Mhiri T. et al.* // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 51.
29. *Yang G., Park S.-J.* // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 7. P. 1177.
<https://doi.org/10.3390/ma12071177>
30. *Maksimov V.D., Meskin P.E., Churagulov B.R.* // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 9. P. 988.
<https://doi.org/10.1134/S0020168507090142>
31. *Zhou H., Zhang M., Kong S. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 180. P. 239.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.165>
32. *Qi C., Zhu Y.-J., Sun T.-W. et al.* // Chem. An Asian J. 2015. V. 10. № 11. P. 2503.
<https://doi.org/10.1002/asia.201500667>
33. *Sakintuna B., Yürüm Y.* // J. Porous Mater. 2010. V. 17. № 6. P. 727.
<https://doi.org/10.1007/s10934-009-9344-x>
34. *Yu Y.-H., Chen Y.-P., Zeng M. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 163. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.039>
35. *Kolesnik I.V., Aslandukov A.N., Arkhipin A.S. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 332.
<https://doi.org/10.3390/cryst9070332>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31+549.731

ОЦЕНКА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. А. А. Тупицын^{а, b}, В. А. Бычинский^{а, *}, М. В. Штенберг^b,
С. В. Фомичев^{с, **}, О. Н. Королева^b

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

^bЮУФНЦ МиГУрО РАН, Ильменский заповедник, Миасс, 456317 Россия

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

*e-mail: val@igc.irk.ru

**e-mail: fomichevsv@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Разработана корреляция структура–свойство, позволяющая выбрать оптимальные величины энтальпии образования боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций. С помощью этой корреляции достаточно обоснованно может быть оценена энтальпия образования неизученных боратов щелочных металлов. Установлено, что величина вклада B_2O_3 в энтальпию образования имеет одинаковую величину не только для боратов щелочных металлов, но и для боратов Ва, Са, Рб, для энтальпии образования которых также установлена корреляция структура–свойство. Это дает основания предполагать пригодность полученных корреляций для оценки энтальпии образования в рядах боратов, где известна величина только для одного члена ряда, а также возможность оценки энтальпии образования смешанных боратов разных металлов.

Ключевые слова: энтальпия образования, оценка термодинамических свойств, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044457X22601808, **EDN:** JELGYI

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальному строению борсодержащие соединения, в частности бораты, находят широкое практическое применение. Так, кристаллические бораты щелочных и щелочноземельных металлов применяются при создании лазеров и систем с нелинейно-оптическими свойствами. Аморфные и кристаллические борогерманаты используются в телекоммуникационных, лазерных и LED-технологиях. Боросиликатные стекла являются основным видом матриц для захоронения радиоактивных отходов, производства мембран, микропористых материалов и др.

Практическое применение весьма ценных борсодержащих веществ можно было бы расширить, но создание новых материалов сопряжено с различными технологическими трудностями, а также требует больших финансовых и временных затрат. Поэтому целесообразно использовать теоретические методы и подходы для предварительного анализа строения и свойств соединений, представляющих практический интерес.

Метод физико-химического моделирования (ФХМ) хорошо зарекомендовал себя при исследовании различных природных и технологических систем в геохимии, металлургии и материаловедении [1–5]. Авторами была усовершенствована технология электролитического получения алюминия [6], выполнено моделирование процессов преобразования отвалов угольных ТЭЦ [7], исследована структура силикатных расплавов [8, 9].

Для проведения ФХМ необходимо располагать определенным комплексом термодинамических свойств веществ [10], образование которых возможно в исследуемых системах.

Комплекс термодинамических свойств, необходимый для ФХМ, для метаборатов К, Li, Na в кристаллическом состоянии ($0.5K_2O \cdot 0.5B_2O_3$, $0.5Li_2O \cdot 0.5B_2O_3$, $0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$), приведен в [11, 12]. Дополнительно к этим соединениям в [12] введен полный набор термодинамических свойств (частично оценочных) для следующих боратов: $K_2O \cdot 2B_2O_3$, $K_2O \cdot 3B_2O_3$, $K_2O \cdot 4B_2O_3$, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 4B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$.

По данным экспериментальных работ [13–19], помимо вышеперечисленных существуют следующие бораты K, Li, Na: $K_2O \cdot 5B_2O_3$, $2K_2O \cdot B_2O_3$, $Li_2O \cdot B_2O_3$, $Li_2O \cdot 5B_2O_3$, $2Li_2O \cdot B_2O_3$, $2Li_2O \cdot 5B_2O_3$, $3Li_2O \cdot B_2O_3$, $3Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $0.5Na_2O \cdot 1.5B_2O_3$, $Na_2O \cdot B_2O_3$, $Na_2O \cdot 5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 9B_2O_3$, $2Na_2O \cdot B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$, $3Na_2O \cdot B_2O_3$, $3Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $5Na_2O \cdot 2B_2O_3$, термодинамические характеристики для которых отсутствуют.

Для исследования боратных систем необходимо оценить термодинамические свойства неизученных боратов щелочных металлов. Кроме того, для изученных веществ стоит задача согласования термодинамических свойств, которые, по данным различных источников, имеют существенные отличия.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Согласование и расчет термодинамических свойств веществ целесообразно проводить с использованием параметров, легко доступных как для исследованных, так и для неисследованных соединений. Наиболее доступной характеристикой является стехиометрическая формула соединения, поэтому для согласования экспериментально определенных термодинамических свойств и расчета неизвестных величин удобно применять корреляции структура–свойство.

В качестве структурных составляющих могут использоваться химические элементы, ионы, оксиды или более сложные структурные компоненты, отражающие особенности строения веществ.

Такие корреляции реализуются в аддитивных методах согласования и оценки термодинамических свойств неорганических веществ сложного состава, например: безводных растворов [20], гидратов [21], минералов [22], бинарных и тройных оксидов [23]. Оценка стандартных термодинамических потенциалов некоторых боратов щелочных и щелочноземельных металлов выполнена авторами [24], в качестве структурных составляющих использовали борат-ионы.

Для согласования и оценки бинарных оксидов в качестве структурных составляющих также используются высшие оксиды. С помощью разложения на такие оксиды нами ранее выполнены согласование и оценка стандартных термодинамических потенциалов силикатов [25] и германатов [26] щелочных и щелочноземельных металлов.

Аддитивные методы предполагают линейную зависимость между термодинамическим свойством и величиной вклада в него каждой структурной составляющей, поэтому корреляция структура–свойство может быть записана в виде системы уравнений:

$$y_i = \sum_{j=1}^m b_j x_{ij}, \quad (1)$$

где y_i – i -ая известная численная величина исследуемого термодинамического свойства i -го базового компонента; b_j – коэффициенты при структурных составляющих; x_{ij} – количество j -го структурного составляющего в i -ом базовом компоненте; $i = \overline{1, n}$ – количество базовых компонентов; $j = \overline{1, m}$ – количество структурных составляющих.

В матричном виде:

$$Y = bX, \quad (2)$$

где $b = (b_1, b_2, \dots, b_m)$ – вектор коэффициентов, который нужно вычислить; Y – вектор-столбец известных термодинамических свойств базовых компонентов; X – заданная исходная матрица, содержащая количество каждой структурной составляющей в каждом базовом компоненте:

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}; \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

здесь $x_{11}, \dots, x_{nm}$ – количество структурных составляющих.

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Недостаток многих расчетных методов – отсутствие критического анализа известных величин термодинамических потенциалов, используемых в качестве базовых для установления корреляций между исследуемыми свойствами и структурой соединений. Использование единственного источника и игнорирование погрешности заимствованных величин снижают достоверность найденных корреляций и могут привести к ошибкам в расчетах термодинамических свойств веществ [25].

В табл. 1 представлены энтальпии образования боратов K, Li, Na, термодинамические свойства которых приведены в фундаментальных справочных изданиях [11, 12, 18]. В этих справочниках проведена обработка экспериментальных данных. Расчеты выполнены на основании измерений тепловых эффектов различных реакций; использованы данные [17, 27–31]. В табл. 1 представлены также энтальпии образования некоторых боратов, рассчитанные авторами экспериментальных работ [17] и [31]. Эти значения учитывали при выборе интервалов возможных вариаций энтальпий образования боратов. Принимали во внимание энтальпии образования боратов K, Li, Na, представленные в [32–37].

Таблица 1. Энтальпия образования базовых боратов K, Li, Na

Соединение	Источник	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль	Способ получения	Интервал вариаций	Расчет по уравнению (6)
$0.5K_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[11]	-983 ± 5 ($\pm 0.51\%$)	<i>a</i>	–973.62	–994.5
	[18]	-981.985 ± 8.37 ($\pm 0.85\%$)	<i>a</i>	–1002.96	
	[12]	-994.955 ± 8 ($\pm 0.8\%$)	<i>б</i>		
$K_2O \cdot 2B_2O_3$	[18]	-3340.924 ± 6.3 ($\pm 0.19\%$)	<i>a</i>	–3307.56	–3307.7
	[12]	–3334.23*	<i>в**</i>	–3347.22	
$K_2O \cdot 3B_2O_3$	[18]	-4653.863 ± 6.3 ($\pm 0.135\%$)	<i>a</i>	–4623.13	–4615.5
	[12]	-4633.529 ± 10.4 ($\pm 0.22\%$)	<i>б</i>	–4660.16	
$K_2O \cdot 4B_2O_3$	[18]	-5976.426 ± 6.3 ($\pm 0.11\%$)	<i>a</i>	–5939.23	–5945.3
	[12]	-5945.129 ± 5.9 ($\pm 0.1\%$)	<i>б</i>	–5982.73	
$0.5Li_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[11]	-1022.9 ± 2.5 ($\pm 0.24\%$)	<i>a</i>	–1018.40	–1018.6
	[18]	-1022.151 ± 3.347 ($\pm 0.33\%$)	<i>з</i>	–1025.50	
	[12]	-1019.2 ± 0.8 ($\pm 0.08\%$)	<i>б</i>		
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	[18]	-3376.906 ± 7.113 ($\pm 0.21\%$)	<i>з</i>	–3355.96	–3356.0
	[12]	-3362.262 ± 6.3 ($\pm 0.19\%$)	<i>б</i>	–3384.02	
$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	[18]	-4675.202 ± 7.531 ($\pm 0.16\%$)	<i>з</i>	–4654.29	–4674.8
	[12]	-4659.888 ± 5.6 ($\pm 0.12\%$)	<i>б</i>	–4682.73	
$Li_2O \cdot 4B_2O_3$	[18]	-5948.811 ± 8.368 ($\pm 0.14\%$)	<i>з</i>	–5907.58	–5993.6
	[12]	-5914.377 ± 6.8 ($\pm 0.11\%$)	<i>б</i>	–5957.18	
$0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[11]	-976.5 ± 2.5 ($\pm 0.26\%$)	<i>д</i>	–973.61	–979.0
	[18]	-976.127 ± 3.35 ($\pm 0.34\%$)	<i>жс</i>	–979.00	
	[12]	-975.709 ± 2.1 ($\pm 0.215\%$)	<i>з</i>		
	[17]	-975.709 ± 2.51 ($\pm 0.257\%$)	<i>и</i>		
$0.5Na_2O \cdot 1.5B_2O_3$	[17]	-2300.782 ± 3.347 ($\pm 0.145\%$)	<i>и</i>	–2297.44	–2297.8
				–2304.13	
$Na_2O \cdot B_2O_3$	[31]	-1974.011 ± 11.715 ($\pm 0.6\%$)	<i>и</i>	–1943.69	–1958.0
		–1959.368*	<i>к</i>	–1985.73	
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	[18]	-3289.04 ± 5 ($\pm 0.15\%$)	<i>л</i>	–3268.74	–3276.8
	[12]	-3276.741 ± 8 ($\pm 0.24\%$)	<i>б</i>	–3294.48	
	[17]	-3290.298 ± 4.184 ($\pm 0.13\%$)	<i>и</i>		
$Na_2O \cdot 3B_2O_3$	[18]	-4603.655 ± 6.3 ($\pm 0.14\%$)	<i>л</i>	–4571.28	–4595.6
	[12]	-4580.476 ± 9.2 ($\pm 0.2\%$)	<i>б</i>	–4609.96	
$Na_2O \cdot 4B_2O_3$	[18]	-5911.574 ± 7.95 ($\pm 0.13\%$)	<i>л</i>	–5901.53	–5914.4
	[17]	-5909.9 ± 8.368 ($\pm 0.14\%$)	<i>и</i>	–5919.52	

Примечание: *a* – обработка измерений [27, 28]; *б* – обработка измерений [27]; *в* – оценка на основе данных [27]; *з* – обработка измерений [27, 28, 30]; *д* – обработка измерений [17, 28]; *жс* – обработка измерений [17, 28, 31]; *з* – заимствование из [17]; *и* – калориметрия реакций; *к* – расчет на основе данных [27]; *л* – обработка измерений [17], [27–29].

*При назначении интервала для расчета принята погрешность $\pm 0.8\%$ по аналогии с заявленной в [12] для $0.5K_2O \cdot 0.5B_2O_3$.
 **В [12] отмечена ошибка, допущенная в [27] при расчете молекулярной массы образца, близкого по составу к $K_2O \cdot 2B_2O_3$; выполнено исправление; оценка погрешности не производилась.

Таблица 2. Сравнение энтальпии образования оксидов, кДж/моль

Оксид	Источник					
	[18]	[11]	[12]	[17]	[27]	[31]
B ₂ O ₃	-1272.9 ± 1.2	-1273.5 ± 1.4	-1271.9 ± 2.1	-1272.4 ± 1.7	-1263.6	-1277.4
K ₂ O	—	-361.7 ± 4.0	-363.17 ± 2.1	—	-361.5	—
Li ₂ O	-597.94 ± 0.33	-597.88 ± 0.3	-598.73 ± 2.1	—	-595.8	—
Na ₂ O	-414.84 ± 0.25	-414.57 ± 0.3	-417.98 ± 4.2	-411.1 ± 0.33	-415.9	-415.9

Величины энтальпии образования одного и того же соединения в разных фундаментальных изданиях имеют существенные отличия (табл. 1). Например, для 0.5K₂O · 0.5B₂O₃ рекомендуемые в [12] и [18] величины энтальпии образования отличаются на 1.3%, а с учетом погрешностей — на 3%. Заявленные в [12] и [18] величины погрешностей значительно меньше.

На результаты расчетов и их точность существенное влияние оказывают также энтальпии образования оксидов, из которых образованы рассматриваемые соединения. Эти величины используются в расчетах теплоты реакций, приводящих к образованию рассматриваемых соединений. В табл. 2 представлено сравнение рекомендованных значений энтальпии образования оксидов из [11, 12, 18], а также величин, использованных в экспериментальных работах [17, 27, 31].

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что погрешности энтальпии образования оксидов значительно больше, чем заявленные в справочной литературе погрешности энтальпии образо-

вания боратов. Кроме того, как отмечено в [11], авторы экспериментальных исследований часто завышают точность своих измерений, недооценивая влияние систематических ошибок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Линейный характер зависимости структура—свойство рассмотрим на примере боратов натрия, для которых в литературе представлены данные по энтальпии образования двух рядов, различающихся содержанием Na₂O. Для боратов натрия (табл. 1) зависимость энтальпии образования от содержания B₂O₃ можно записать в виде системы уравнений, являющихся частным случаем (1):

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (\text{Na}_2\text{O} \cdot x_{i1} \text{B}_2\text{O}_3, \kappa) = b_1 x_{i1} + b_2; \quad (4)$$

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot x_{i1} \text{B}_2\text{O}_3, \kappa) = b_1 x_{i1} + 0.5b_2, \quad (5)$$

где b_1 — вклад B₂O₃ в величину энтальпии образования бората; b_2 — вклад Na₂O.

На рис. 1 показан результат аппроксимации уравнениями (4) и (5) энтальпии образования в рядах боратов натрия.

Интервалы величин вкладов B₂O₃ в энтальпию образования рядов Na₂O · x_{i1} B₂O₃ ($i = 1, 2, 3, 4$) и 0.5Na₂O · x_{i1} B₂O₃ ($i = 0.5, 1.5$), полученные аппроксимацией данных табл. 1, представлены в табл. 3. Пересечение интервалов показывает, что в пределах вариации данных табл. 1 система (4), (5) имеет решения, следовательно, может описать зависимость энтальпии образования боратов натрия от состава.

Для боратов калия известны энтальпии образования для ряда K₂O · x_{i1} B₂O₃ ($i = 2, 3, 4$). Представленный в табл. 3 интервал вкладов B₂O₃ в энтальпию образования боратов калия, полученный аппроксимацией данных табл. 1 уравнением, аналогичным (4), перекрывается с интервалами для боратов натрия, следовательно, возможно совместное описание энтальпии образования боратов натрия и калия единым уравнением.

В случае боратов лития известны энтальпии образования для ряда Li₂O · x_{i1} B₂O₃ ($i = 2, 3, 4$). Интервал вкладов B₂O₃ в энтальпию образования

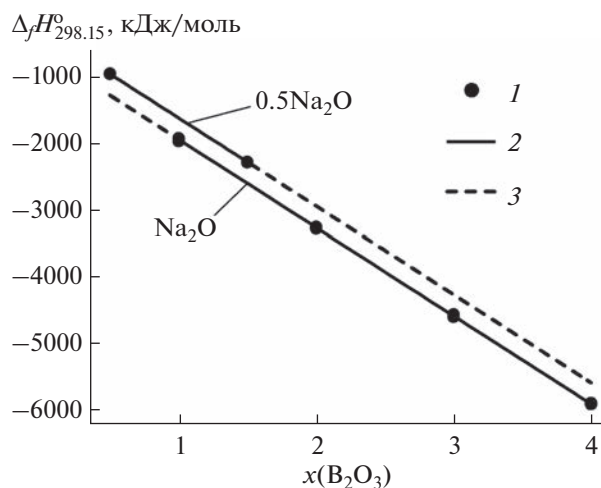


Рис. 1. Результат аппроксимации уравнениями (4) и (5) энтальпии образования в рядах боратов натрия: 1 — интервалы вариации величин согласно табл. 1; 2 — интерполяция между экспериментальными данными; 3 — экстраполяция за пределы экспериментальных данных.

Таблица 3. Величины вкладов B_2O_3 в энтальпию образования боратов

Ряд боратов	Вклад B_2O_3 , кДж/моль	
	мин.	макс.
$K_2O \cdot 2B_2O_3$, $K_2O \cdot 3B_2O_3$, $K_2O \cdot 4B_2O_3$	–1337.6	–1296.0
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 4B_2O_3$	–1300.6	–1261.8
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$	–1326.8	–1270.3
$0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$, $0.5Li_2O \cdot 1.5B_2O_3$	–1330.5	–1317.4
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$	–1319.1	–1305.3
$BaO \cdot B_2O_3$, $BaO \cdot 2B_2O_3$	–1414.2	–1303.4
$CaO \cdot B_2O_3$, $CaO \cdot 2B_2O_3$	–1329.4	–1317.2
$PbO \cdot B_2O_3$, $PbO \cdot 2B_2O_3$, $PbO \cdot 3B_2O_3$	–1328.5	–1313.5

боратов лития (табл. 1), полученный аппроксимацией этого ряда, не перекрывается с интервалами для боратов калия и натрия. Исключение из аппроксимации $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ дает интервал, перекрывающийся с интервалами для калия и натрия. Отсюда можно сделать вывод о нарушении линейной зависимости структура–свойство для этого соединения, поскольку для других боратов K, Li, Na такое явление не наблюдается. Из данных табл. 1 видно, что для $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ авторами справочников заявлены чрезвычайно малые значения погрешностей, что, по всей видимости, привело к описанной ситуации.

Для решения этой проблемы исследованы возможные интервалы вклада B_2O_3 в энтальпию образования боратов Pb, Ca и Ba, величины которой приведены в [12, 18, 38]. Из интервалов, представленных в табл. 3, видно, что для всех рассмотренных боратов обобщенный интервал вклада B_2O_3 может находиться в пределах –1319.1...–1317.4 кДж/моль.

Серией аппроксимаций энтальпии образования в рядах боратов, перечисленных в табл. 3, установлено, что оптимальная величина вклада B_2O_3 , позволяющая без отклонений от интервала погрешностей описать зависимости структура–свойство, составляет –1318.8 кДж/моль. В этой же серии аппроксимаций определены оптимальные величины вкладов в энтальпию образования оксидов металлов, составляющих рассматриваемые бораты.

Единая величина вклада B_2O_3 в энтальпию образования боратов, в которые входят оксиды металлов из разных групп и периодов, позволяет оценить энтальпию образования в рядах боратов, в которых известна величина только для одного члена ряда.

В работе [11] приведены оценочные величины энтальпии образования метаборатов цезия и рубидия:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5Cs_2O \cdot 0.5B_2O_3, \kappa) = -962 \pm 20 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5Rb_2O \cdot 0.5B_2O_3, \kappa) = -975 \pm 20 \text{ кДж/моль}.$$

На основании этих данных по уравнениям, аналогичным (5), с учетом полученной величины вклада B_2O_3 рассчитаны величины вкладов оксидов цезия и рубидия в энтальпию образования боратов.

По данным об энтальпии образования кристаллического гидроксида франция [18] методом, использованным в [11], нами оценена энтальпия образования метабората франция:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5Fr_2O \cdot 0.5B_2O_3, \kappa) = -937.5 \pm 20 \text{ кДж/моль},$$

на основании которой рассчитана величина вклада оксида франция в энтальпию образования боратов.

Получена зависимость энтальпии образования боратов щелочных металлов от состава:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^\circ (x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}B_2O_3, \kappa) = & \\ = -1318.8x_{B_2O_3} - 718.4x_{Li_2O} - 639.2x_{Na_2O} - & \\ - 670.1x_{K_2O} - 631.2x_{Rb_2O} - & \\ - 605.2x_{Cs_2O} - 556.2x_{Fr_2O} \text{ кДж/моль}. & \end{aligned} \quad (6)$$

В геометрической интерпретации зависимость (6) представляет собой гиперплоскость, расположенную в восьмимерном пространстве. Проекция этой гиперплоскости в трехмерное пространство – плоскость, описывающая зависимость энтальпии образования от состава для боратов, включающих оксиды одного щелочного металла; проекция в четырехмерное пространство – для смешанных боратов, образованных оксидами двух щелочных металлов и т.д. Пример

Таблица 4. Сравнение литературных данных и оценочных величин энтальпии образования некоторых боратов

Соединение	Источник	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль	Расчет по уравнениям (6), (7)	Отклонение, %
$K_2O \cdot B_2O_3$	[32]	–1963.133	–1988.9	1.31
$Li_2O \cdot B_2O_3$	[34]	–2038.394	2037.2	0.06
$2PbO \cdot 5B_2O_3$	[39]	–6997.15	–7059.2	0.89*
$2CaO \cdot B_2O_3$	[18]	$-2734.58 \pm 2.1 (\pm 0.08\%)$	–2737.8	0.04
$2CaO \cdot 3B_2O_3$		$-5392.79 \pm 7.1 (\pm 0.13\%)$	–5378.4	0.14
$3CaO \cdot B_2O_3$		$-3429.25 \pm 2.9 (\pm 0.08\%)$	–3447.3	0.44
$0.5Na_2O \cdot CaO \cdot 0.5B_2O_3$	[40]	$-1664.5 \pm 0.9 (\pm 0.05\%)$	–1688.5	1.4
$2Li_2O \cdot CaO \cdot B_2O_3$		$-3391.7 \pm 1.9 (\pm 0.06\%)$	–3465.1	2.2

*В расчетах [39] была использована величина энтальпии образования B_2O_3 , равная –1270.4 кДж/моль. Сведения об использованной величине энтальпии образования PbO не приведены. При использовании рекомендованной CODATA величины энтальпии образования B_2O_3 , составляющей -1273.5 ± 1.4 кДж/моль [41], отклонение полученной в соответствии с (7) величины от данных [39] составляет 0.56%.

проекция (6) в трехмерное пространство для боратов натрия представлен на рис. 2.

Рассчитанные в соответствии с (6) энтальпии образования изученных боратов находятся в пределах интервалов вариаций, представленных в табл. 1. Отклонение от интервала 0.6% присутствует только у $Li_2O \cdot 4B_2O_3$.

Вклады оксидов Pb, Ca и Ba в энтальпию образования боратов оценены предварительно, поскольку не проводился подробный анализ исходных данных, аналогичный представленному в табл. 1. Для этих боратов

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^\circ (x_{ij} MeO \cdot x_{il} B_2O_3, \text{к}) = \\ = -1318.8x_{B_2O_3} - 232.6x_{PbO} - \\ - 709.5x_{CaO} - 668.3x_{BaO} \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (7)$$

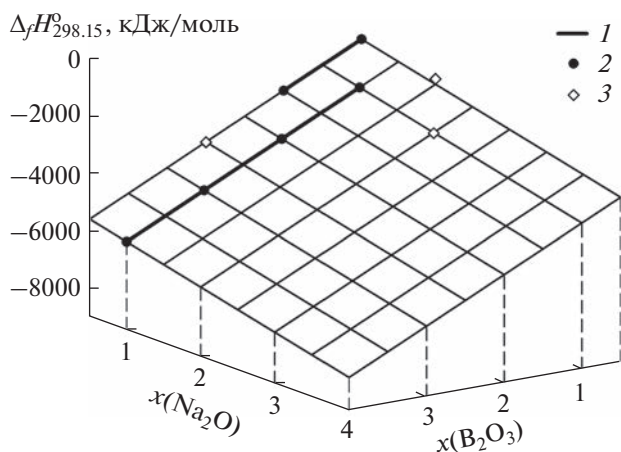


Рис. 2. Пример проекции уравнения (6) в трехмерное пространство для боратов натрия: 1 – интерполяция между экспериментальными данными; 2 – величины [12]; 3 – оценочные величины [24].

Уравнение (7) описывает энтальпию образования рядов боратов, представленных в табл. 3, без отклонения от интервалов вариаций, заявленных в [12, 18, 38].

В табл. 4 представлено сравнение результатов расчетов энтальпии образования некоторых боратов, не использованных в получении корреляций (6) и (7), с данными [18, 32, 34, 39, 40].

В [32, 39] не приведены источники, способы получения и погрешности энтальпии образования $K_2O \cdot B_2O_3$ и $2PbO \cdot 5B_2O_3$, поэтому представленные в табл. 4 погрешности (6) и (7) можно считать допустимыми.

Поскольку в [18] погрешности, вероятно, существенно занижены, представленный результат для боратов кальция также можно считать приемлемым.

Отклонения энтальпии образования смешанных боратов от экспериментальных данных [40] достаточно велики, однако находятся в пределах, приемлемых для оценочных методов. Это показывает возможность использования представленных выше корреляций для оценки энтальпии образования смешанных боратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность представленного метода оценки термодинамических свойств веществ – критический анализ экспериментально определенных и справочных величин, позволяющий установить обоснованную физически и математически зависимость структура–свойство.

Поскольку энтальпия образования веществ имеет аддитивный характер (суммируются тепловые эффекты различных реакций), линейный вид зависимости структура–свойство для этого параметра ярко выражен. Отклонение от линейного

вида может быть обусловлено большими погрешностями измерений и обработки экспериментальных данных. Таким образом, возможно выявление параметров с недостаточной достоверностью или заниженными погрешностями. Выше это показано на примере энтальпии образования $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$.

Уравнение (6) воспроизводит данные табл. 1 без отклонений от интервала вариаций, поэтому погрешность расчета энтальпии образования боратов K, Li, Na предполагается достаточно малой для оценочного метода (не более $\pm 1\%$). Поскольку для Cs, Rb и Fg в качестве базовых были использованы оценочные величины энтальпии образования метаборатов этих металлов, погрешность (6) для боратов Cs, Rb и Fg мы оцениваем $\pm 2.5\%$.

Уравнение (7) в пределах интервала погрешностей без отклонений описывает величины энтальпии образования боратов Pb, Ca и Ba, поэтому погрешность (7) также оцениваем не более $\pm 1\%$.

Следует отметить, что в периодической и справочной литературе для боратов, кроме перечисленных в табл. 1 и 3, отсутствуют экспериментальные данные об энтальпии образования для рядов, пригодных к установлению корреляций. В лучшем случае известны величины для единичных боратов. Эти данные частично оценочные или полученные опосредованными методами, например, из анализа диаграмм состояния. В этом случае единая величина вклада B_2O_3 позволяет с приемлемой достоверностью оценить энтальпию образования боратов любых металлов.

Результаты расчета энтальпии образования двух смешанных боратов щелочных металлов и кальция и их сопоставление с экспериментальными данными показывают возможность оценки энтальпии образования тройных оксидов с помощью уравнений (6) и (7) с приемлемой достоверностью. Есть основания предполагать возможность оценки более сложных боратов, если они будут обнаружены экспериментально.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernard E., Lothenbach B., Cau-Dit-Coumes C. et al. // Appl. Geochem. 2018. V. 89. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.005>
2. Chudnenko K.V., Palyanova G.A. // Appl. Geochem. 2016. V. 66. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.005>
3. Lothenbach B., Kulik D.A., Matschei T. et al. // Cem. Concr. Res. 2019. V. 115. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>
4. Zhen-Wu B.Y., Prentice D.P., Ryan J.V. et al. // npj Mater. Degr. 2020. V. 4. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0106-1>
5. Bychinsky V., Charykova M., Omara R. // Geochem. 2021. V. 81. № 4. P. 125799. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125799>
6. Мухетдинова А.В., Бычинский В.А., Тупицын А.А. и др. // Изв. вузов. Цвет. мет. 2009. № 4. С. 29.
7. Grushko I.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V. // JOM. 2021. V. 73. № 10. P. 3000. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04820-w>
8. Bykov V.N., Koroleva O.N. // Geochem. Int. 2010. V. 48. № 11. P. 1128. <https://doi.org/10.1134/s0016702910110066>
9. Koroleva O.N., Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 571. P. 121065. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121065>
10. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Королева О.Н. и др. // Журн. неорганич. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 930.
11. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. Т. III. Кн. 1. М.: Наука, 1981. 472 с. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
12. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1985. Part I. 926 p. Part II. 929 p.
13. Rollet A.P. // C.R. Acad. Sci. 1936. V. 202. P. 1863.
14. Morey G.W., Merwing H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 11. P. 2248. <https://doi.org/10.1021/ja01302a048>
15. Sastry B.S.R., Hummel F.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1958. V. 41. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13496.x>
16. Sastry B.S.R., Hummel F.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 5. P. 216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb15456.x>
17. Adami L.H., Joe C.J. Heats of formation of four anhydrous sodium borates. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1968. 9 p.
18. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Вып. V. М.: ВИНТИ, 1971. 530 с. Вып. IX. М.: ВИНТИ, 1979. 574 с. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 299 с. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
19. Wang C., Yu H., Liu H., Jin Z. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s11669-003-0003-7>
20. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.013>

21. *Jenkins H.D.B.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 144. P. 106052.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106052>
22. *Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053.
23. *Wu T., Moosavi-Khoonsari E., Jung I.-H.* // Calphad. 2017. V. 57. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.03.002>
24. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
25. *Королева О.Н., Бычинский В.А., Тупицын А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1211.
26. *Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1470.
27. *Shartsis L., Capps W.* // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13974.x>
28. *Шульц М.М., Борисова Н.В., Ведищева Н.М. и др.* // Физ. хим. стекла. 1979. Т. 5. № 1. С. 36.
29. *Joshio T., Takahashi K.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1976. V. 84. P. 62.
30. *Колесов В.П., Скуратов С.М., Зайкин И.Д.* // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 6. С. 1237.
31. *Grenier G., White D.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1681.
32. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali Metals. NBS Tech. Note 270-8. Washington: 1981. 149 p.
33. *Yokokawa H.* // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
34. *Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2nd Edition. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
35. *Kubaschewski O., Alock C.B., Spencer P.J.* Material Thermochemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1993. 363 p.
36. *Pankratz L.B.* Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances. Washington: U. S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Bul. 696. 1994. 957 p.
37. *Barin I.* Thermochemical data of pure substances. 3th ed. Weinheim: VCH-Verlag, 1996. 1885 p.
38. *Лопатин С.И., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 11. С. 1767. *Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 11. P. 1687.
39. *Guest M.F., Pedley L.B., Norn M.* // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. P. 345.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(69\)90064-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(69)90064-0)
40. *Wu K.-X., Zhao X.-J., Liu Z.-H.* // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 121. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.02.020>
41. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere Publishing Corp., 1989. 271 p.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.422.15

ПЕРЕСМОТР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ ТИТАНА

© 2023 г. М. И. Никитин^а, Е. Л. Осина^б, А. С. Алиханян^{а, *}

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

^бОбъединенный институт высоких температур, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

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

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 28.11.2022 г.

В результате анализа литературных данных о гомогенных и гетерогенных равновесиях с участием фторидов титана получен новый набор их стандартных энтальпий образования при 0 К: $\text{TiF}_3(\text{к})$ – 1403.2 ± 2.7 ; TiF_3 – 1144.2 ± 3.3 ; $\text{Ti}_2\text{F}_5(\text{к})$ – 2349.4 ± 6.3 ; $\text{TiF}_2(\text{к})$ – 933.7 ± 6.8 ; TiF_2 – 650.4 ± 2.4 кДж/моль. Показана термодинамическая метастабильность $\text{TiF}_2(\text{к})$.

Ключевые слова: гетерогенные равновесия, масс-спектрометрия, фториды *d*-элементов, энтальпии образования фторидов

DOI: 10.31857/S0044457X22601833, **EDN:** JEURSU

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства фторидов титана представляют научный интерес как экспериментальная база для дальнейшего совершенствования расчетных методов характеристик химических связей. Практическое применение находит только тетрафторид, используемый для получения порошка титана повышенной чистоты (Ni 0.1%, другие элементы $<10^{-2}\%$) электролизом фторидного солевого расплава с выходом до 98.5% [1]. В подобных технологических процессах важно оценивать возможность взаимодействия TiF_4 и материалов аппаратуры с образованием примесей.

В настоящей работе выполнен анализ оригинальных исследований фторидов титана, обработанных и включенных в справочные издания [2–5]. Эти данные имеют значительные погрешности, нуждаются в уточнении и требуют более обоснованного и иногда противоречивого выбора.

ДАННЫЕ О ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ФТОРИДОВ ТИТАНА

Тетрафторид титана

Результаты исследования твердого [6–8] и газообразного фторида титана(IV) проанализированы и представлены в работах [4, 5, 9]. Наиболее поздний анализ, проведенный в [2], рекомендует следующие значения: $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_4(\text{а}), 298 \text{ К}) = \Delta_f H^\circ(\text{TiF}_4(\text{к}), 298 \text{ К}) = -1649.3 \pm 2.0$; $\Delta_s H^\circ(\text{TiF}_4, 0) = 96.6 \pm 2.2$; $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_4, 298.15 \text{ К}) = -1554.741 \pm 3.0$; $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_4, 0) =$

$= -1550.476 \pm 3.0$ кДж/моль. Эти данные представляются вполне надежными и не требуют дополнительного пересмотра.

Трифторид титана

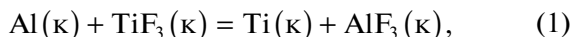
Разность энтальпий образования $\text{TiF}_3(\text{к})$ и TiF_4 определена в [10] при изучении восстановления фторида титана(IV) жидкой ртутью при температурах 465–570 К. Общее давление насыщенного пара измеряли нуль-манометром. Парциальное давление TiF_4 рассчитывали как разность давлений – общего и насыщенного пара ртути. Результаты представлены в [10] на рис. 1 и в виде уравнения: $\lg P(\text{TiF}_4) [\text{атм.}] = -5574/T - 1.86 \lg T + 14.62$. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал присутствие кристаллов Hg_2F_2 , кроме того, обнаружены неидентифицированные линии.

Проведенный в [10] обстоятельный анализ собственных и литературных данных с привлечением обоснованных оценок привел, по мнению авторов, к наиболее надежной величине – $\Delta(\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_4(\text{к})) - \Delta_f H^\circ(\text{TiF}_3(\text{к})), 298 \text{ К}) = -239.7 \pm 12.6$ кДж/моль. Приведенная погрешность носит оценочный характер и обусловлена результатами РФА твердых продуктов реакции, а именно: характерные для кристаллического TiF_3 линии не обнаружены.

Таблица 1. Масс-спектры газовой фазы системы Ti–CaF₂ (ионные токи, отн. ед.) и константы равновесия реакции (3) [12]

<i>T</i> , К	Ca ⁺	CaF ⁺	TiF ₂ ⁺	TiF ₃ ⁺	<i>K</i> ^o (3)
1626	1350	1400	90	40	2.33
1671	3000	3400	215	155	1.57
1699	4800	6400	330	250	1.76
1693	5000	7000	400	270	2.07
1683	3000	6600	550	510	2.38
1660	3100	5500	530	440	2.12
1643	2400	4700	400	380	2.06
1627	1800	2950	270	240	1.85
1585	850	1600	145	130	2.01
1564	470	700	90	90	1.49

В [11] методом ЭДС в двух опытах (840–860 и 816–880 К) получена температурная зависимость изменения энергии Гиббса следующей реакции:



$$\Delta_r G^\circ((1), T), \text{ кДж/моль} = - (102.322 \pm 4.31) + (18.410 \pm 5.06) \times 10^{-3} T. \quad (2)$$

Препарат фторида титана(III) синтезировали фторированием опилок титана в титановой лодочке в атмосфере смеси HF и H₂ при 750–800°C. Особое внимание уделяли контролю методом РФА чистоты получаемого продукта. Тетрафторид и оксифториды не обнаружены. Небольшая примесь металлического титана не могла повлиять на результаты опытов, так как потенциалобразующий электрод состоял из смеси титана и его трифторида.

Найденное значение $\Delta_r H^\circ(\text{TiF}_3(\kappa), 298 \text{ К}) = -1410.0 \pm 5.4 \text{ кДж/моль}$ признано наиболее надежной и точной величиной и приведено в современных справочных изданиях [2, 4, 5].

В работе [12] проводили испарение кристаллического фторида титана(III) из никелевой камеры через отверстие диаметром 1.05 мм. Качество используемых препаратов проверяли методом РФА. Расшифровку не приведенных суммарных масс-спектров не проводили, так как в расчетах использовали токи молекулярных ионов при энергиях ионизирующих электронов, превышающих энергии ионизации (*EP*) молекул на ~3 эВ.

В насыщенном паре фторида титана(III) были зарегистрированы ионы Ti⁺, TiF⁺, TiF₂⁺ и TiF₃⁺ с энергиями появления (*AE*) 21.3, 15.5, 14.0 и 11.0 эВ соответственно. Ион TiF₄⁺ не обнаружен. На основании этого сделано заключение о присутствии в паре только молекул TiF₃, причем ион TiF₃⁺ обра-

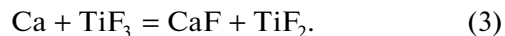
зуется при ионизации этой молекулы: $AE(\text{TiF}_3^+) = IE(\text{TiF}_3)$.

Необходимый для расчета давления пара $P^0(\text{TiF}_3)$ коэффициент чувствительности прибора определяли в отдельном опыте по уравнению Герца–Кнудсена. При 847 К из эффузионной камеры за 9120 с испарилось 11.6 мг TiF₃, что соответствует давлению TiF₃ 1.03×10^{-5} атм.

В результате получена температурная зависимость давления насыщенного пара TiF₃ в интервале температур 759–865 К, а также энтальпия сублимации по II и III законам: 237.2 ± 1.7 при 810 К и $238.1 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ при 298 К соответственно. Авторы [12] отмечают небольшой, но четко выраженный температурный ход энтальпии, рассчитанной по III закону.

Дифторид титана

Фторирование металлического титана дифторидом кальция в танталовой камере в [12] проводили на установке, применявшейся для испарения фторида титана(III). Использовали такую же методику измерения ионных токов. В масс-спектре регистрировали только молекулярные ионы, соответствующие TiF₃, TiF₂, CaF и атомам Ca (табл. 1). Из-за большого разброса экспериментальных данных расчет энтальпии реакции



проводили только по III закону, $\Delta_r H^\circ((3), 298 \text{ К}) = 238.1 \pm 0.8 \text{ кДж/моль}$.

ВЫБОР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Экспериментальные данные по теплоемкости TiF₂(κ, ж) и TiF₃(κ, ж) при низких и высоких температурах в литературе отсутствуют. В связи с этим термодинамические свойства ди- и трифторидов титана при 298.15 К и температурах выше стандартной были оценены с учетом соответствующих экспериментальных данных для галогенидов титана и циркония. Линейное уравнение, необходимое для расчета термодинамических констант при $T > 298 \text{ К}$, выведено по оцененным значениям теплоемкости $C_p^\circ(298.15 \text{ К})$ и $C_p^\circ(1500 \text{ К})$, температуры плавления $T_m = 1500 \pm 300 \text{ К}$, энтальпии плавления 20 кДж/моль и теплоемкости в интервале 1500–2000 К для TiF₂(ж) и принято из справочника [13] для TiF₃(κ, ж). Термические константы TiF₄(κ, ж) при стандартной температуре рекомендованы в соответствии с [14]. Трехчленное уравнение для теплоемкости при $T > 298 \text{ К}$ взято из справочника [13] и использовано нами для рас-

Таблица 2. Значения термодинамических функций фторидов титана

Соединение	T , К	Фаза	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(298\text{ К}) - H^\circ(0)$, кДж/моль
TiF ₄	298	к	66.081	20.250
		г	247.349	18.209
	500	к	107.334	45.595
		г	282.000	36.516
	800	к	—	—
		г	318.772	66.533
	900	к	—	—
		г	328.701	76.864
TiF ₃	298	к	41.669	12.800
		г	249.257	16.181
	500	к	69.527	31.676
		г	279.649	31.655
	800	к	102.443	60.856
		г	311.183	56.472
	900	к	111.563	70.882
		г	319.588	64.904
TiF ₂	298	к	37.100	11.300
		г	186.269	12.266
	500	к	60.036	25.087
		г	248.230	23.492
	800	к	85.759	47.293
		г	271.468	41.423
	900	к	92.849	55.151
		г	277.631	47.577
	1600	к	131.311	116.540
		г	309.434	91.969

чета термодинамических функций TiF₄(к) в интервале температур 298–699 К (T_m). Теплоемкость жидкого TiF₄ оценена на основании имеющихся экспериментальных данных для ZrF₄, UF₄, TiCl₄, TiBr₄ и TiI₄. Усредненное значение составило 145 ± 10 Дж/(К моль).

В теоретическом расчете [15], выполненном методом MRCI с базисами DZP и TZP, для молекулы TiF₂ получены линейная структура симметрии $D_{\infty h}$, значения равновесного расстояния и частот колебаний, величина энергии низшего возбужденного состояния, которые использованы нами при расчете термодинамических функций (табл. 2).

Молекулярные постоянные TiF₃ в основном состоянии $X^2A'_1$ приняты на основании данных

[16], а величины энергий возбужденных состояний рекомендованы по данным справочника [4].

Согласно [17], молекула TiF₄ в основном электронном состоянии $X^1A'_2$ имеет тетраэдрическую конфигурацию T_d . Значение межъядерного расстояния взято нами из [17], величины частот колебаний — по результатам экспериментального исследования КР-спектра в [18]. В первом возбужденном состоянии молекула имеет энергию $>28000\text{ см}^{-1}$, поэтому в расчетах термодинамических функций TiF₄ возбужденные электронные состояния не принимали во внимание.

Использованные в дальнейших термодинамических расчетах значения термодинамических функций фторидов титана приведены в табл. 2.

Таблица 3. Давление пара (P , атм.) фторида титана(IV) [10], активность $a(\text{TiF}_3)$, константы равновесия и энтальпия (в кДж/моль) реакции (4) при 298 К

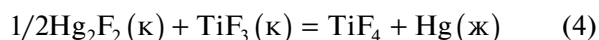
T, K	P	$a(\text{TiF}_3) \times 100 \geq$	$K^\circ(4) = P(\text{TiF}_4)/a(\text{TiF}_3)$	$\Delta_r H^\circ(4) \leq$ (III закон)
573.1	0.58	7.26	7.99	109.1
555.6	0.30	6.68	4.54	108.6
526.3	0.093	5.75	1.62	107.7
500.0	0.028	4.95	0.572	106.9
476.2	0.009	4.26	0.202	106.2
467.1	0.005	4.00	0.132	105.9

Примечание. $K^\circ(4) = P(\text{TiF}_4)/a(\text{TiF}_3)$ II закон: $\Delta_r S^\circ((4), 500 \text{ K}) = 167.8 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r H^\circ((4), 518 \text{ K}) = 86.2 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r H^\circ((4), 298 \text{ K}) = 89.7 \text{ кДж/моль}$ III закон $\Delta_r S^\circ((4), 500 \text{ K}) = 196.0 \text{ Дж/моль}$; $\Delta_r H^\circ((4), 298 \text{ K}) = 107.4 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}$.

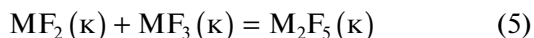
Температурный ход $\Phi'(\text{Hg}_2\text{F}_2(\text{к}), T)$ принят таким же, как в [5], но $S^\circ(298 \text{ K}) = 174.891 \text{ Дж/(моль K)}$ и $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -489.511 \text{ кДж/моль}$ из [3]. Энтальпии образования и термодинамические функции газообразного кальция и его фторидов, а также кристаллического трифторида алюминия взяты из справочника [19].

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Обнаружение в [10] только продукта фторирования ртути ($\text{Hg}_2\text{F}_2(\text{к})$) по реакции:



свидетельствует о сильной восстановительной способности металлической ртути и предполагает образование кристаллического TiF_3 с пониженной активностью. Ближайший максимальный по фтору состав может соответствовать смешанному фториду $\text{Ti}_2\text{F}_5(\text{к})$ и находится на границе его области гомогенности и $\text{TiF}_2(\text{к})$. Существование подобных соединений рассмотрено на реальных примерах в [20], где показано, что их энтальпии образования из кристаллических ди- и трифторидов



составляют $\Delta_r H^\circ((5), 0) = \Delta_r H^\circ((5), 0) = -(10-15) \text{ кДж/моль}$. В дальнейших расчетах принята величина -12.5 кДж/моль при $\Delta_r \Phi^\circ((5), T) = 0$. Эти данные могут быть использованы для расчета активностей TiF_3 или TiF_2 по формуле:

$$\ln a(\text{TiF}_2) + \ln a(\text{TiF}_3) = \Delta_r H^\circ((5), 0)/RT$$

при $a(\text{Ti}_2\text{F}_5) = 1$.

Экспериментальные данные из [10] и результаты их обработки в данной работе представлены в

Таблица 4. Температурная зависимость молекулярного ионного тока TiF_3^+ [12]

T, K	865	851	835	823	806	788	787	772	759
I , отн. ед.	210	120	63	38.5	19	8	7.3	4	2

табл. 3. При указанном выше составе $a(\text{TiF}_2) = 1$ и, таким образом, $a(\text{TiF}_3)$ является нижней оценкой.

Температурный ход энтальпии реакции (4) невелик и связан, скорее всего, с недостатками в измерениях равновесного давления TiF_4 из-за малой скорости протекающих реакций. В связи с этим в данной работе наиболее надежной принята величина $\Delta_r H^\circ((4), 298 \text{ K})$, полученная при наиболее высокой температуре 573.1 К и рассчитанная по III закону термодинамики. Ей соответствует энтальпия образования трифторида титана $\Delta_r H^\circ(\text{TiF}_3(\text{к}), 298 \text{ K}) \geq -1419.1 \text{ кДж/моль}$, в пределах погрешностей согласующаяся с разностью энтальпий образования кристаллических TiF_3 и TiF_4 , оцененной в [10].

Пересчет данных из [11] в виде уравнения (2) по II и III законам термодинамики дает хорошо согласующиеся результаты: II закон — $\Delta_r S^\circ((1), 850 \text{ K}) = -18.4$; $\Delta_r H^\circ((1), 850 \text{ K}) = -102.3$, $\Delta_r H^\circ((1), 0) = 100.8 \text{ кДж/моль}$ и III закон — $\Delta_r S^\circ((1), 298 \text{ K}) = -23.5$; $\Delta_r \Phi^\circ((1), 850 \text{ K}) = -16.8 \text{ Дж/моль}$; $\Delta_r H^\circ((1), 0) = -100.9 \text{ кДж/моль}$.

Для крайних значений температурного интервала (см. выше) $\Delta_r G^\circ((1), 816 \text{ K}) = -87.3$; $\Delta_r H^\circ((1), 0) = -100.9$ и $\Delta_r G^\circ((1), 880 \text{ K}) = -86.1$; $\Delta_r H^\circ((1), 0) = -101.4 \text{ кДж/моль}$. Заметный выраженный температурный ход энтальпии реакции (1) не наблюдается, поэтому мы рекомендуем следующие величины энтальпий образования трифторида титана: $\Delta_r H^\circ(\text{TiF}_3(\text{к}), 0) = -1403.2 \pm 2.7$ и $\Delta_r H^\circ(\text{TiF}_3(\text{к}), 298 \text{ K}) = -1408.5 \pm 2.7 \text{ кДж/моль}$. Погрешность принята такой же, как для $\Delta_r G^\circ(\text{TiF}_3(\text{к}), 850 \text{ K})$ [11], с учетом погрешности $\Delta_r H^\circ(\text{AlF}_3(\text{к}))$ [20].

В табл. 4 представлены первичные экспериментальные данные из [12], которые соответствуют составу конденсированной фазы $\text{TiF}_3(\text{к})-\text{Ti}_2\text{F}_5(\text{к})$, т.е. единичной активности TiF_3 .

Отсутствие молекулярного иона TiF_4^+ в суммарном масс-спектре насыщенного пара TiF_3 не означает, что давление TiF_4^+ неизмеримо мало. Оно мо-

жет быть сравнимо или даже превышать давление TiF_3 . Это легко объясняется малой долей TiF_4^+ в индивидуальном масс-спектре TiF_4 . Аналогичные масс-спектры характерны для AlF_3 , UF_6 , ZrF_4 и др. Действительно, для фторида титана(IV) отношение $\text{TiF}_4^+ : \text{TiF}_3^+ = 0.8 : 100$ [21] (в оригинале опечатка). Уравнение Герца–Кнудсена, использованное в [12] для калибровки прибора, в этом случае можно записать как:

$$m = 443.3St(1/T)^{1/2} \left[(M^{1/2}P)_{\text{TiF}_3} + (M^{1/2}P)_{\text{TiF}_4} \right],$$

где m – масса испарившегося вещества, мг; S – площадь эффузионного отверстия, мм²; t – время испарения, с; T – температура, К; $(M^{1/2}P)$ – молекулярная масса, Да, и давление, атм., соответствующей молекулы. Подстановка численных данных из [12] приводит при 847 К к выражению:

$$8.664 \times 10^{-6} = P(\text{TiF}_4) + 0.920P(\text{TiF}_3). \quad (6)$$

На рис. 1 показана температурная зависимость логарифма произведения $i(\text{TiF}_3^+)T$, прямо пропорционального давлению пара над кристаллическим фторидом титана(III) $P = kiT$.

Подтверждением молекулярного предшественника иона TiF_3^+ является малая величина EI и ее согласие с величиной, полученной в другом опыте рассматриваемой работы. Большой коэффициент корреляции свидетельствует об отсутствии хаотичных изменений коэффициента чувствительности прибора, неизменности активности фторида титана(III) во время измерений и в итоге надежности его энтальпии сублимации. В дальнейших расчетах из соотношения (6) при 847 К принято $P^\circ(\text{TiF}_3) = 9.417 \times 10^{-6}$ атм. $\gg P(\text{TiF}_4)$. Эта величина соответствует коэффициенту чувствительности прибора $k = 1.47 \times 10^{-9}$ атм./ед. i К. С принятыми термодинамическими функциями это давление дает, по III закону термодинамики, $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_3, 0 \text{ K}) = 258.0 \pm \pm 1.8$ кДж/моль (погрешность воспроизводимости), а с рекомендованной выше стандартной энтальпией образования кристаллического трифторида – $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_3, 0 \text{ K}) = -1144.2 \pm 3.3$ кДж/моль.

В системе Ti–F в области составов TiF_3 –Ti могут существовать два соединения: довольно неустойчивый $\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa)$ (см. реакцию (5)) и разлагающийся при 693 К TiF_2 [22]. Активность TiF_2 находится на уровне, необходимом для обеспечения $a(\text{Ti}_2\text{F}_5) = 1$ в соответствии с $K^\circ(5)$. Например, при 847 К для составов TiF_3 – Ti_2F_5 $a(\text{TiF}_3) = 1$, $a(\text{TiF}_2) = 0.17$ и является нижним пределом. Для составов Ti_2F_5 –Ti эта величина является нижним пределом $a(\text{TiF}_3)$ на границе области гомогенности соединения Ti_2F_5 с титаном. При стехиометрическом составе соединения Ti_2F_5 , когда моль-

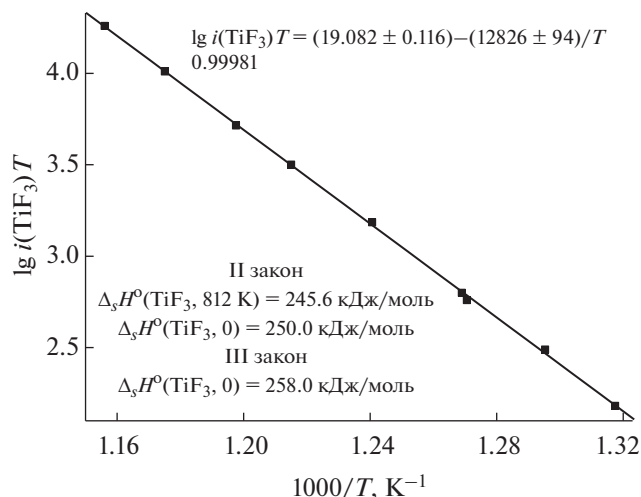
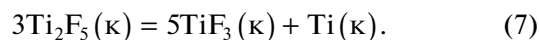


Рис. 1. Результаты обработки температурной зависимости $i(\text{TiF}_3^+) \times T$ из [12] и ее обработка по II и III законам.

ные доли ди- и трифторидов титана равны, активности $a(\text{TiF}_2)$ и $a(\text{TiF}_3)$ близки, как это принято в [20]. В дальнейших расчетах использовали средние логарифмические значения границ этого интервала, показанные в табл. 5. Это позволило рассчитывать термодинамические характеристики равновесия реакции:



Заметный температурный ход рассчитанной энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ((7), 0)$ обусловлен оценочным характером термодинамических характеристик $\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa)$ [19] и активности TiF_3 . Тем не менее с использованием принятых в этой работе значений $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_3(\kappa), 0)$ и $\Delta_f H^\circ((7), 0)$ можно вычислить $\Delta_r H^\circ(\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa), 0) = -2349.4 \pm 6.3$ и $\Delta_r H^\circ(\text{TiF}_2(\kappa), 0) = \Delta_r H^\circ(\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa), 0) - (\text{TiF}_3(\kappa), 0) - \Delta_r H^\circ((5), 0) = -933.7 \pm 68$ (-936.0 ± 6.8 при 298 К) кДж/моль. Приведенные погрешности учитывают только вклады погрешностей воспроизводи-

Таблица 5. Система состава Ti_2F_5 –Ti. Константы равновесия и стандартная энтальпия реакции (7), кДж/моль

$T, \text{ K}$	$a(\text{TiF}_3)$	$K^\circ(7) \times 10^4$	$\Delta_r H^\circ((7), 0)$
865	0.272	14.8	31.1
847	0.264	12.9	31.5
823	0.254	10.6	31.9
788	0.239	7.82	32.5
759	0.226	5.95	33.1

Примечание. $\Delta_r H^\circ((7), 0) = 32.0 \pm 3.3$ кДж/моль (усредненное значение).

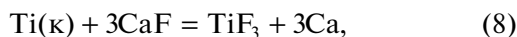
Таблица 6. Давление пара молекул атм.; N, KN и HN – номер уравнения реакции, $K^\circ((N), T)$ и $\Delta_r H^\circ((N), 0)$ соответственно

T, K	$Ca \times 10^6$	$CaF \times 10^6$	$TiF_2 \times 10^4$	$TiF_3 \times 10^5$	N3	$K8 \times 10^5$	N8	$K9 \times 10^4$	N9	$K10 \times 10^{-9}$	N10
1626	8.66	8.98	2.15	9.56	42.5	8.57	212.2	10.9	334.8	1.86	750.0
1671	17.3	19.6	5.28	38.1	47.9	26.2	202.7	10.2	344.4	9.14	746.9
1699	20.9	27.9	8.24	62.4	46.3	26.4	206.0	14.4	344.9	17.3	749.3
1693	17.0	23.8	9.96	67.2	44.0	24.5	206.3	21.8	337.9	17.0	747.1
1683	5.74	12.6	13.6	126	42.1	11.8	215.2	15.8	340.5	7.81	754.0
1660	5.74	10.2	12.9	107	43.7	19.2	205.5	18.6	333.9	7.40	745.3
1643	3.40	6.65	9.66	91.8	44.2	12.2	209.6	10.7	338.3	3.28	749.5
1627	3.54	5.80	6.46	57.4	45.7	13.0	206.6	8.17	338.9	2.28	747.7
1585	1.13	2.13	3.38	30.3	43.9	4.54	215.1	4.20	339.4	0.383	753.5
1564	1.15	1.72	2.07	20.7	48.3	6.26	208.0	2.07	344.4	0.239	750.5

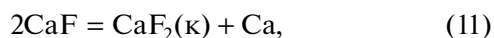
Примечание. $Ca + TiF_3 = CaF + TiF_2$ (3) $\Delta_r H^\circ((3), 0) = 44.9 \pm 1.6$ кДж/моль. $TiK + 3CaF = TiF_3 + 3Ca$ (8) $\Delta_r H^\circ((8), 0) = 208.7 \pm 3.23$ кДж/моль. $2TiF_3 + TiK = 3TiF_2$ (9) $\Delta_r H^\circ((9), 0) = 339.8 \pm 2.9$ кДж/моль. $TiK + CaF_2K = TiF_2 + Ca$ (10). $\Delta_r H^\circ((10), 0) = 749.4 \pm 2.1$ кДж/моль.

мости энтальпии реакций (5) – 2.5 кДж/моль и (7) и оценки $a(TiF_3)$ коэффициентом 2.

Полученные в [12] константы реакции (3) были обработаны аналогично [12] по III закону и привели к сильно отличающейся величине $\Delta_r H^\circ((3), 0) = 44.9 \pm 1.6$ кДж/моль. Отличие связано с другими значениями $\Delta_r H^\circ((3), T)$, использованными в данной работе. Дополнительно к газовой реакции (3) можно рассмотреть некоторые другие независимые, в том числе гетерогенные, реакции:



При расчете парциальных давлений TiF_2 и TiF_3 принято равенство коэффициентов чувствительности прибора в обоих опытах ($k = 1.47 \times 10^{-9}$ атм./ед. i K, см. выше) и активности кристаллических титана и дифторида кальция (1). Давление атомарного кальция и CaF рассчитано по константам равновесия реакции и отношениям ионных токов Ca^+ и CaF^+ :



$$K^\circ(11) = P(Ca)/P(CaF)^2 = \\ = (i(Ca)/i(CaF))/P(CaF),$$

$$P(Ca)/P(CaF) = i(Ca^+)/i(CaF^+).$$

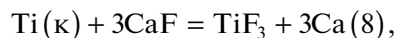
Исходные ионные токи приведены в табл. 1, результаты расчетов – в табл. 6.

Причиной применения разных способов расчета энтальпий образования фторидов титана в данной работе, скорее всего, является использование в

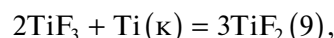
[12] разных режимов регистрации ионных токов вторичным электронным умножителем [12, 23]: интегрального ($>10^{-15}$ A) и счета ионов ($<10^{-15}$ A). Если в табл. 1 ионные токи $i(Ca^+)$ и $i(CaF^+)$ выражены в имп/с, а не в $i \times R$ (R – входное сопротивление электрометрического усилителя $\sim 10^{12}$ Ом), как $i(TiF_2^+)$ и $i(TiF_3^+)$, то они будут соответствовать токам в интервале $(2-11) \times 10^{-16}$.



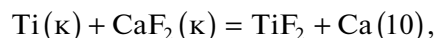
$$\Delta_r H^\circ((3), 0) = 44.9 \pm 1.6 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_r H^\circ((8), 0) = 208.7 \pm 3.23 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_r H^\circ((9), 0) = 339.8 \pm 2.9 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_r H^\circ((10), 0) = 749.4 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}.$$

Из данных табл. 6 для реакций (3), (9) и (10) следует, что $\Delta_r H^\circ(TiF_2, 0) = -647.7 \pm 6.3$, -650.2 ± 2.4 и -653.2 ± 7.1 кДж/моль соответственно. В данной работе рекомендована средняя арифметическая величина $\Delta_r H^\circ(TiF_2, 0) = -650.4 \pm 2.4$ кДж/моль. Полученное по реакции (8) значение $\Delta_r H^\circ(TiF_3, 0) = -1149.4 \pm 9.5$ кДж/моль в пределах погрешностей подтверждает рекомендованную нами выше величину, корректность сделанных допущений и в конечном итоге установление термодинамического равновесия в эффузионной камере.

В работе [24] исследован инфракрасный спектр поглощения молекулы TiF_3 в матрицах инертного газа. Напыление TiF_3 проводили испарением коммерческого препарата фторида ти-

Таблица 7. Стандартные энтальпии образования $-\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_n, 0)$ фторидов титана кДж/моль

$\text{TiF}_4(\kappa)$	TiF_4	$\text{TiF}_3(\kappa)$	TiF_3	Ссылка
1647.1 ± 3.8	1547.8 ± 4.2	$1430.2 \pm 41.8^*$	1184.5 ± 41.8	[4, 5]
1647.1 ± 2.0	1550.5 ± 3.0	1404.7 ± 10.0	1164.7 ± 5.0	[2]
—	—	—	1081.1^*	[25]
1647.1 ± 2.0 [2]	1550.5 ± 3.0 [2]	1403.2 ± 2.7	1144.2 ± 3.3	Наст. работа
$\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa)$	$\text{TiF}_2(\kappa)$	TiF_2	TiF	$\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa)$
—	—	686.6 ± 41.8	-66.9 ± 41.8	[4, 5]
—	920 ± 50	678.7 ± 10.0	-15.7	[2]
2349.4 ± 6.3	933.7 ± 6.8	650.4 ± 2.4	-15.7 [2]	Наст. работа

*Пересчитано к 0 К.

тана(III) из графитовой эффузионной камеры при давлении $\sim 10^{-4}$ атм., рассчитанном по данным [12]. В полученном спектре обнаружены частоты поглощения, отнесенные к TiF_3 и, вероятно, димеру. Отмечена инертность графита. Частоты поглощения CF_4 — возможного продукта взаимодействия фторидов титана с графитом — не обнаружены. Таким образом, подтвержден состав пара, найденный в [12].

Для увеличения содержания TiF_2 в потоке, падающем в матрицу, насыщенный при 863 К пар TiF_3 перегревался в “горячей” секции графитовой двойной эффузионной камеры с помещенной в нее титановой стружкой до 1213 К. Оценка $K^\circ(9)$, 1213 К) в [24], немного скорректированная с учетом давления насыщенного пара TiF_3 из данной работы, составляет 2.09×10^{-4} атм. и приводит к $\Delta_f H^\circ(9)$, 298 К) = 266 и $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_2)$, 298 К) = -669 кДж/моль. Надежность этой оценки невелика из-за допущения о равенстве молярных коэффициентов поглощения в ИК-спектрах TiF_2 и TiF_3 и отсутствия данных о калибровке прибора.

В табл. 7 представлены величины стандартных энтальпий образования фторидов титана из оригинальных публикаций, проанализированных в известных справочных изданиях, и результаты их пересмотра в этой работе. Рекомендованные значения приведены в итогах анализа конкретных работ. Если их несколько, они усредняются с одинаковыми статистическими весами. Погрешности представляют собой 95%-ный доверительный интервал и включают только энтальпийные вклады для реакций и справочных данных. Такой подход подчеркивает качество экспериментального материала и сделанных оценок. Учет погрешностей термодинамических функций участников равновесий существенно увеличивает величину погрешностей.

Квантово-механический расчет энтальпии образования TiF_3 [25] дает величину, хорошо согласующуюся с полученной в других теоретических

работах. В работе [25] подчеркивается сильно заниженное значение, принятое в [4]. Это действительно так, но в пределах погрешности $\Delta_f H^\circ(\text{TiF}_3, 0)$ из [4] вписывается в приведенный доверительный интервал, в [25] погрешность не приведена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реальность существования в конденсированной фазе соединений, приведенных в табл. 7, в стандартном состоянии может быть охарактеризована их термодинамической стабильностью, а именно положительной энергией Гиббса реакций превращения в наиболее устойчивые (с наименьшей энтальпией образования) продукты (табл. 8).

Учитывая малый вклад энтропийного члена в энергетический баланс реакций, можно при низких температурах приближенно принять $\Delta_r G^\circ((\text{№}), T) \sim \Delta_r H^\circ((\text{№}), T)$. Дальнейшие расчеты проведены с использованием величин энтальпий образования из данной работы (табл. 7).

Отрицательные величины стандартных энтальпий реакций (16) и (17) (табл. 8) показывают, что кристаллический фторид титана(II) — соединение термодинамически метастабильное. Его синтез сложен и состоит в нагревании смеси Ti и

Таблица 8. Энтальпии реакций диссоциации и диспропорционирования кристаллических фторидов титана, кДж/моль

№ реакции	Реакция	$\Delta_r H^\circ((\text{№}), 0)$
12	$2\text{TiF}_4 = 2\text{TiF}_3(\kappa) + \text{F}_2$	294.6
13	$3\text{TiF}_3(\kappa) = \text{TiF}_4 + \text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa)$	309.7
14	$\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa) = \text{TiF}_3(\kappa) + \text{TiF}_2(\kappa)$	12.5
15	$2\text{TiF}_2(\kappa) = \text{TiF}_4 + \text{Ti}(\kappa)$	316.9
16	$3\text{TiF}_2(\kappa) = 2\text{TiF}_3(\kappa) + \text{Ti}(\kappa)$	−8.3
17	$5\text{TiF}_2(\kappa) = \text{Ti}(\kappa) + 2\text{Ti}_2\text{F}_5(\kappa)$	−30.3

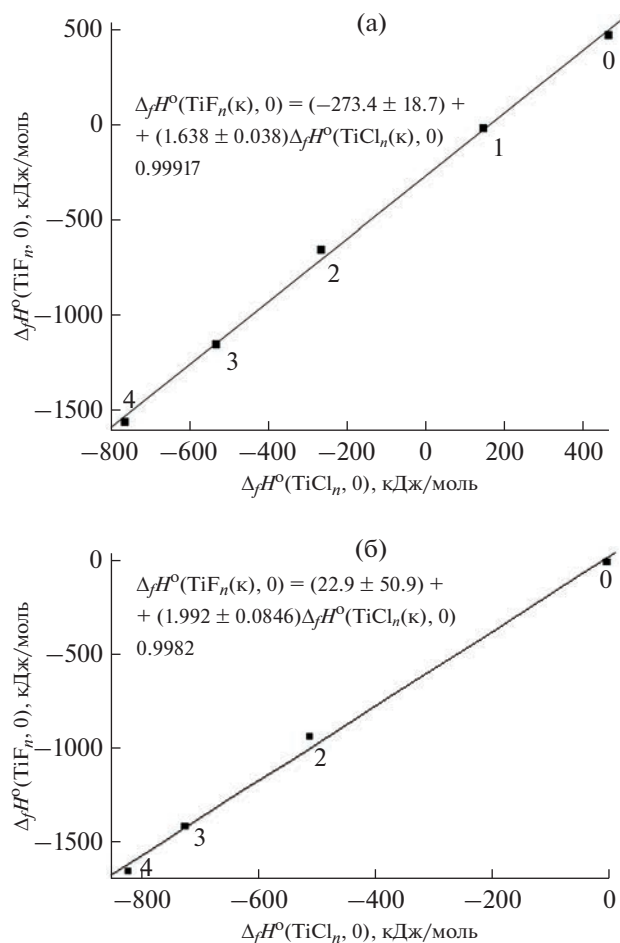


Рис. 2. Корреляционные зависимости стандартных энтальпий образования газообразных (а) и кристаллических (б) фторидов и хлоридов титана.

TiF_3 под давлением 4.0–6.5 ГПа (по-видимому, 40–65 атм.) при 700–1400°C [21].

На воздухе TiF_2 подвергается пирогидролизу до TiOF_2 и TiO_2 , поэтому температуру, при которой начинается разложение, определяли в вакууме, характерном для установок с масляным диффузионным насосом $\sim 10^{-(9-8)}$ атм. Диспропорционирование на тетрафторид и металл начинается только при 693 К [21]. Если это соответствует реакции (15), то: $\Delta_r H^\circ((15), 0) = 316.9$ кДж/моль, $\Delta_r \Phi^\circ((15), 700 \text{ K}) = 183.0$ Дж/моль К и $K^\circ((15), 700 \text{ K}) = P(\text{TiF}_4) = 8 \times 10^{-15}$ атм. Очевидно, вклад в разложение по этой схеме пренебрежимо мал. Но

Таблица 9. Энергии разрыва связей для молекул фторидов титана D_0° , кДж/моль

Связь	$\text{TiF}_3\text{--F}$	$\text{TiF}_2\text{--F}$	TiF--F	Ti--F
D_0°	483.6	571.1	743.4	564 [2]

диспропорционирование до $\text{TiF}_3(\text{k})$ по реакции (16) вполне возможно: $\Delta_r H^\circ((16), 0) = -8.3$ кДж/моль, $\Delta_r \Phi^\circ((16), 700 \text{ K}) = -17.9$ Дж/моль К, $K^\circ((16), 700 \text{ K}) = 0.5$, $a(\text{TiF}_3) = 0.7 \sim 1$. Из этого следует $P(\text{TiF}_3) \sim P^\circ(\text{TiF}_3) = 2.4 \times 10^{-7}$ атм., что может быть обнаружено по газовой выделению, приводящему к ухудшению вакуума, относительно быстрому потере массы образца и появлению налета на холодных частях установки. При этом температура 693 К задает только достаточно большую скорость реакции (16).

Метастабильность $\text{TiF}_2(\text{k})$ противоречит рассмотренному выше опыту [10], в котором $a(\text{TiF}_4) < 1$, а рассчитанная $a(\text{TiF}_3)$ тоже меньше 1. Это соответствует $a(\text{TiF}_2) = 1$. Однако при температурах < 580 К дифторид титана(II) кинетически еще достаточно устойчив, но не находится в равновесии с другими соединениями. Это согласуется с предположением о том, что реакция (4) не достигает равновесия, при этом величину энтальпии реакции (4) следует рассматривать как оценку снизу. В опыте по испарению TiF_3 [12] при температурах > 759 К кристаллическая фаза TiF_2 образоваться не могла.

В отличие от дифторида, другие галогениды титана(II) термодинамически устойчивы. Так, $\Delta_r H^\circ(0)$ реакций для хлоридов и иодидов, аналогичных реакции (16), равны 82.2 [26] и 122 [27] кДж/моль соответственно. С учетом термодинамики это связано с понижением термической устойчивости при переходе от трифторида к трииодидам титана из-за увеличения размера аниона и влияния стерических факторов.

Предложенный набор стандартных энтальпий образования газообразных фторидов титана хорошо коррелирует с аналогичным набором для хлоридов [26] (рис. 2). Это автоматически означает хорошую корреляцию и для энергий в молекулах. Для молекул фторидов они приведены в табл. 9.

Несколько хуже корреляция проявляется для кристаллических соединений. Возможной причиной является использование в [26] термодинамических функций из [4], а в данной работе — из [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в настоящей работе анализ экспериментальных данных оригинальных исследований позволил выявить некоторые методические недостатки, учесть неизвестные ранее факторы и объяснить термическое поведение фторидов титана. В результате существенно повышены надежность и точность рекомендованных величин стандартных энтальпий образования, которые могут быть включены в справочные издания и использованы в научных и технических расчетах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сорокина Е.В., Карелин В.А.* // Успехи современного естествознания. 2014. № 8. С. 134.
2. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. VII. Ч. I.
3. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
4. *Chase M.W.* // NIST-JANAF thermochemical tables. Phys. and Chem. Ref. Data, Monograph. 1998. 27. № 9. P. 1.
5. *Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.* Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Springer-Verl., 1977. P. 861.
6. *Greenberg E., Settle J.L., Hubbard W.N.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1345.
<https://doi.org/10.1021/j100813a030>
7. *Gross P., Hayman C., Levi D.L.* // XVIIth Interim. Cong. Pure Appl. Chem. Adstr. 1959. V. 1. P. 90.
8. *Hall E.H., Blocher J.M.* // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. P. 275.
<https://doi.org/10.1149/1.2428823>
9. *Леонидов В.Я., Медведев В.А.* // Фторная калориметрия. М.: Наука, 1978. 296 с.
10. *Blocher J.M., Hall E.H.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 1. P. 127.
11. *Резухина Т.Н., Горшкова Т.И., Цветков А.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1651.
12. *Zmbov K.P., Margrave J.L.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 9. P. 2893.
<https://doi.org/10.1021/j100868a021>
13. *Pankratz L.B.* // U.S. Dept. Interior, Bur. Mines Bull. 674, Washington. 1984. № 674. P. 1.
14. *Euler R.D., Westrum Jr. E.F.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 1. P. 132.
<https://doi.org/10.1021/j100819a037>
15. *Vogel M., Wenzel W.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 413. № 1–3. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.07.030>
16. *Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Шлыков С.А.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 4. С. 165.
17. *Гуричев Г.В., Петров В.М., Гуричева Н.И., Краснов К.С.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 1. С. 56.
18. *Alexander L., Beattie I.R.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. № 16. P. 1745.
<https://doi.org/10.1039/DT9720001745>
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х томах / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978–1982.
20. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 81.
21. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. IV. 592 с.
22. *Борщевский А.Я.* Масс-спектральные термодинамические исследования фторидов переходных металлов и их применение к получению фторпроизводных фуллеренов. Дис. ... докт. хим. наук. М., 2001. 245 с.
23. *Blue G.D., Green J.W., Rexato R.G. et al.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 877.
<https://doi.org/10.1021/j100798a039>
24. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 2648.
<https://doi.org/10.1063/1.1672391>
25. *Соломоник В.Г., Муханов А.А.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 62.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414010233>
26. *Никитин М.И., Снигирева Е.М., Цирельников В.И.* // ТВТ. 1992. Т. 30. № 6. С. 1069. *Nikitin M.I., Snigireva E.M., Tsirel'nikov V.I.* // High Temperature. 1992. V. 30. № 6. P. 881.
27. *Никитин М.И., Косинова Н.М., Цирельников В.И.* // ТВТ. 1992. Т. 30. № 4. С. 691.

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.122:541.49+546.593

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III)
С АНИОНАМИ ТИОЛСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. И. В. Миронов^{a, *}, В. Ю. Харламова^a, Ц. Ху^b

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

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Исследованы равновесия ступенчатого замещения $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+ + \text{OH}^- = \text{Au}(\text{bipy})\text{ClOH}^+ + \text{Cl}^-$ и $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+ + 2 \text{OH}^- = \text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+ + 2 \text{Cl}^-$ в водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$ и $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl), $\lg \beta_1 = 9.22$, $\lg \beta_2 = 16.61$. Для бипиридных комплексов $\text{Au}(\text{bipy})\text{X}_2^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$) при pH 2.0 и 7.4 исследованы редокс-взаимодействия с анионами тиолсодержащих кислот (глутатион, цистеин, тиомалат). Во всех случаях на начальном этапе наблюдалось быстрое восстановление золота(III) до золота(I) с одновременным высвобождением бипиридила. Детальный анализ УФ-спектров показал, что основным продуктом восстановления золота(III) являются высокоустойчивые тиолатные комплексы золота(I). Наличие дальнейших более медленных стадий зависит от исходного соотношения тиола к золоту.

Ключевые слова: азотсодержащие лиганды, комплексообразование, глутатион, цистеин, тиомалат

DOI: 10.31857/S0044457X22601651, **EDN:** JDZGEF

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы золота представляют собой интересный и важный класс соединений, имеющих широкое практическое применение, в частности, они используются при синтезе и функционализации наночастиц [1, 2] и особенно в медицине [3–6]. Комплексы золота(III) оказывают сильное ингибирующее действие на рост клеток и являются перспективными противоопухолевыми препаратами. Однако практическое использование комплексов золота(III) и золота(I), особенно в физиологических условиях, неминуемо сопряжено с их взаимодействием с компонентами окружающей среды, например с тиолсодержащими кислотами (RS): цистеином, дипептидами на его основе, глутатионом и т.д. В то же время процессы с участием комплексов золота(III) и тиолов изучены недостаточно. Два важнейших вида таких процессов — замещение лигандов без изменения степени окисления и редокс-превращения — часто не являются медленными. В работах [7, 8] подробно рассмотрено взаимодействие AuCl_4^- с тиомалатом (TM) и фенантролиновых комплексов золота(III) с глутатионом (GSH). В настоящей рабо-

те изучены бипиридные комплексы $\text{Au}(\text{bipy})\text{X}_2^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$), которые также много были испытаны в качестве противоопухолевых средств и имеют характеристики, близкие к характеристикам фенантролиновых комплексов [4, 9]. Помимо исследований с GSH изучены взаимодействия $\text{Au}(\text{bipy})\text{X}_2^+$ с тиомалатом и цистеином при pH 2 и 7.4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор HAuCl_4 [10], хлористый натрий (ос. ч.), соляную кислоту (фиксанал), фосфатный буфер с pH 6.86 (фиксанал), L-глутатион восстановленный (АО “Вектон”, Россия, >98%), L-цистеин (“Реахим”, Россия, >98%), меркаптоянтарную (тиояблочную, H_3TM) кислоту (TCI, Япония, >98%, рацемат), 2,2'-бипиридил (Reanal, Венгрия, ч. д. а.), раствор NaOH (без CO_2), прокипяченную бидистиллированную воду. Концентрацию HAuCl_4 устанавливали по УФ-поглощению раствора ($\epsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 314 нм, среда 0.1 M HCl).

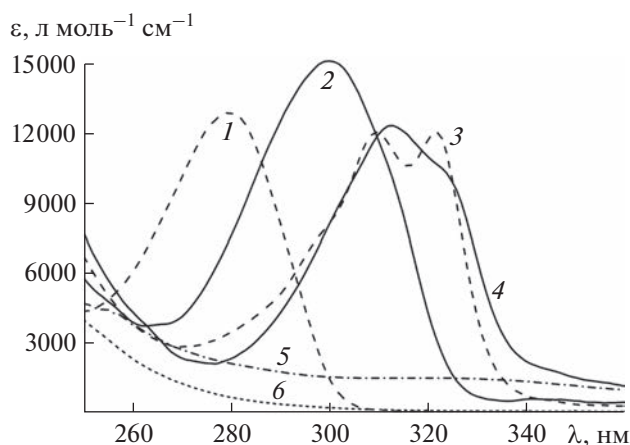


Рис. 1. УФ-спектры поглощения форм: 1 – бипиридил, 2 – Hbipy^+ , 3 – Au(bipy)(OH)_2^+ , 4 – Au(bipy)Cl_2^+ , 5 – $(\text{AuGSH})_m$, 6 – Au(GSH)_2 .

Все эксперименты проводили при 25°C (водяной термостат U2) и $I = 0.20 \text{ M}$ (NaCl), что близко к составу физиологического раствора.

Комплекс Au(bipy)Cl_2^+ получали в растворе. Раствор, содержащий щелочь NaOH ($0.75 \cdot C_{\text{Au}}$) и бипиридил ($1.1 \cdot C_{\text{Au}}$), нагревали почти до кипения, затем к нему добавляли раствор HAuCl_4 . Использование щелочи необходимо во избежание перехода основной части бипиридила в Hbipy^+ , что сильно замедлило бы дальнейшее замещение. Избыток бипиридила (10%) применяли для того, чтобы при дальнейшем замещении Cl^- на OH^- гарантированно сохранить бипиридил во внутренней сфере. В ходе процесса замещения Cl^- в AuCl_4^- на бипиридил образуется промежуточный продукт – желтый осадок двойной соли $\text{Au(bipy)Cl}_2 \cdot \text{AuCl}_4$ [11, 12]. Поэтому раствор нагревали почти до кипения в течение 1 ч до полного растворения осадка. После охлаждения на основании разницы масс растворов до и после нагревания компенсировали потерю воды. Полученные таким образом растворы ($C_{\text{Au}} = 8.75 \times 10^{-3} \text{ M}$) использовали в качестве исходных для дальнейших исследований. Каких-либо изменений их внешнего вида и УФ-спектров не наблюдалось, по крайней мере в течение нескольких месяцев. Комплекс Au(bipy)(OH)_2^+ в растворе получали из Au(bipy)Cl_2^+ замещением 2Cl^- на 2OH^- после выдерживания в среде фосфатного буфера с pH 7.4 не менее 1 ч.

Растворы тиолов готовили непосредственно перед экспериментами из сухих реактивов.

Измерения pH проводили при помощи стеклянного комбинированного электрода ЭСК 10301/7 (прибор Radelkis OP-208). Время установления

потенциала составляло не более 5 мин. Электрод калибровали по растворам сильной кислоты HCl в 0.2 M NaCl , т.е. измеряемые величины pH были равны $-\lg[\text{H}^+]$. Необходимое для расчетов ионное произведение воды при 25°C и 0.2 M NaCl составляло $\lg K_w = 13.76$ [13]. Исходный фосфатный буфер (pH 6.86) доводили до pH 7.4 добавлением щелочи; для pH 2.0 использовали HCl .

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр) в диапазоне длин волн 220–400 нм, $l = 0.1\text{--}1 \text{ см}$, раствор сравнения – вода. В кинетических экспериментах к раствору, содержащему комплекс золота(III), 0.2 M NaCl , а также буфер (0.02 M) или HCl (0.01 M), добавляли рассчитанный объем тиола, быстро перемешивали и начинали сканирование спектров через определенные промежутки времени. Мертвое время составляло 10–15 с. В большинстве случаев $C_{\text{Au}} = (0.50\text{--}1.0) \times 10^{-3} \text{ M}$, соотношение $C_{\text{RS}}/C_{\text{Au}} = 0.6\text{--}5.0$. Несколько экспериментов выполнено при $C_{\text{Au}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ и $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}} = 50$.

Определение констант замещения из экспериментальной функции образования проводили согласно [8]. Идентификацию продуктов превращения комплексов золота(III) в редокс-процессе осуществляли по УФ-спектрам. Для этого экспериментальный спектр полученного раствора $A(\lambda_i)$ разлагали на вклады от бипиридила и возможных комплексов золота(III) и золота(I), все спектры которых $\varepsilon_{ij}(\lambda_i)$ были получены независимо: $\{A(\lambda_i)/l = \sum \varepsilon_{ij}(\lambda_i)C_j\}$, см. рис. 1, а также [7, 10, 14].

Разложение проводили при помощи множественной регрессии, определяемые коэффициенты – концентрации форм. Разложение считали приемлемым, если стандартное отклонение аппроксимации было соизмеримо с приборной погрешностью измерения оптической плотности и не превышало 0.01. Формы неокисленных тиолов также учитывались, если имели заметный вклад в поглощение. Окисленные формы тиолов незначительно поглощают в более коротковолновой области [7]. Пример разложения для одного из растворов показан на рис. 2. Данный спектр хорошо описывается суммой спектров $(\text{AuGSH})_m$, Au(bipy)(OH)_2^+ и бипиридил.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замещение Cl^- на OH^- в Au(bipy)Cl_2^+

При увеличении pH раствора комплекс золота(III) с 2,2'-бипиридилем Au(bipy)Cl_2^+

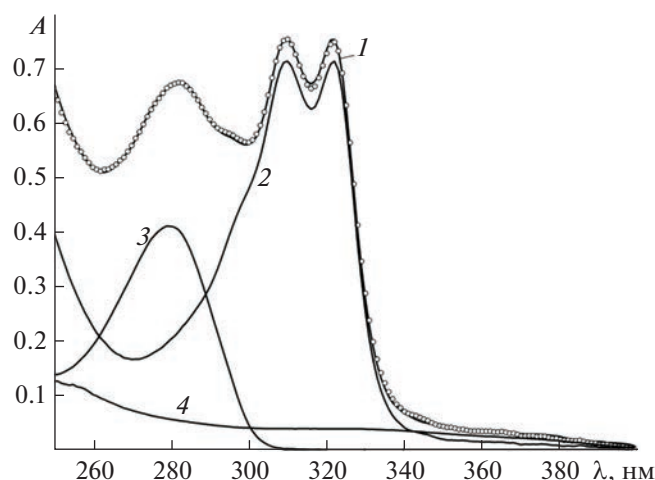
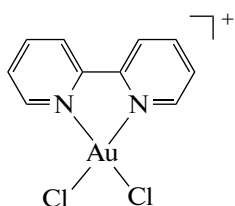
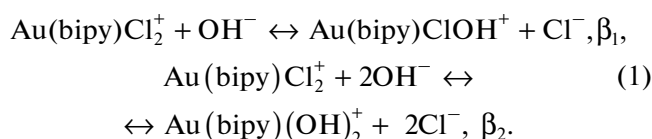


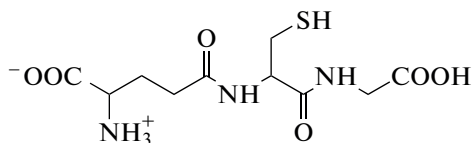
Рис. 2. Разложение экспериментального спектра на вклады форм. $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М, $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}} = 1/1$, pH 7.4, $l = 0.1$ см, $\tau = 13$ с (время после смешения). Спектры: 1 – экспериментальный, 2 – $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$, 3 – bipy , 4 – $(\text{AuGSH})_m$, кружки – сумма спектров 2–4. Стандартное отклонение аппроксимации $s = 0.005$.



подвергается ступенчатому замещению:



Равновесия замещения Cl^- на OH^- в $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ изучали рН-метрически согласно [8]. Предвари-



способны легко восстанавливать комплексы золота(III). Реакции обычно нестехиометричны, и получается набор окисленных форм тиола от дисульфида RSSR до сульфоновой кислоты RSO_3H [7]. В условиях большого избытка тиола преобладает дисульфид. Именно эта ситуация реализуется в медицинских экспериментах. В физиологических условиях концентрация GSH составляет в цитоплазме 1×10^{-3} М и выше. В плазме крови кон-

тельно была определена константа протонирования бипиридила: $K_{1\text{H}} = (3.02 \pm 0.07) \times 10^4$. Вторая константа $K_{2\text{H}} = 35$ [15] может оказывать влияние только при более низких значениях рН по сравнению с использованными в данной работе. Затем раствор, содержащий $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$, с исходным рН 3.0 и $C_{\text{NaCl}} = 0.2$ М титровали NaOH . Интервалы времени между добавками порций щелочи составляли 10 мин, хотя изменения потенциала занимали меньшее время. Экспериментальные и рассчитанные для полученных значений $\lg \beta_1 = 9.22$, $\lg \beta_2 = 16.61$ величины функции образования:

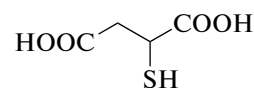
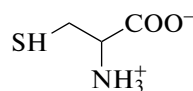
$$\begin{aligned} n_{\text{экс}}^* &= (C_{\text{OH}} - C_{\text{H}}^0 + \alpha_{\text{Hbipy}} C' + [\text{H}^+]) / C_{\text{Au}}, \\ n_{\text{расч}}^* &= (\beta_1 X + 2\beta_2 X^2) / (1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2) \end{aligned} \quad (2)$$

показаны на рис. 3. В выражениях (2) $\alpha_{\text{Hbipy}} \cdot C'$ – добавка, обусловленная присутствием в растворе избытка ($C' = 0.1 C_{\text{Au}}$) бипиридила, $\alpha_{\text{Hbipy}} = (K_{1\text{H}}[\text{H}^+] + 2K_{2\text{H}}K_{1\text{H}}[\text{H}^+]^2) / (1 + K_{1\text{H}}[\text{H}^+] + K_{2\text{H}}K_{1\text{H}}[\text{H}^+]^2)$, $X = [\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$, $[\text{OH}^-] = K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$, $[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}}$, поскольку $C_{\text{Cl}} \gg C_{\text{Au}}$.

Как следует из этих данных, в физиологических условиях (рН 7.4, $C_{\text{NaCl}} = 0.16$ М) основной формой бипиридинного комплекса золота(III) и лиганда являются $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ и bipy . При рН 2.0, наоборот, основные формы – $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ и Hbipy^+ . УФ-спектры комплексов и лигандов имеют высокую интенсивность в максимумах (приблизительно вдвое ниже, чем для phen) и значительное различие по положению (рис. 1).

Редокс-взаимодействие $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ и $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с тиолами

Глутатион (GSH), L -цистеин (Cys) и тиомалат (TM)



центрация свободных тиолов (Cys , GSH , дипептиды цистеина) резко ниже – около 1.5×10^{-5} М, однако высокой ((6–8) $\times 10^{-4}$ М) является концентрация неокисленного цистеина (Cys-34) в составе альбумина. При этом допустимая концентрация золота составляет $\sim 1 \times 10^{-5}$ М. Таким образом, тиол присутствует в большом избытке.

Золото(III) может восстанавливаться до золота(I) и золота(0). Однако в присутствии тиолатов

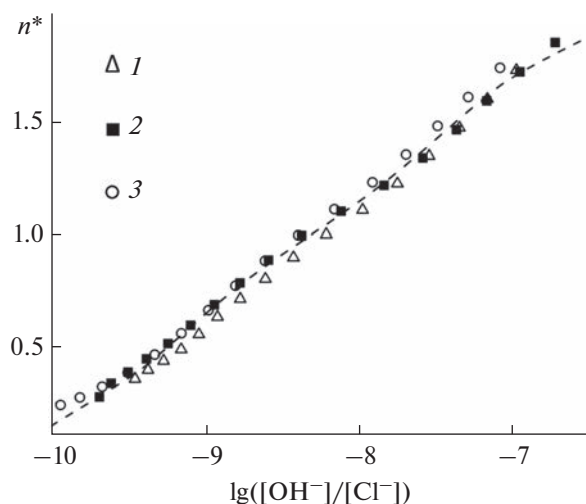


Рис. 3. Функция образования — зависимость n^* от $\lg([OH^-]/[Cl^-])$. $C_{Au} = 5 \times 10^{-4}$ (1); 1×10^{-3} (2); 2×10^{-3} М (3). Символы — эксперимент, штриховая линия — расчетные данные.

и хлорид-ионов восстановление надолго стабилизируется на этапе золота(I). В своих экспериментах по восстановлению тиолами в присутствии 0.2 М NaCl мы никогда не видели появления золота(0). Золото(I) способно образовывать два вида тиолатов: полимерные $Au_m(RS)_n$ с фрагментом $Au-S(R)-Au$ и $m \sim n$ при недостатке тиола, а также обычные бис-комплексы $Au(RS)_2$ при его избытке. Из-за возрастания протонирования тиольной группы лиганда при движении в кислую область доля бис-комплексов сильно снижается, однако при pH 7–7.4 и большом избытке тиола бис-комплексы полностью доминируют над полимерами. В полимерном комплексе с GSH степень полимеризации (m) неизвестна. Для ТМ основной полимерный комплекс — циклический тетрамер, $m = 4$ [16]. Хотя тиомалат сам не присутствует в организме, он входит в состав препарата миокризина, широко применяемого в терапии ревматоидного артрита. В случае цистеина полимерный комплекс $AuHCys^0$ представляет собой очень мелкий и чрезвычайно плохо растворимый белый осадок. Тиолаты золота(I) имеют очень высокие константы устойчивости. В зависимости от pH все комплексы и лиганды могут образовывать множество протонированных форм благодаря наличию $-COO^-$ и $-NH_2$ -групп, которые не заняты в координации, но способны присоединять ионы H^+ . Чтобы не отвлекаться на детали, связанные с разным протонированием форм, в дальнейшем мы будем использовать общепринятые обозначения, опуская заряд и имея в виду, что они относятся к сумме форм разной степени

протонирования, например, $GSH = \sum GSH_i^{i-3}$ или $Au(TM)_2 = \sum Au(TM)_2H_i^{i-5}$.

Редокс-процесс взаимодействия золота(III) с тиолами может включать несколько стадий, две из которых являются основными: 1) замещение лиганда в комплексе золота(III) на тиолат; 2) внутрисферный редокс-процесс, приводящий к восстановлению золота(III) до золота(I) и двухэлектронному окислению тиолата. В большинстве известных примеров [7, 8, 17], а также в данной работе эти стадии являются достаточно быстрыми. Например, для замещения лигандов (скорость имеет обычный общий второй порядок), по данным [17], при $C_{RS} \sim 1 \times 10^{-3}$ М величина $\tau_{1/2} \sim 0.01-0.1$ с, а для редокс-процесса она приблизительно на порядок больше. Подробности внутрисферного редокс-процесса неизвестны. Для схожих процессов взаимодействия золота(III) с сульфидами и платины(IV) с физиологическими тиолами [18] экспериментально показано, что скорость этой стадии имеет не обычный первый, а второй порядок (дополнительный по тиолу). Несмотря на многочисленные попытки, общепринятого объяснения этому факту нет. Другая особенность состоит в том, что редокс-процесс практически не идет в безводных растворителях [19]. Это согласуется с тем, что внутрисферный тиолат, потеряв два электрона, переходит в анион сульфеновой кислоты ($RS^- - 2e^- + H_2O = RSO^- + 2H^+$). Отметим также, что даже при избытке золота(III) тиол обычно не расходуется полностью на окисление, а значительная часть его идет на комплексообразование с образующимся золотом(I), что обусловлено очень высокой устойчивостью этих комплексов. Таким образом, на стадии редокс-процесса даже при недостатке тиола образуется не только его окисленная форма, но и соизмеримое количество полимерного $Au_m(RS)_n$. Помимо основных стадий 1 и 2 возможны и другие. При большом избытке тиола процесс фактически завершается: основная окисленная форма тиола — дисульфид ($RSOH + RSH = RSSR + H_2O$), основная форма золота — тиолатный бис-комплекс золота(I) $Au(RS)_2$ в нейтральной и щелочной области, полимерный $Au_m(RS)_n$ — в кислой. При недостатке тиола оставшееся после стадий 1 и 2 золото(III) продолжает более медленно восстанавливаться продуктами неполного окисления тиола ($RSOH$ и RSO_2H), которые постепенно переходят в сульфоновую кислоту RSO_3H , и тиолом из состава образовавшегося полимера $Au_m(RS)_n$.

На рис. 4 показаны спектры двух растворов, содержащих изначально $Au(bipy)Cl_2^+$ при pH 2.0 и $C_{RS}/C_{Au} = 1$, через 1 мин после добавления ТМ и GSH.

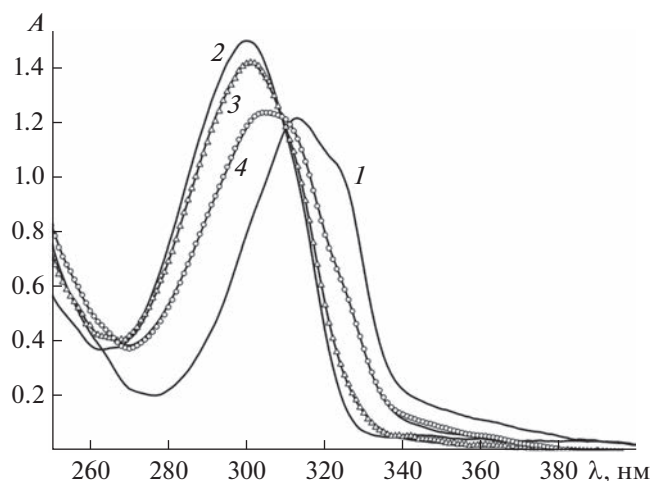


Рис. 4. Изменение УФ-спектра раствора при редокс-взаимодействии Au(bipy)Cl_2^+ с ТМ (3) и GSH (4) для $\tau = 1$ мин, $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М, $C_{\text{RS}}/C_{\text{Au}} = 1/1$, pH 2.0, $l = 0.1$ см. 1 – исходный комплекс, 2 – Hbipy^+ .

Сразу после смешения происходит резкое смещение максимума спектра комплекса в сторону свободного лиганда, что свидетельствует о его высвобождении и, следовательно, восстановления золота(III) до золота(I). Отметим, что образование комплексов золота(I) с bipy нехарактерно. Здесь же показано соответствие между экспериментальным спектром (сплошная линия) и линейной комбинацией спектров возможных компонентов Au(bipy)Cl_2^+ , Hbipy^+ и Au_mTM_m или Au_mGSH_m (значки). В обоих случаях стандартное отклонение аппроксимации равно 0.005 (150 точек), следовательно, именно эти компоненты являются основными продуктами в данных условиях. На рис. 5 показаны изменения концентрации комплекса Au(bipy)Cl_2^+ во времени (кинетический профиль) при pH 2.0 для разных соотношений $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}$.

Следует отметить значительное резкое изменение концентрации комплекса золота(III) на самом начальном этапе. Наблюдаемая картина полностью аналогична взаимодействиям Au(phen)(OH)_2^+ [8]. Напомним, однако, что основная часть превращений (стадии 1 и 2, см. выше) протекает за время $\tau < 10$ с и распознается в нашем исследовании только по продуктам. Поэтому эти диаграммы (рис. 4) отражают в основном процессы восстановления Au(bipy)Cl_2^+ по дополнительным маршрутам, например, под действием недоокисленных форм тиола. Можно отметить, что, как и в работе [7], с ростом pH эти процессы заметно замедляются, хотя исходные изменения остаются быстрыми. Так, в отличие от pH 2.0 (рис. 5), при pH 7.4 после быст-

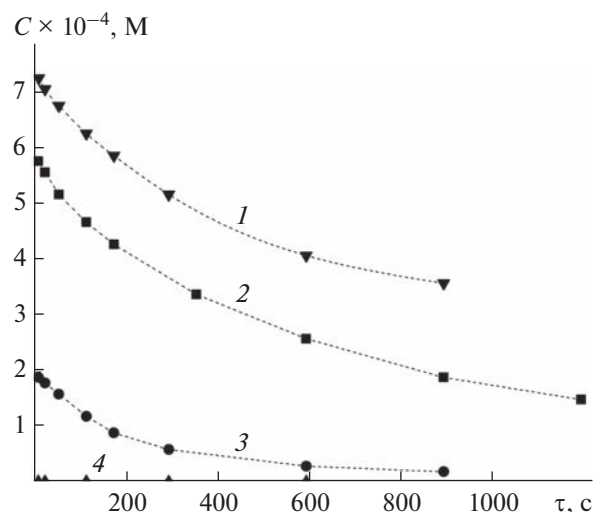


Рис. 5. Кинетический профиль Au(bipy)Cl_2^+ . pH 2.0, $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}$: 1 – 0.6/1, 2 – 1/1, 3 – 2/1, 4 – 5/1.

рого протекания реакции в первые секунды далее концентрация комплекса Au(bipy)Cl_2^+ не изменяется, по крайней мере в течение 15 мин. Однако более подробный анализ влияния pH пока невозможен, поскольку он влияет на всех участников процесса (комплекс, тиол и его формы).

Для этих же условий замена GSH на ТМ приводит лишь к небольшому ускорению процесса. Однако значительных различий в рассматриваемых редокс-процессах не наблюдается. При этом, в отличие от цистеина и GSH, в молекуле ТМ нет аминогруппы, поэтому ее влияние на рассматриваемые редокс-процессы отсутствует.

В условиях, близких к используемым в медицинских экспериментах ($C_{\text{Au}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{GSH}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М, pH 7.4, 0.2 М NaCl), никаких качественных отличий не наблюдается. Из-за очень большого избытка GSH уже менее чем через 13 с редокс-процесс полностью заканчивается. В спектре раствора фиксируются только bipy и Au(GSH)_2 , а исходный комплекс Au(bipy)(OH)_2^+ отсутствует (рис. 6).

Использование цистеина в большинстве случаев ведет к образованию мутных растворов вследствие выделения полимерного AuHCys^0 . Таким образом, появление белой мути свидетельствует о протекании процесса восстановления золота(III) до золота(I). При небольшом количестве мути в тонкой кювете съемка спектров возможна несмотря на искажения. Эти эксперименты также не показали качественных отличий. Для небольших соотношений $C_{\text{Cys}}/C_{\text{Au}}$ быстрый начальный процесс сменялся более медленным до-

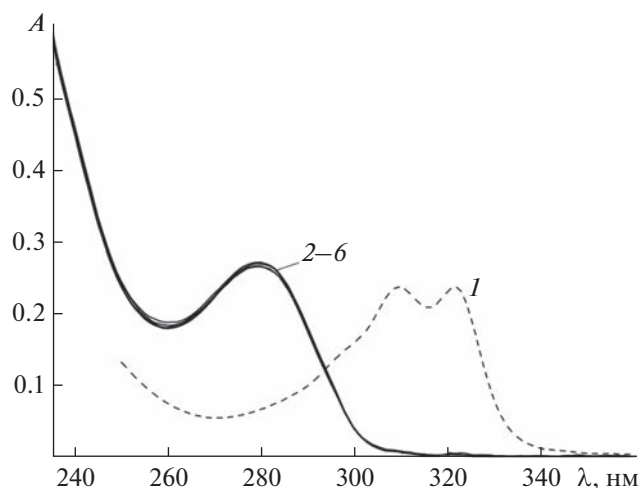


Рис. 6. Изменение УФ-спектров поглощения при взаимодействии $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с глутатионом. $C_{\text{Au}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}} = 50/1$, pH 7.4, $l = 1 \text{ cm}$. $\tau = 0$ (1), 13 (2), 30 с (3), 1 (4), 3 (5), 10 мин (6).

восстановлением золота(III) под действием недоокисленных форм цистеина (рис. 7).

При более высоких соотношениях ($C_{\text{Cys}}/C_{\text{Au}} \geq 5$) и pH 7.4 основной формой золота(I) является растворимый *бис*-комплекс $\text{Au}(\text{Cys})_2$ и муть не возникает. Как и в случае GSH и ТМ, в этих условиях происходит быстрое и количественное восстановление золота(III) до золота(I) (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редокс-процессы взаимодействия бипиридных комплексов золота(III), $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ и $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с тиолами не имеют каких-либо качественных отличий от процессов с участием аналогичных фенантролиновых комплексов и AuCl_4^- ни по набору стадий, ни по продуктам. Кроме того, при взаимодействии бипиридных комплексов золота(III) с разными тиолами также никаких качественных отличий не наблюдается.

Во всех случаях за короткое время происходят стадии замещения и внутрисферного редокс-процесса, а дальнейшее протекание процесса закономерно зависит от соотношения $C_{\text{RS}}/C_{\text{Au}}$. Близким является и общее время процессов. В то же время редокс-взаимодействие комплексов золота(III) с анионами тиолсодержащих кислот является важнейшим процессом в медицинском применении комплексов золота(III), приводящим к полному изменению исходного комплекса и превращению его в тиолатный комплекс золота(I). Лигандами в этом комплексе являются тиолаты из окружающей среды. При этом комплексы зо-

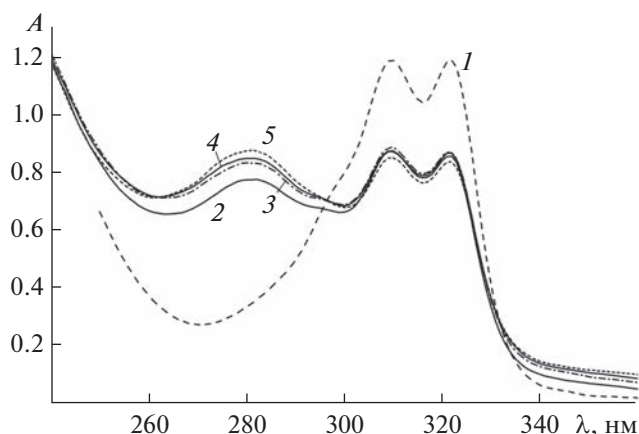


Рис. 7. Изменение УФ-спектров поглощения при взаимодействии $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с цистеином. $C_{\text{Au}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{Cys}}/C_{\text{Au}} = 1/1$, pH 7.4, $l = 0.1 \text{ cm}$. $\tau = 0$ (1), 12 (2), 30 с (3), 3 (4), 15 мин (5).

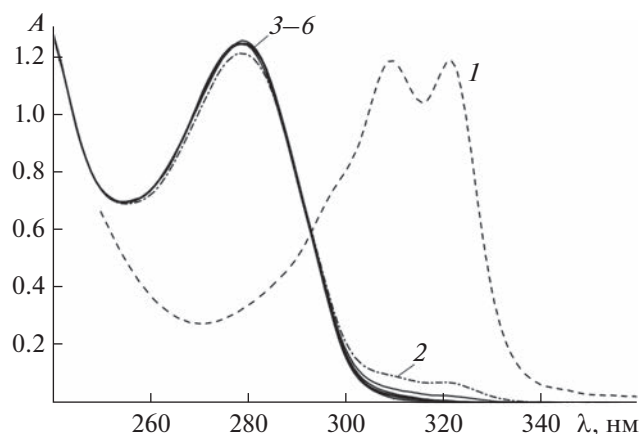


Рис. 8. Изменение УФ-спектров поглощения при взаимодействии $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с цистеином. $C_{\text{Au}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Cys}}/C_{\text{Au}} = 5/1$, pH 7.4, $l = 1 \text{ cm}$. $\tau = 0$ (1), 15 (2), 30 с (3), 2 (4), 3 (5), 5 мин (6).

лота(I) способны к очень быстрому обмену лигандами. Таким образом, все особенности исходного комплекса утрачиваются. Это показывают и результаты выполненной работы: когда тиол присутствует в большом избытке (рис. 6), $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ и $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ менее чем за 10 с превращаются в обычные тиолатные, возможно, смешанные *бис*-комплексы золота(I). В связи с этим напрашивается вывод, что именно тиолатные комплексы золота(I) типа $\text{Au}(\text{RS})_2$ обеспечивают высокую противоопухолевую активность, а не комплексы золота(III). При этом высокая активность золота многократно проверена и сомнений не вызывает.

Таким образом, вместо синтеза множества новых комплексов золота(III) и проверки их на активность, возможно, целесообразнее обратить большее внимание на обычные тиолатные комплексы золота(I), к тому же методики их синтеза хорошо известны. Если же идти по пути получения все новых комплексов золота(III), то встает вопрос, на который нет ясного ответа: какое свойство комплекса золота(III) следует считать положительным для усиления противоопухолевых свойств, т.е. требуется ориентир, позволяющий понять, в каком направлении развивать синтез. Так, существует мнение, что позитивным является медленное взаимодействие полученного комплекса с восстановителями. Однако комплексы $\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2^+$ и $\text{Au}(\text{bipy})\text{X}_2^+$ взаимодействуют с тиолами быстро, но при этом проявляют хорошие цитотоксические свойства (низкие IC_{50}) [4, 9, 20–22].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brinas R.P., Hu M., Qian L. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 975.
<https://doi.org/10.1021/ja076333e>
2. Corthey G., Giovanetti L.J., Ramallo-Lopez J.M. *et al.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 3413.
<https://doi.org/10.1021/nn100272q>
3. Brown D.H., Smith W.E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. P. 217.
4. Gabbiani C., Casini A., Messori L. // Gold Bull. 2007. V. 40. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/BF03215296>
5. Radisavljević S., Petrović B. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 379.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00379>
6. Alhoshani A., Sulaiman A.A.A., Sobai H.M.A. *et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 3973.
<https://doi.org/10.3390/molecules26133973>
7. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. P. 120500.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120500>
8. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 972.
9. Nobili S., Mini E., Landini I. *et al.* // Med. Res. Rev. 2010. V. 30. № 3. P. 550.
<https://doi.org/10.1002/med.20168>
10. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 583.
<https://doi.org/10.1007/s10953-020-00994-0>
11. Ахмадулина Н.С., Чураков А.В., Ретивов В.М и др. // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 9. С. 611.
12. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Kubasov A.S. *et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. P. 99.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10070099>
13. Harned H.S., Owen B.B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. N.Y.: Reinhold, 1950.
14. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0735-y>
15. Jakusch T., Buglyó P., Tomaz A.I. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 339. P. 119.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00919-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00919-2)
16. LeBlanc D.J., Smith R.W., Wang Z. *et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. V. 18. P. 3263.
<https://doi.org/10.1039/A7008271>
17. Đurović M.D., Bugarčić Ž.D., Heinemann F.W., Eldik R. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3911.
<https://doi.org/10.1039/C3DT53140F>
18. Liu Y., Tian H., Xu L. *et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 5660.
<https://doi.org/10.3390/ijms20225660>
19. Brown D.H., Paton M., Smith W.E. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 66. P. L51.
20. Casini A., Kelter G., Gabbiani C. *et al.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. P. 1139.
<https://doi.org/10.1007/s00775-009-0558-9>
21. Messori L., Marcon G., Orioli P. // Bioinorg. Chem. Appl. 2003. V. 1. № 2. P. 177.
<https://doi.org/10.1155/S1565363303000141>
22. Marcon G., Carotti S., Coronello M. *et al.* // J. Med. Chem. 2002. V. 45. P. 1672.
<https://doi.org/10.1021/jm010997w>

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2023 г. Г. П. Жарков^a, *, М. А. Ястремская^a, А. В. Павлушин^a,
Ю. С. Петрова^a, Л. К. Неудачина^a

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

*e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 25.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Методом спектрофотометрического титрования при $I = 1.0$ моль/л ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$) и $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ изучен процесс комплексообразования акваиона палладия(II) с глицином (Gly), β -аланином (β -Ala) и таурином (Tau) в водном растворе. Установлено, что в условиях эксперимента в системе $\text{H}-\text{Pd}-\text{Gly}$ при pH 0 образуется монокомплекс, а при pH 1 – моно- и бис-комплексы. В системе $\text{H}-\text{Pd}-\beta\text{-Ala}$ при pH 1 образуется монокомплекс, а при pH 2 – моно- и бис-комплексы. В системе $\text{H}-\text{Pd}-\text{Tau}$ при pH 1 и 2 образуется монокомплекс. Рассчитаны значения молярных коэффициентов поглощения: максимум поглощения глицинатного монокомплекса $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ приходится на $\lambda = 370$ нм и $\epsilon = 203$ л/(моль см), а бис-комплекса $[\text{PdGly}_2]^0$ – на $\lambda = 325$ нм и $\epsilon = 274$ л/(моль см); β -аланинатного $[\text{Pd}\beta\text{-Ala}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и тауринатного $[\text{PdTau}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ монокомплексов – на $\lambda = 365$ нм, $\epsilon = 342$ и 297 л/(моль см) соответственно; β -аланинатного бис-комплекса $[\text{Pd}\beta\text{-Ala}_2]^0$ – на $\lambda = 330$ нм и $\epsilon = 549$ л/(моль см). Рассчитаны логарифмы концентрационных констант образования глицинатных ($\lg\beta_1 = 15.03 \pm 0.07$, $\lg\beta_2 = 28.97 \pm 0.28$), β -аланинатных ($\lg\beta_1 = 13.94 \pm 0.05$, $\lg\beta_2 = 25.24 \pm 0.06$) и тауринатных ($\lg\beta_1 = 9.74 \pm 0.08$) комплексов палладия (II).

Ключевые слова: глицин, β -аланин, таурин, спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22601377, **EDN:** JCKMXP

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что комплексные соединения палладия(II) проявляют биологическую активность [1–4]. Однако данных по изучению процессов комплексообразования палладия(II) с биополимерами сравнительно немного [5, 6]. Это связано с тем, что константы образования комплексов Pd^{2+} определить сложнее, чем константы образования комплексов других двухзарядных катионов, таких как Cu^{2+} , Ni^{2+} или Zn^{2+} .

Одной из основных проблем является стабильность акваиона Pd^{2+} только в очень кислых растворах, медленный гидролиз происходит при $\text{pH} > 1$. В связи с этим равновесия с участием акваиона Pd^{2+} должны быть исследованы при значениях $\text{pH} < 1$. Метод pH-потенциометрии недостаточно точен при определении констант устойчивости комплексов в области $\text{pH} < 2$, так как в области высокой концентрации протонов и невысокой концентрации катионов металла процесс комплексообразования не будет приводить к

существенному изменению величины pH, т.е. к такому изменению, которое превышало бы в 3–10 раз ошибку эксперимента [7]. Более надежным в этом случае считается метод спектрофотометрии. Важным преимуществом данного метода является также возможность сделать выводы о строении исследуемых комплексов ионов металлов на основе спектров поглощения их растворов [7].

В литературе описан синтез глицинатных и β -аланинатных кристаллических комплексов палладия(II) и исследование их структуры различными методами [8–11]. Однако методом спектрофотометрии процесс комплексообразования палладия(II) с элементарными аминокислотами в водном растворе исследован только для глицинатных систем [12–14]. Похожие исследования систем, содержащих β -аминокислоты, в частности β -аланин и таурин, ранее проводились методом pH-потенциометрии [15, 16], который не подходит для данных систем.

Цель настоящей работы – исследование процесса комплексообразования палладия(II) с эле-

ментарными β -аминокислотами в водном растворе методом спектрофотометрии. В работе при $I = 1.0$ моль/л ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$) и $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ определены максимумы поглощения обнаруженных комплексов и концентрационные константы их образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллические аминокислоты квалификации “х. ч.” с содержанием основного вещества 99.9% без дальнейшей очистки.

Приготовление рабочего раствора с содержанием 0.04 моль/л палладия(II) и 1 моль/л хлорной кислоты проводили по следующей методике. На аналитических весах брали навеску металлического палладия массой 0.2661 г, к нему добавляли 10 мл 37%-ной соляной кислоты ($\rho = 1.182$ г/см³) квалификации “х. ч.”, по каплям приливали 58%-ную азотную кислоту ($\rho = 1.356$ г/см³) квалификации “х. ч.” до полного растворения металлического палладия. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры. Небольшими порциями присыпали гипофосфит натрия $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ до полного обесцвечивания раствора. Полученную палладиевую чернь обрабатывали дистиллированной водой до нейтральной реакции на хлорид-ионы (качественная реакция с нитратом серебра(I)). Промытую палладиевую чернь растворяли в 1.1 г 58%-ной азотной кислоты при небольшом нагреве. После растворения палладиевой черни приливали 15.5 г 65%-ного раствора хлорной кислоты ($\rho = 1.556$ г/см³) квалификации “х. ч.”. Кипятили до появления густых белых паров. Количественно переносили раствор в мерную колбу объемом 100.0 мл, дистиллированной водой объем доводили до метки. Содержание хлорной кислоты уточняли аликотметрическим титрованием аликвотной части рабочего раствора с рН-потенциометрической индикацией к.т.т.

рН-потенциометрическое титрование проводили 0.2 М раствором NaOH , приготовленным из фиксанала. Величину рН измеряли на иономере И160-МИ фирмы ООО “Измерительная техника”. Калибровку иономера проводили с использованием стандартных буферных растворов 1.68, 6.86 и 9.18 с учетом зависимости их рН от температуры.

Комплексообразование в системах $\text{H}-\text{Pd}-\text{L}$ изучали методом спектрофотометрического титрования. Титруемые растворы с постоянной концентрацией Pd^{2+} 0.001 моль/л готовили с содержанием HClO_4 , равным 1, 0.1 и 0.01 моль/л. Для поддержания ионной силы растворов постоянной к каждому из них добавляли NaClO_4 в таком количестве, чтобы суммарная концентрация HClO_4 и NaClO_4 была равна 1 моль/л. Аликвотные части

(10.0 мл) титруемого раствора помещали в серию полимерных стаканов. В качестве растворов титрантов использовали 0.1 М растворы аминокислот, порции титрантов от 0 до 1.0 мл дозировали с шагом 0.1 мл. Таким образом получили серию растворов с постоянной концентрацией Pd^{2+} 0.001 моль/л и переменной концентрацией лигандов от 0 до 0.01 моль/л при различном содержании HClO_4 , равном 1, 0.1 и 0.01 моль/л, и постоянной ионной силе 1 моль/л.

Регистрацию спектров поглощения проводили через 24 ч после приготовления серии растворов. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Растворы последовательно помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см. Между порциями растворов кюветы промывали этиловым спиртом и высушивали. Для каждого раствора снимали спектры поглощения с помощью спектрофотометра Evolution 350 фирмы Thermo Fisher Scientific (США) в диапазоне длин волн 190–600 нм с шагом 1 нм.

Константы образования исследуемых комплексов рассчитывали по данным спектрофотометрического титрования с помощью комплекса программ ChemEqui [17]. В программе реализуется метод наименьших квадратов для вычисления равновесных констант и связанных величин на основе экспериментальных результатов практически любого физико-химического метода. Равновесные константы рассчитываются путем поиска наилучшего соответствия экспериментальных данных и предполагаемой химической модели равновесной системы. В данной работе в рамках одного алгоритма обрабатывались кривые титрования при 41-й длине волны от 300 до 500 нм с шагом 5 нм, минимизация осуществлялась методом Гаусса–Ньютона, в основе метода лежит поиск минимума суммы квадратов разностей $(A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2$. Для расчета A_{calc} на каждом шаге по текущим оценкам равновесных констант производили расчет равновесных концентраций. Для этого был применен закон сохранения массы вещества в форме системы уравнений (1), где C_{H} , C_{M} и C_{L} – аналитические (общие) концентрации базисных компонентов, а $[\text{H}]$, $[\text{M}]$ и $[\text{L}]$ – их равновесные концентрации. При моделировании предполагали, что в системе устанавливаются равновесия общего вида (2) с константами равновесий (3). В расчетах использовали константы образования протонированных форм лигандов: глицина – $\lg\beta_{101} = 9.66$, $\lg\beta_{201} = 12.10$ ($I = 1.0$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$); β -аланина – $\lg\beta_{101} = 10.14$, $\lg\beta_{201} = 13.81$ ($I = 1.0$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$); таурина – $\lg\beta_{101} = 8.90$ ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$) [18]. Оценку точности величин $\lg\beta_{ijk}$ осуществляли с помощью подпрограммы анализа устойчивости решения.

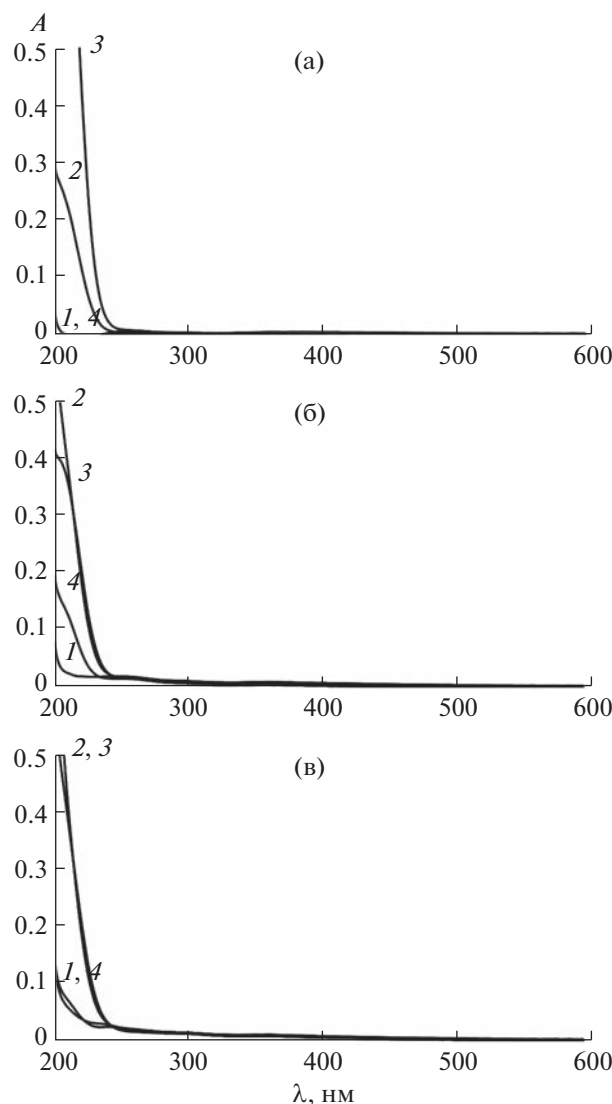


Рис. 1. Спектры поглощения систем H–Gly (а), H–β-Ala (б) и H–Tau (в): $C_{\text{HClO}_4} = 1$ моль/л, $I - C_L = 0$ моль/л, $2 - C_{\text{Gly}} = 0.01$ моль/л, $3 - C_{\beta\text{-Ala}} = 0.01$ моль/л, $4 - C_{\text{Tau}} = 0.01$ моль/л ($I = 1.0$ моль/л ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$), $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $l = 1$ см).

$$\begin{cases} C_H = [H] + \sum i\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \\ C_M = [M] + \sum j\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k, \\ C_L = [L] + \sum k\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \end{cases} \quad (1)$$



$$\beta_{ijk} = \frac{[H_iM_jL_k]}{[H]^i [M]^j [L]^k}. \quad (3)$$

Определение числа поглощающих форм осуществляли методом Уоллеса и Каца с помощью программы TRIANG [19]. Метод основан на определении ранга матрицы светопоглощения A .

Ранг матрицы определяют приведением матрицы к треугольному виду по методу исключения Гаусса и последовательным сравнением диагональных элементов с полученной матрицей ошибок E [20].

Для уточнения максимумов собственного светопоглощения частиц в программном пакете OriginPro проводили аппроксимацию рассчитанных спектров собственного светопоглощения встроенной пиковой функцией Бигауссиан (Bigaussian). Данная функция описывает левый и правый фронты пика двумя кусочно-заданными гауссианами, представленными в виде:

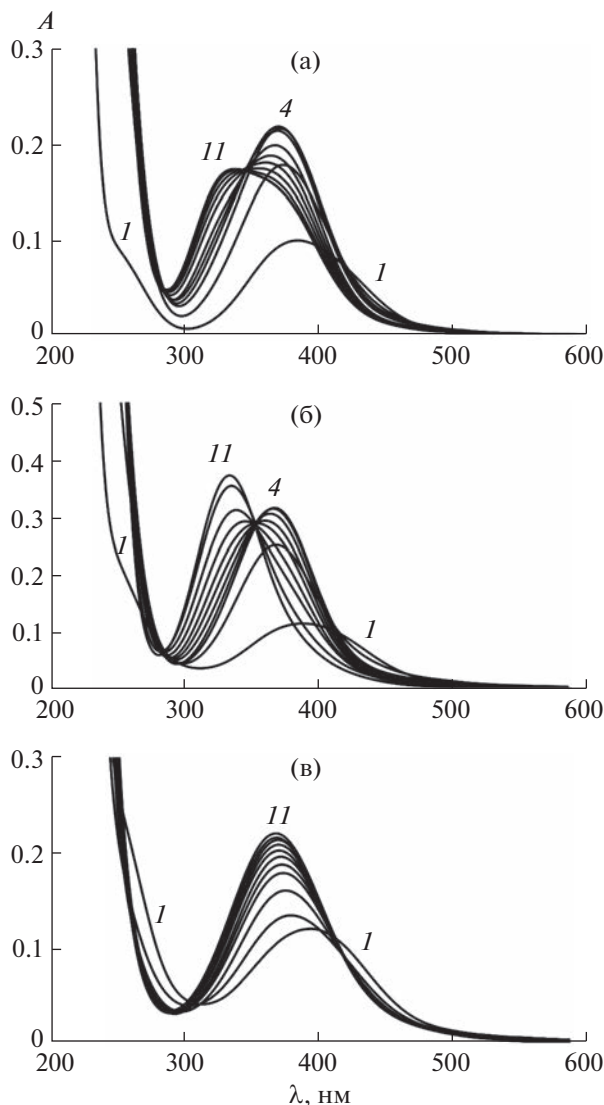


Рис. 2. Спектры поглощения систем H–Pd–L: $C_{Pd} = 0.001$ моль/л; а – $C_{HClO_4} = 0.1$ моль/л, L = Gly; б – $C_{HClO_4} = 0.01$ моль/л, L = β -Ala; в – $C_{HClO_4} = 0.01$ моль/л, L = Tau; C_L : 1 – 0, 2 – 0.001, 3 – 0.002, 4 – 0.003, 5 – 0.004, 6 – 0.005, 7 – 0.006, 8 – 0.007, 9 – 0.008 моль/л, 10 – 0.009, 11 – 0.1 моль/л ($I = 1.0$ моль/л ($HClO_4 + NaClO_4$), $t = 25 \pm 1^\circ C$, $l = 1$ см).

$$\begin{cases} \varepsilon = a \exp\left(-0.5\left(\frac{\lambda - b}{c}\right)^2\right) (\lambda < b) \\ \varepsilon = a \exp\left(-0.5\left(\frac{\lambda - b}{d}\right)^2\right) (\lambda > b), \end{cases} \quad (4)$$

где a – высота пика, b – центр пика, c и d – ширины левого и правого фронтов пика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были зарегистрированы спектры систем в отсутствие палладия(II) с переменной концентрацией лигандов 0 и 0.01 моль/л при различном содержании $HClO_4$, равном 1, 0.1

и 0.01 моль/л, и постоянной ионной силе 1 моль/л (рис. 1). На основании рис. 1 можно сделать вывод, что в условиях эксперимента в диапазоне длин волн от 300 до 500 нм различные формы аминокислот не поглощают. Таким образом, при построении химической модели их поглощение в диапазоне длин волн от 300 до 500 нм учитывать не требуется.

По данным серии спектров систем H–Pd–L (рис. 2) в диапазоне длин волн от 300 до 500 нм с шагом 20 нм получали квадратные матрицы светопоглощения A (11 строк, 11 столбцов), где строки соответствуют i -ой длине волны, столбцы – величине оптической плотности, измеренной при i -ой длине волны в j -ом растворе серии. С по-

Таблица 1. Число поглощающих частиц в исследуемых системах в условиях эксперимента

Система	pH	<i>n</i>
H–Pd–Gly	0	2
	1	3
H–Pd–β-Ala	0	1
	1	2
	2	3
H–Pd–Tau	0	1
	1	2
	2	2

мощью программы TRIANG [19] проводили расчет экспериментального ранга матрицы светопоглощения *A*, который равен числу поглощающих частиц *n*. Результаты расчета представлены в табл. 1. Выводы, полученные методом Уоллеса и Каца, хорошо согласуются с выводами, полученными изобестическим методом. Например, на рис. 2а имеются две изобестические точки при $\lambda = 350$ и 420 нм, свидетельствующие о наличии трех поглощающих частиц в системе H–Pd–Gly при pH 1.

С помощью комплекса программ ChemEqui [17] рассчитаны логарифмы общих концентрационных констант образования обнаруженных комплексов в исследуемых системах. Результаты расчета представлены в табл. 2. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными. На основании данных табл. 2 можно сделать вывод, что в ряду лигандов глицин–β-аланин–таурин устойчивость комплексов палладия(II) закономерно понижается.

Руководствуясь рекомендациями комиссии по равновесным процессам Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), константы, полученные в работах [15, 16], можно считать сомнительными, так как для их определения применялся метод pH-потенциометрии [6]. В работе [15] при общих концентрациях базисных компонентов 0.001 моль/л исследование комплексообразования проводилось в диапазоне pH от 2 до 10. Это не согласуется с результатами настоящей работы. Существование глицинатных и β-аланинатных моно- и бис-комплексов при тех же общих концентрациях базисных компонентов было доказано в диапазоне pH от 0 до 2. При повышении pH существенный вклад вносит процесс гидролиза. В работе [15] влияние гидролиза не учитывалось. Более того, в работах [15, 16] исследование комплексообразования палладия(II) с некоторыми аминокислотами проводилось в присутствии хлорид-ионов, но при расчете констант их влияние не учитывалось.

С помощью комплекса программ ChemEqui [17] были рассчитаны спектры собственного поглощения частиц $\varepsilon-f(\lambda)$ (рис. 3), обнаруженных в исследуемых системах. Полученные зависимости с помощью OriginPro аппроксимировали встроенной функцией Бигауссиан (Bigaussian). Спектральные характеристики некоторых частиц в водном растворе представлены в табл. 3.

На рис. 4 представлены рассчитанные по предполагаемой модели и полученные экспериментально профили спектрофотометрического титрования системы H–Pd–β-Ala при pH 2. Для количественной оценки адекватности модели были рассчитаны коэффициенты детерминации R^2 . Значения рассчитанных коэффициентов детерми-

Таблица 2. Общие концентрационные константы образования моно- и бис-комплексов в исследуемых системах ($I = 1.0$ моль/л ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$), $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Система	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	Источник
H–Pd–Gly	15.03 ± 0.07	28.97 ± 0.28	Настоящая работа
	н.д.	26.84^*	[12]
	15.25	27.5	[14]
	10.38^{**}	19.29^{**}	[15]
	н.д.	17.58^{***}	[16]
H–Pd–β-Ala	13.94 ± 0.05	25.24 ± 0.06	Настоящая работа
	8.73^*	15.79^*	[15]
H–Pd–Tau	9.74 ± 0.08	н.д.	Настоящая работа
	н.д.	13.34^{***}	[16]

* $I = 0.15$ моль/л (KCl), $t = 20^\circ\text{C}$. ** $I = 0.5$ моль/л (KNO_3), $t = 20^\circ\text{C}$. *** I = нет данных, $t = 27^\circ\text{C}$. Примечание: н.д. – нет данных.

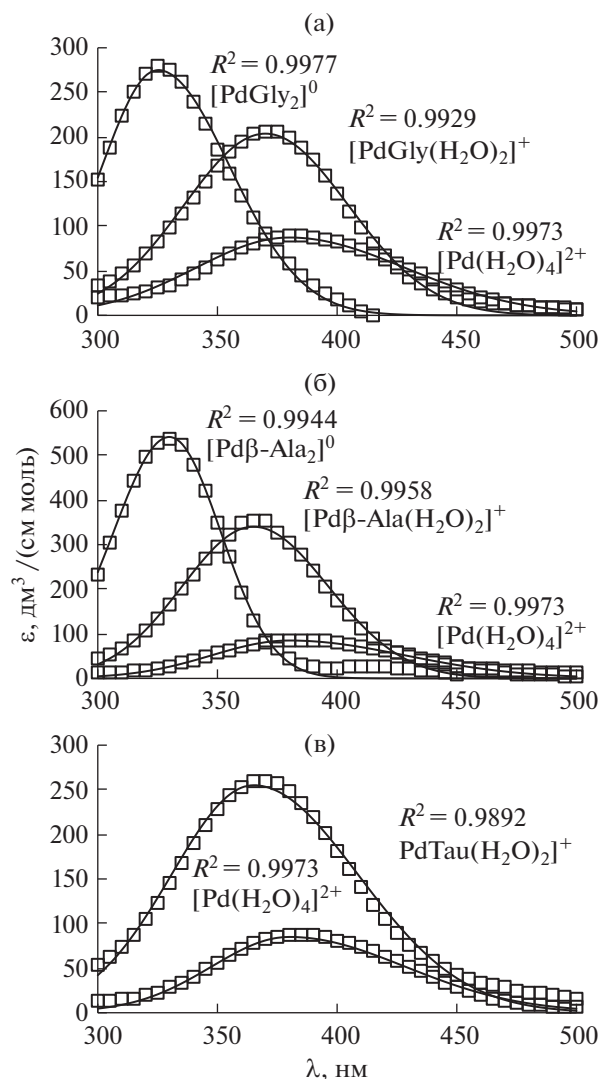


Рис. 3. Спектры собственного поглощения частиц в системах: а – Н–Pd–Gly; б – Н–Pd–β-Ala; в – Н–Pd–Tau.

нации лежат в диапазоне 0.9–0.99, что свидетельствует о весьма высокой адекватности модели.

При сопоставлении положения экспериментально наблюдаемого максимума $d-d$ -полосы поглощения при 380 нм с литературными данными (табл. 3) установлено, что в системе Н–Pd присутствует частица $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с хромофором $[\text{Pd}; 4\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}]$. С ростом концентрации глицина до 0.01 моль/л при pH 0 в спектрах системы Н–Pd–Gly наблюдается смещение положения максимума $d-d$ -полосы поглощения к 370 нм и одновременный рост ее интенсивности. При сравнении с литературными данными (табл. 3) установлено, что в системе Н–Pd–Gly при pH 0 с ростом концентрации глицина до 0.01 моль/л образуется ча-

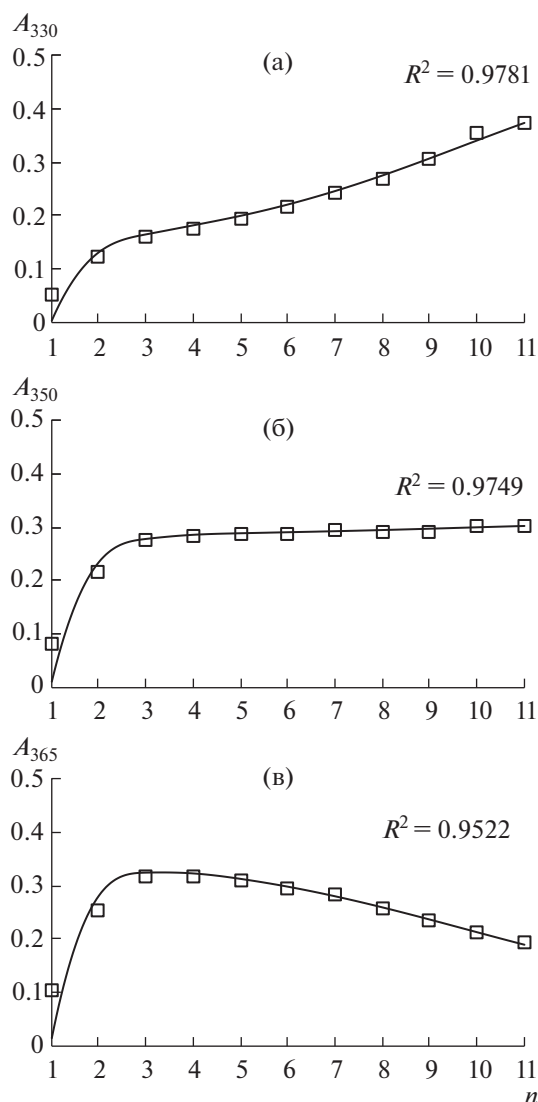


Рис. 4. Профили спектрофотометрического титрования системы Н–Pd–β-Ala при pH 2 и $\lambda = 330$ (а), 350 (б), 365 нм (в).

стица $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ с хромофором $[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$. В диапазоне концентраций глицина от 0.005 до 0.01 моль/л при pH 1 в спектрах системы Н–Pd–Gly (рис. 2а) наблюдается смещение положения максимума $d-d$ -полосы поглощения к 325 нм. При сравнении с литературными данными (табл. 3) установлено, что в системе Н–Pd–Gly при pH 1 в диапазоне концентраций глицина от 0.005 до 0.01 моль/л образуется частица $[\text{PdGly}_2]^0$ с хромофором $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{NH}_2}; 2\text{O}_{\text{COO}}]$.

Незначительное отличие в положении максимумов $d-d$ -полос, соответствующих образующимся в системах Н–Pd–L комплексам, может быть обусловлено схожим составом их внутренней координационной сферы. Следовательно,

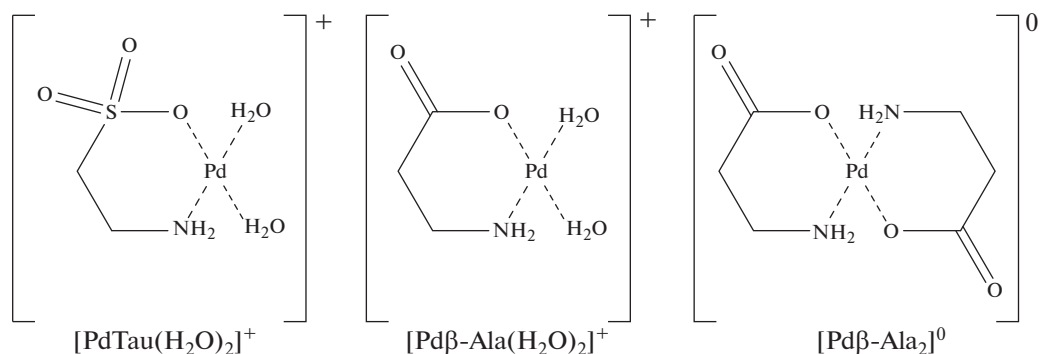


Рис. 5. Предполагаемые структуры комплексов палладия(II) с элементарными β-аминокислотами в водном растворе.

Таблица 3. Спектральные характеристики некоторых частиц в водном растворе

Частица	λ_{max}	ϵ_{max}	Состав хромофора	Источник
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	380	86	$[\text{Pd}; 4\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}]$	Настоящая работа
	380	83		[21]
	380	84		[22]
	379	78		[23]
	380	83		[24]
$[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	370	203	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$	Настоящая работа
	370	208		[14]
$[\text{PdGly}_2]^0$	325	274	$[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{NH}_2}; 2\text{O}_{\text{COO}}]$	Настоящая работа
	322	270		[14]
	325	278		[12]
$[\text{Pd}\beta\text{-Ala}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	365	342	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$	Настоящая работа
$[\text{Pd}\beta\text{-Ala}_2]^0$	330	539	$[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{NH}_2}; 2\text{O}_{\text{COO}}]$	
$[\text{PdTau}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	365	254	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{SO}_3}]$	

комплексы палладия(II) с элементарными β-аминокислотами в водном растворе могут иметь структуру, представленную на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных спектрофотометрического титрования с помощью комплекса программ ChemEqui [17] рассчитаны значения логарифмов констант образования комплексов в системах $\text{H}-\text{Pd}-\text{L}$, где L — глицин, β-аланин и таурин. Установлено что в ряду лигандов глицин—β-аланин—таурин устойчивость моно- и бис-комплексов палладия(II) закономерно понижается. Рассчитаны также основные спектральные характеристики образующихся комплексов. С использованием спектральных характеристик высказаны предположения о структуре комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность д. х. н. В.П. Соловьеву за подробную инструкцию по оформлению входных данных, вносимых в программу ChemEqui.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salishcheva O.V., Prosekov A.Yu., Moldagulova N.E. et al.* // Proceedings of Universities. Appl. Chem. Biotechnol. 2022. V. 11. № 4. P. 651.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-651-662>
2. *Batyrenko A.A., Mikolaichuk O.V., Ovsepyan G.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 6. P. 1260.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221060426>
3. *Denisov M.S., Dmitriev M.V., Eroshenko D.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 56.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619010054>
4. *Efimenko I.A., Dobrynina N.A., Shishilov O.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 4. P. 233.
<https://doi.org/10.1134/S1070328412020029>
5. *Kiss T., Sovago I., Gergely A.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 4. P. 597.
<https://doi.org/10.1351/pac199163040597>
6. *Sovago I., Kiss T., Gergely A.* // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. № 5. P. 1029.
<https://doi.org/10.1351/pac199365051029>
7. *Бек М., Надьнал И.* // Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989.
8. *Isaeva E.I., Gorbunova V.V., Nazarova A.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 12. P. 2296.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220120129>
9. *Appleton T.G., Bailey A.J., Bedgood D.R. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 2. P. 217.
<https://doi.org/10.1021/ic00080a008>
10. *Nakayama K., Komorita T., Shimura Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 10. P. 2930.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2930>
11. *Bondarenko V.S., Gabuda S.P., Mal'chikov G.D. et al.* // J. Struct. Chem. 1977. V. 17. № 3. P. 412.
<https://doi.org/10.1007/BF00746658>
12. *Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Dudko A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 10. P. 1570.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412100123>
13. *Shoukry M.M., Khairy E.M., Saeed A.* // J. Coord. Chem. 1988. V. 17. № 4. P. 305.
<https://doi.org/10.1080/00958978808073921>
14. *Anderegg G., Malik S.C.* // Helv. Chim. Acta. 1976. V. 59. № 5. P. 1498.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19760590511>
15. *Kollmann J., Hoyer E.* // J. Praktische Chem. 1974. V. 316. № 1. P. 119.
<https://doi.org/10.1002/prac.19743160116>
16. *Farooq O., Ahmad N., Malik A.U.* // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1973. V. 48. № 3. P. 475.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80379-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80379-1)
17. *Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al.* // J. Chem. Soc. 1998. V. 2. № 6. P. 1489.
<https://doi.org/10.1039/a708245b>
18. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, Version 8.0, 2004
19. *Wallace R.M., Katz S.M.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 12. P. 3890.
<https://doi.org/10.1021/j100794a511>
20. *Харпли Ф., Бёрзес К., Оллок Р.* // Равновесия в растворах. М.: Мир, 1980.
21. *Anderegg G., Wanner H.* // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 113. № 2. P. 101.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)82229-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)82229-X)
22. *Elding L.I.* // Inorg. Chim. Acta. 1972. V. 6. P. 647.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91874-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91874-7)
23. *Rasmussen L., Jørgensen Chr.K., Sjövall J. et al.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2313.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-2313>
24. *Shi T., Elding L.I.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 3. P. 735.
<https://doi.org/10.1021/ic950935u>

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФРАКЦИЙ КОМПОНЕНТОВ В КАСКАДЕ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КОЛОНН МЕТОДАМИ РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. А. Е. Костянян^а, *, Ю. В. Царева^а, В. В. Белова^а

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

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

Поступила в редакцию 24.08.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Приведены результаты экспериментального исследования процесса экстракционного выделения из растворов концентрированных фракций компонентов на установке, состоящей из пяти последовательно соединенных многоступенчатых экстракционных колонн, методом рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии при многократной загрузке в установку раствора разделяемых компонентов. Подтверждена адекватность ранее разработанной математической модели реальному процессу и справедливость полученных уравнений для моделирования и разработки различных вариантов рассматриваемых процессов разделения.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, рециркуляционная жидкостно-жидкостная хроматография, выделение из растворов концентрированных фракций компонентов

DOI: 10.31857/S0044457X22601468, EDN: JDFBZF

ВВЕДЕНИЕ

Применение методов жидкостно-жидкостной хроматографии, используемых в настоящее время в основном для разделения и очистки фармацевтических соединений в аналитических и препаративных целях [1–25], может существенно упростить существующие технологические процессы выделения из растворов и очистки промежуточных и конечных продуктов в производствах химической и других родственных отраслей промышленности. Для практической реализации таких комбинированных экстракционно-хроматографических процессов в промышленном масштабе нами было предложено использовать широко распространенное в промышленности экстракционное оборудование — секционированные горизонтальными перегородками (тарелками) многоступенчатые колонны и смесительно-отстойные экстракторы [26–28]. Рассматриваемые процессы экстракционного разделения, базирующиеся на принципах хроматографии, отличаются простотой технологической схемы (в одной технологической операции разделяются многокомпонентные смеси), высокой чистотой получаемых продуктов и малым расходом органических растворителей и химических реагентов.

Для выделения концентрированных фракций разделенных компонентов из растворов был предложен метод рециркуляционной хроматографии [29, 30] с многократным введением пробы и проведен анализ различных вариантов таких процессов на основе распределения Гаусса. Однако такой подход может быть использован для корректного описания хроматографических пиков при кратковременном (импульсном) вводе пробы, т.е. в процессах аналитического разделения, когда эффективность хроматографической установки, оцениваемая числом равновесных ступеней, достаточно высока. В промышленных экстракционно-хроматографических процессах для достижения высокой производительности необходимо загружать в установку большие объемы раствора разделяемых продуктов, т.е. требуется длительная загрузка. Кроме того, эффективность промышленных экстракционных установок обычно не превышает 50–100 равновесных ступеней. Математическое описание и анализ рассматриваемых процессов разделения на экстракционных установках, состоящих из каскада равновесных ступеней и работающих в режиме рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии, приведены в работе [31].

Цель настоящей работы – экспериментальная проверка теории, изложенной в вышеупомянутой публикации, при помощи установки для жидкостно-жидкостной хроматографии, состоящей из каскада ситчатых экстракционных колонн.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка. Лабораторная установка состояла из пяти ситчатых экстракционных колонн, последовательно соединенных по потоку тяжелой фазы, двух емкостей для проточной (“подвижной” в терминах хроматографии) тяжелой фазы (одна – для раствора компонентов, другая – для чистой фазы), перистальтического насоса Heidolph Pumpdrive 5101, спектрофотометрического детектора (спектрофотометр Аквилон UVV 101.4 M, длина волны 270 нм), соединенного с компьютером, и емкости для сбора подвижной фазы на выходе из детектора.

В колоннах, изготовленных из трубки FEP 6.4 × 6 мм, с интервалом 35 мм размещены 25 ситчатых тарелок из фторопласта толщиной 3 мм с 13 отверстиями диаметром 0.25 мм.

Растворители и реактивы. В качестве экстракционной системы и выделяемых соединений использовали стандартные в исследованиях процессов жидкостно-жидкостной хроматографии двухфазную систему гексан–изопропиловый спирт–вода в эквивалентном объемном соотношении и фармацевтические продукты – кофеин и кумарин.

Методика проведения экспериментов. Процессы выделения, концентрирования и разделения компонентов проводятся в замкнутом двухфазном жидкостно-жидкостном контуре. После загрузки исходного раствора компонентов выходящий из последней (пятой) колонны поток тяжелой фазы подается на вход первой колонны, и компоненты циркулируют в замкнутом контуре. После определенного числа циклов (проходов определенного компонента загруженной пробы через установку) контур размыкается, и в установку с расходом, равным скорости ее циркуляции в контуре, подается тяжелая проточная фаза, с которой выводятся фракции компонентов.

Были проведены две серии опытов: 1) концентрирование одного компонента (кофеина или кумарина) при двукратной загрузке его раствора в установку; 2) концентрирование двух компонентов (кофеина и кумарина) при двукратной загрузке раствора смеси компонентов в установку. В обоих случаях вторую загрузку проводили в начале второго цикла. Длительность каждой загрузки составляла 1 мин. В опытах первой серии длина линии рецикла при концентрировании кумарина равнялась $L = 15.5$ м (объем 27 мл), вторую загрузку проводили через 39 мин после первой; при концентрировании кофеина $L = 7$ м (объем

12.5 мл), вторая загрузка – через 20 мин после первой. При концентрировании раствора двух компонентов (кофеина и кумарина) $L = 65.5$ м (объем 116 мл), вторая загрузка – через 60 мин после первой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 сопоставлены опытные (а) и расчетные (б) хроматограммы кофеина и кумарина при одной загрузке раствора соответствующего компонента в установку. Теоретические хроматограммы рассчитывали по уравнению [31]:

$$X_{nl}(t) = \frac{e^{-aN(t-t_s)}}{\tau_s} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{\exp(jN - i + 1)}{\sqrt{2\pi(jN - i + 1)}} \left[\frac{aN(t - (j-1)b - t_s)}{jN - i + 1} \right]^{jN - i + 1} \times (1) \right. \\ \left. \times \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\},$$

где $a = \frac{1}{1 - S_f + S_f K_D}$ – безразмерный параметр; $b = V_r/V_c$ – отношение объемов линии рецикла V_r и установки V_c ; N – число теоретических ступеней; n – номер цикла циркуляции и количество проходов компонента K_D через установку; S_f – доля объема, занимаемая непроточной (неподвижной) легкой фазой в установке, $S_f = V_s/V_c$; V_s – объем, занимаемый в установке неподвижной фазой; $X = x/\bar{x}$ – безразмерная концентрация компонента K_D , $\bar{x} = Q/V_c = x_s F \tau_s / V_c$ – средняя концентрация компонента K_D в установке после загрузки раствора компонент; Q – количество компонента K_D в загруженной пробе, x_s – концентрация компонента K_D в загруженном растворе; F – объемная скорость расхода проточной тяжелой фазы, раствора компонента и циркуляции тяжелой фазы в замкнутом контуре; $t = \frac{\tau F}{V_c}$ – безразмерное время, $t_s = \tau_s F / V_c$ – безразмерное время загрузки раствора компонента K_D .

При расчете хроматограмм в уравнение (1) подставляли значение $n = 1$. По экспериментальным хроматограммам с помощью формул (2) и (3) были определены параметры K_D и N для кумарина ($K_D = 0.48$; $N = 23$) и кофеина ($K_D = 0.11$; $N = 44$). Отметим, что полученные значения весьма близки к определенным в работе [32] для кумарина ($K_D = 0.46$; $N = 26$) и кофеина ($K_D = 0.1$; $N = 39$).

$$K_D = \frac{(\tau_R - \tau_m)V_m}{\tau_m V_s} = \frac{(\tau_R - \tau_m)(1 - S_f)}{\tau_m S_f}, \quad (2)$$

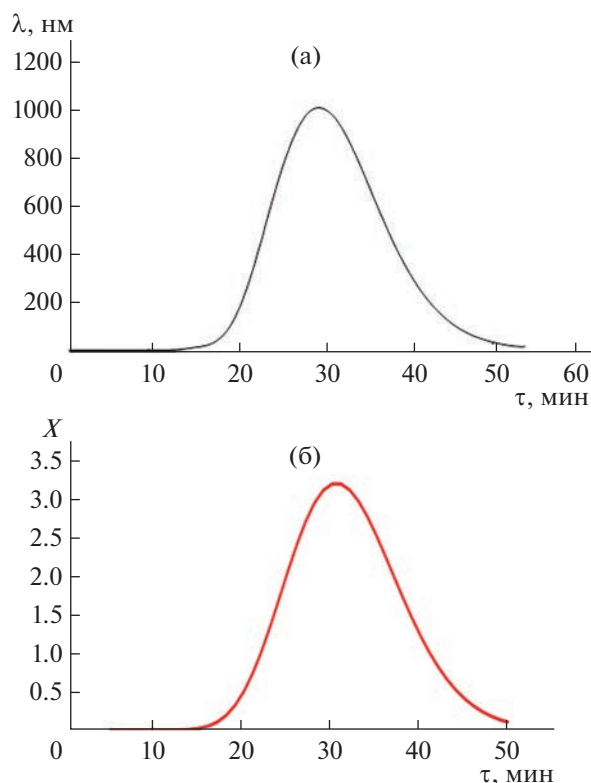


Рис. 1. Опытные (а) и расчетные (б) хроматограммы кумарина при одной загрузке его раствора в установку. Параметры процесса: $K_D = 0.48$; $N = 23$; $S = 0.77$; $t_s = 0.02$.

$$n = 16 \left(\frac{\tau_R}{W_b} \right)^2, \quad (3)$$

где τ_R — время максимума пика; τ_m — среднее время пребывания частиц проточной фазы в установке, $\tau_m = V_c/F$; V_m — объем, занимаемый в установке неподвижной фазой; W_b — ширина основания хроматографического пика.

Следует отметить, что формулы (2) и (3) справедливы, когда хроматографический пик можно описать нормальным распределением (распределением Гаусса). Однако, учитывая сравнительно короткое время загрузки проб, их можно применять для оценки величин искомых параметров процесса.

Как видно из рис. 1 и 2, имеется приемлемое согласование экспериментальных и теоретических хроматограмм.

На рис. 3 и 4 приведены опытные (а) и расчетные (б, в, г) хроматограммы кофеина и кумарина при двух загрузках раствора соответствующего компонента в установку. Теоретические хроматограммы, полученные после первой загрузки, рассчитывали по уравнению (1), в которое подстав-

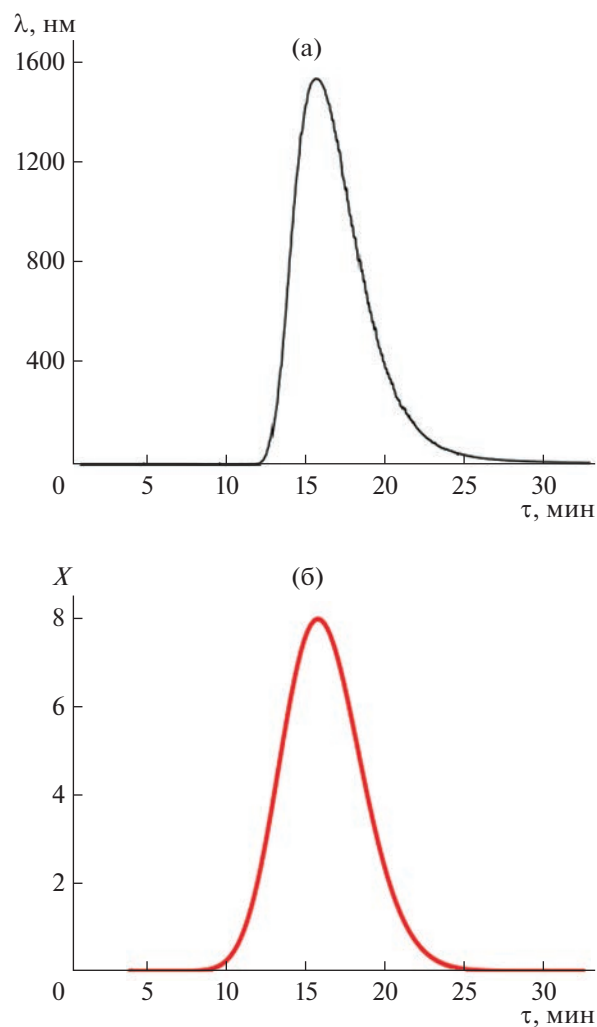


Рис. 2. Опытные (а) и расчетные (б) хроматограммы кофеина при одной загрузке в установку. Параметры процесса: $K_D = 0.11$; $N = 44$; $S = 0.77$; $t_s = 0.02$.

ляли значение $n = 2$ (кривая 1 на рис. 3б, кривая на рис. 4б и кривая 1 на рис. 4в).

Теоретические хроматограммы, полученные после второй загрузки без учета первой загрузки, рассчитывали по уравнению (4), в которое подставляли значение $n = 2$ (кривая 2 на рис. 3б и 4в).

$$X_{n2}(t) = \frac{e^{-aN(t-t_r-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{\exp(jN-i+1) \left[\frac{aN(t-t_r-(j-1)b-t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1}}{\sqrt{2\pi(jN-i+1)}} \right\} \times \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что расчет по уравнению (4) ведется, начиная со времени $t \geq (n-1)b + t_s$.

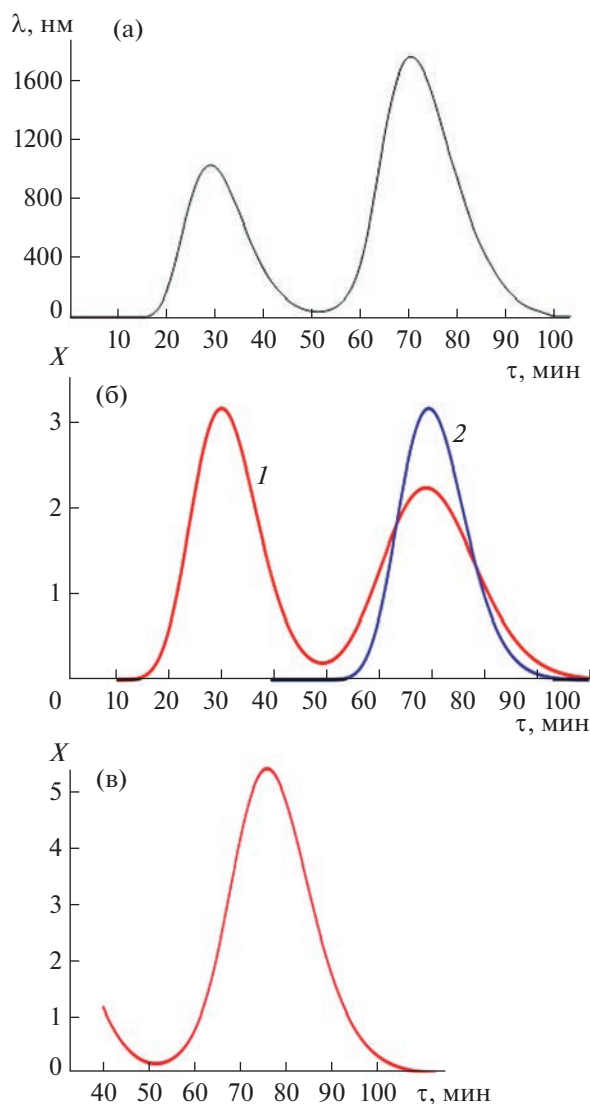


Рис. 3. Опытные (а) и расчетные (б, в) хроматограммы кумарина при двух загрузках раствора в установку. Теоретическая хроматограмма после первой загрузки, рассчитана по уравнению (1) при $n = 2$ (кривая 1 на рис. 3б). Теоретическая хроматограмма после второй загрузки (без учета первой загрузки) рассчитана по уравнению (4) при $n = 2$ (кривая 2 на рис. 3б). Суммарная после двух загрузок хроматограмма (в) на выходе из установки во втором цикле рассчитана по уравнению (6). Параметры процесса: $b = 0.18$; $K_D = 0.48$; $N = 23$; $S = 0.77$; $t_s = 0.02$.

Для концентрирования компонента K_D вторая загрузка его раствора должна проводиться в то время, когда циркулирующая хроматограмма первой загрузки этого компонента будет находиться на входе в установку. Это время можно рассчитать по формуле [30]:

$$t_R = \frac{1}{a} + \frac{t_s}{2} + b. \quad (5)$$

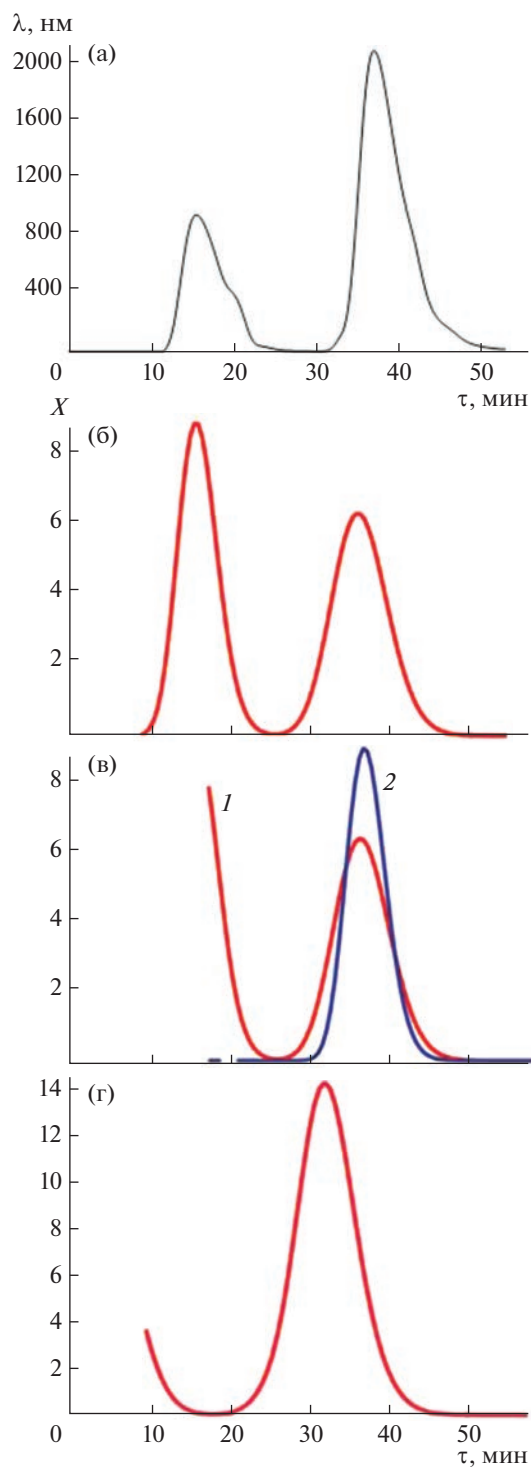


Рис. 4. Опытные (а) и расчетные (б, в, г) хроматограммы кумарина при двух загрузках раствора в установку. Теоретическая хроматограмма после первой загрузки рассчитана по уравнению (1) при $n = 2$ (рис. 4б и кривая 1 на рис. 4в). Теоретическая хроматограмма после второй загрузки (без учета первой загрузки) рассчитана по уравнению (4) при $n = 2$ (кривая 2 на рис. 4в). Суммарная после двух загрузок хроматограмма (рис. 4г) на выходе из установки во втором цикле рассчитана по уравнению (6). Параметры процесса: $b = 0.083$; $K_D = 0.11$; $N = 44$; $S = 0.77$; $t_s = 0.02$.

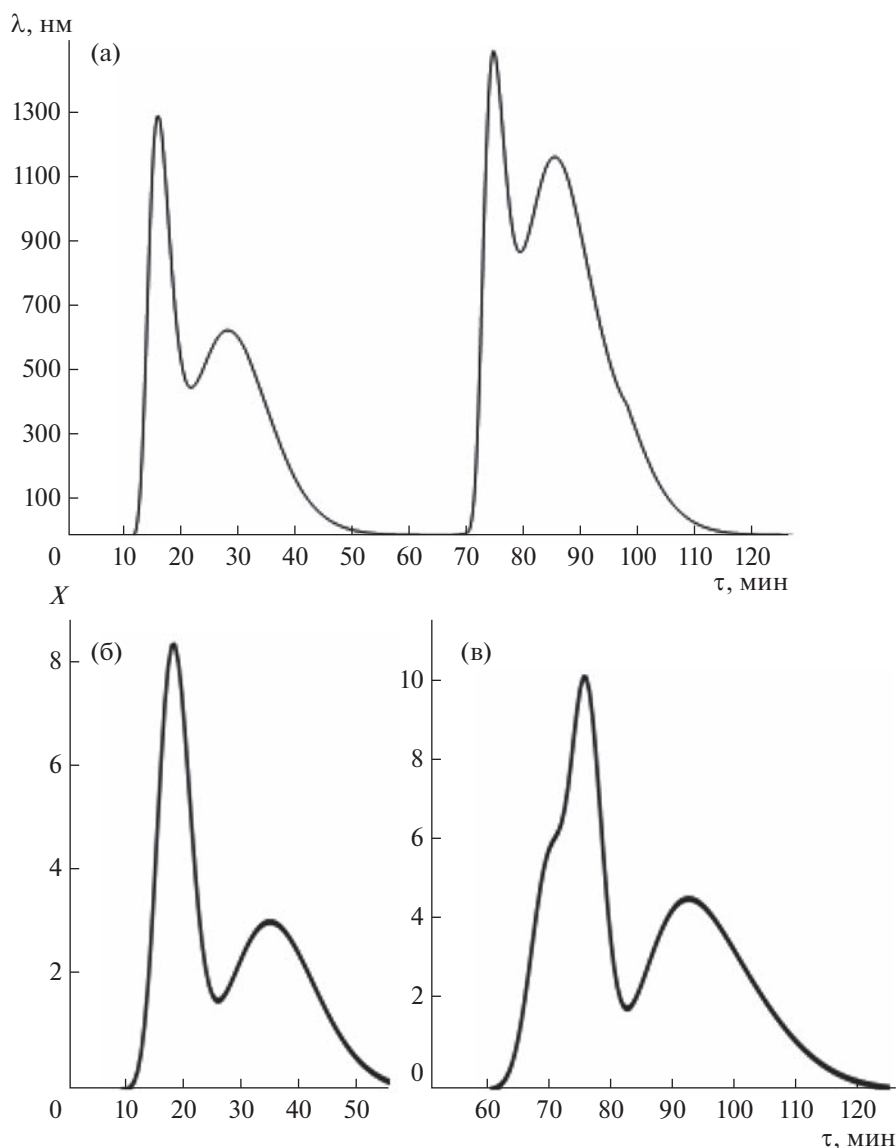


Рис. 5. Опытные (а) и расчетные (б, в) хроматограммы после первой (б) и второй (в) загрузок раствора кофеина и кумарина в установку. Теоретическая хроматограмма после первой загрузки в первом цикле рассчитана по уравнению (7). Теоретическая хроматограмма второго цикла (после второй загрузки) рассчитана по уравнениям (8)–(10). Параметры процесса: $b = 0.77$; $S = 0.77$; $t_s = 0.02$.

Суммарные концентрационные профили компонентов после первой и второй загрузок (кривые на рис. 3в и рис. 4г) на выходе из установки во втором цикле рассчитывали по уравнению (6):

$$X_{s2}(t) = X_{n1}(t) + X_{n2}(t). \quad (6)$$

Результаты, представленные на рис. 3 и 4, подтверждают отмеченное выше согласие теории с экспериментом. Об этом же говорят результаты рис. 5, где приведены опытные (а) и расчетные (б, в) хроматограммы для первой и второй загрузок раствора кофеина и кумарина в установку. Теоретическую хроматограмму, полученную после первой загрузки в первом цикле, рассчитывали по уравнению:

$$X(t) = X_{1n1}(t) + X_{2n1}(t), \quad (7)$$

где X_{1n1} (кофеин) и X_{2n1} (кумарин) рассчитывали по уравнению (1) при $n = 1$.

Теоретическую хроматограмму второго цикла (после второй загрузки) рассчитывали по уравнениям:

$$X(t) = X_1(t) + X_2(t), \quad (8)$$

$$X_1(t) = X_{1n1}(t) + X_{1n2}(t), \quad (9)$$

$$X_2(t) = X_{2n1}(t) + X_{2n2}(t), \quad (10)$$

где X_{1n1} (кофеин) и X_{2n1} (кумарин) рассчитывали по уравнению (1) при $n = 2$, а X_{1n2} (кофеин) и X_{2n2} (кумарин) – по уравнению (4) при $n = 2$.

Различие в эффективности разделения между экспериментом (рис. 5а) и теорией (рис. 5б, 5в), вероятно, можно объяснить тем, что хотя измеряемая детектором величина оптической плотности принимается пропорциональной величине концентрации соответствующего компонента, коэффициент пропорциональности может быть различным для разных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На лабораторной установке, состоящей из пяти последовательно соединенных многоступенчатых экстракционных колонн, экспериментально исследован процесс экстракционного выделения из растворов концентрированных фракций компонентов (кофеина и кумарина) методом рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии. Концентрирование компонентов достигается путем загрузки в установку через определенные интервалы времени нескольких порций раствора компонентов. Подтверждена адекватность ранее разработанной математической модели таким экстракционно-хроматографическим процессам разделения и справедливость полученных уравнений для разработки и моделирования этих процессов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito Y. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1065. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.044>
2. Conway W.D. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.056>
3. Friesen J.B., Ahmed S., Pauli G.F. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1377. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.11.085>
4. Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F. // J. Nat. Prod. 2015. V. 78. P. 1765. <https://doi.org/10.1021/np501065h>
5. Huang X.-Y., Pei D., Liu J.-F., Di D.-L. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1531. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.073>
6. Li H., Zhang F., Jin Q., Zhu T. // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1649. P. 462221. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462221>
7. Guilois-Dubois S., Guyot S., Poupard P. // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1653. P. 462382. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462382>
8. He J.M., Huang J., Wu W.L., Mu Q. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1626. P. 461368. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461368>
9. Yuan Y., He X., Wang T. et al. // Mar. Drugs. 2020. V. 18. P. 332. <https://doi.org/10.3390/md18060332>
10. Jerz G., Winterhalter P. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1617. P. 460698. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460698>
11. Morley R., Minceva M. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1617. P. 460479. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460698>
12. Roehrer S., Minceva M. // Separations. 2019. V. 6. P. 36. <https://doi.org/10.3390/separations6030036>
13. Wang C., Sun W., Wang X. et al. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1601. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.028>
14. Peng A., Hewitson P., Sutherland I. et al. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1580. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.012>
15. Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F. // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1520. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.077>
16. Ignatova S., Sutherland I. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1425. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.096>
17. Guan Y.H., Hewitson P., van den Heuvel R. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1424. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.03.004>
18. Ma T., Dong H., Lu H. et al. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1578. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.014>
19. Jing J.-X., Muhire J., Sun X. et al. // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1677. P. 463319. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463319>
20. Müller M., Wasmer K., Vetter W. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1556. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.069>
21. Goll J., Minceva M. // AIChE J. 2017. V. 63. P. 1659. <https://doi.org/10.1002/AIC.15529>
22. Han Q.B., Song J.Z., Qiao C.F. et al. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1127. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.044>
23. Xie J., Deng J., Tan F., Su J. // J. Chromatogr. B. 2010. V. 878878. P. 2665. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.07.023>
24. Meng J., Yang Z., Liang J. et al. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1327. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.12.069>
25. Tong S., Guan Y.-X., Yan J. et al. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 5434. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.015>
26. Костянян А.Е. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1666.
27. Галиева Ж.Н., Семенов А.А., Костянян А.Е., Алдушкин А.В. // Хим. технология. 2020. Т. 21. № 12. С. 565.
28. Костянян А.Е., Царева Ю.В., Белова В.В., Телешова М.А. // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 7. С. 330.
29. Kostanyan A., Martynova M., Erastov A., Belova V. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1560. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.032>
30. Костянян А.Е., Царева Ю.В. // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 11.
31. Костянян А.Е., Martynova M. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1614. P. 460735. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460735>

СМЕШАНОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИНКА С ОРНИТИНОМ И ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. М. Г. Никитина^а, М. С. Груздев^а, Д. Ф. Пырэу^{б, *}

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

^бИвановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, 153025 Россия

*e-mail: pyreu@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Методами рН-метрии, калориметрии и ЯМР-спектроскопии изучено образование смешаннолигандных комплексов различного состава в системе Zn–L-гистидин (His)–L-орнитин (Orn). Рассчитаны термодинамические параметры ($\lg K$, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) реакций их образования при 298.15 К и ионной силе $I = 0.5$ (KNO₃). На основании проведенного сравнительного анализа термодинамических параметров предложен наиболее вероятный способ координации аминокислотных остатков в составе смешанных комплексов.

Ключевые слова: смешаннолигандное комплексообразование, гистидин, орнитин, калориметрия, цинк, дентатность

DOI: 10.31857/S0044457X22700167, EDN: JFWMYN

ВВЕДЕНИЕ

Различные виды межлигандного взаимодействия и факторы, способствующие росту устойчивости смешанных комплексов 3d-металлов с аминокислотами с дополнительными донорными группами, такими как гистидин, лизин, орнитин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, были исследованы в работах [1, 2]. На примере многочисленных комплексов Cu(II) с указанными аминокислотами L- и D-рядов были рассмотрены не только возникающие стереоселективные эффекты, но и различные виды межлигандного взаимодействия посредством водородных связей, π – π -стекинга (в случае аминокислот с ароматическим фрагментом). При этом авторы изучали в основном комплексы Cu(II), в которых в силу тетрагонального искажения эти эффекты проявляются сильнее. Значительно реже в этом аспекте рассматриваются комплексы Ni и Zn, имеющие, как правило, октаэдрическое окружение.

Интерес к смешанному комплексообразованию 3d-металлов с биологически активными молекулами не снижается. Смешанные комплексы Cu(II), Ni, Zn с гистидином и производными имидазола служат моделями связывания катиона металла с олигогистидиновыми фрагментами, активно используемыми при модификации белковых молекул с целью их разделения посредством аффинной ИМАС-хроматографии, а также таргетирования [3, 4]. Комплексы меди(II)

с L-гистидином способствуют эффективному расщеплению плазмидной ДНК при физиологических значениях рН и температуры [5]. Нуклеазная активность комплексов цинка в последнее время также активно изучается [6, 7]. Условием успешного использования комплексов, в том числе смешанных, в различных медико-биологических методиках является тщательное изучение равновесий с их участием.

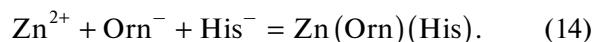
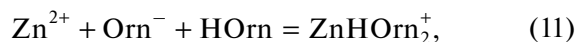
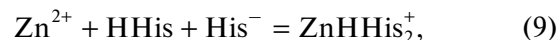
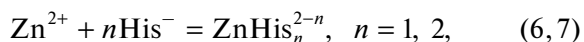
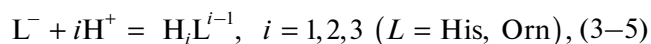
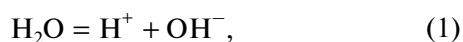
Ранее тройные системы M(II)–His–Orn (M = Ni, Zn) исследовали в основном потенциометрическим методом [8, 9], и структурный аспект в этих работах ограничивался почти исключительно анализом констант равновесия. Более того, в указанных работах в основном рассчитывали константы устойчивости смешанных комплексов с двумя аминокислотными остатками, вследствие чего уточнение ионного состава растворов и выявление особенностей координации указанных аминокислотных остатков в смешанных комплексах на основе сравнительного анализа термодинамических данных является актуальным. Поскольку аминокислоты основного типа (His, Lys, Orn) способны к поливариантной координации как в составе цвиттер-ионной, так и в составе анионной формы, выявление типа координации аминокислотного остатка только по результатам рН-потенциометрии крайне затруднительно и требует привлечения данных целого ряда методов. Часто в определенном диапазоне рН в растворе од-

новременно присутствует несколько комплексных частиц с относительно небольшими долями накопления. Поэтому для надежного определения их физико-химических характеристик требуется корректный учет вклада каждой из рассматриваемых частиц. При этом информативность данных того или иного метода в зависимости от объекта исследования может быть совершенно различной. Все вышесказанное позволяет утверждать, что независимое определение состава комплексов и их констант устойчивости потенциометрическим (или подходящим спектральным) методом с последующим расчетом термодинамических характеристик равновесий комплексообразования по данным калориметрии является предпочтительным, а часто даже единственно возможным. Такой подход хорошо себя зарекомендовал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Солянокислые L-гистидин (Reanal) и L-орнитин (Acros) марки “ч. д. а.” использовали без дополнительной очистки. Концентрацию рабочего раствора (1 моль/кг раствора) сульфата цинка квалификации “х. ч.” устанавливали комплексометрически. Бескарбонатный раствор гидроксида натрия готовили по обычной методике на дистиллированной воде, свободной от CO_2 . Используемый для создания ионной силы нитрат калия марки “ч. д. а.” дважды перекристаллизовывали из водного раствора.

В ходе работы была проведена серия рН-метрических титрований растворов ($\text{ZnSO}_4 + \text{HHis} \cdot \text{HCl} + \text{HOrn} \cdot \text{HCl} + \text{KNO}_3$) 0.2 М раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0.5 (KNO_3) при соотношениях $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 1$, $1 : 2 : 1$ и $1 : 1 : 2$. В ячейку для титрования помещали 20 мл титруемого раствора и добавляли титрант (3–5 мл). При этом величина рН менялась в диапазонах 4–8.3 ($\text{Ni} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 1$), 4–9.3 ($\text{Ni} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 2$) и 4–10.0 ($\text{Ni} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 2 : 1$). Концентрация ионов цинка во всех опытах составляла 0.01 моль/л. Методика измерения ЭДС цепи со стеклянным электродом и ее калибровки была аналогична приведенной в [10]. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR [11], основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \sum (\text{p}_\text{cH}_\text{эксп} - \text{p}_\text{cH}_\text{расч})^2$, где $\text{p}_\text{cH} = -\lg[\text{H}^+]$ — соответственно экспериментальные и рассчитанные по модели величины с учетом протекания реакций:



Обработку потенциометрических данных проводили аналогично [10]. В случае соотношения $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 1$ согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось при учете образования смешанных комплексов состава $\text{Zn}(\text{Orn})(\text{His})$, $\text{Zn}(\text{HOrn})(\text{His})^+$ и $\text{ZnH}_2(\text{Orn})(\text{His})^{2+}$. При соотношении $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 2$ адекватной была модель комплексообразования, которая учитывала смешанные комплексы состава $\text{ZnH}_i(\text{His})(\text{Orn})_2$, где $(i = 1, 2, 3)$ (заряд опущен) наряду с однороднолигандными комплексами и смешанными комплексами состава $1 : 1 : 1$. Образование комплекса $\text{Zn}(\text{His})(\text{Orn})_2^-$ не выявлено по причине гетерогенного характера системы при высоких значениях рН. В случае соотношения $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 2 : 1$ соответствие расчетных и экспериментальных кривых титрования достигалось при учете образования комплексов состава $\text{Zn}(\text{His})_2(\text{Orn})^-$, $\text{NiH}(\text{His})_2(\text{Orn})$ и $\text{NiH}_2(\text{His})_2(\text{Orn})^+$.

Значения $\lg K$ реакций (3)–(5) для гистидина (9.02 и 15.07 соответственно) и орнитина (10.52 и 19.35 соответственно) были взяты из критических обзоров [12, 13], значения констант устойчивости однороднолигандных комплексов Zn с орнитином и гистидином — из надежно выполненных работ [14, 15] соответственно (табл. S1). Рассчитанные константы устойчивости смешанных комплексов приведены в табл. 1. Диаграммы долевого распределения в изучаемой системе при различных соотношениях $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn}$ представлены на рис. 1–3.

Определение тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. Надежность работы калориметра проверяли по теплоте растворения KCl в воде при 298.15 К. Были измерены тепловые эффекты смешения $\Delta_\text{mix}H$ раствора сульфата Zn с щелочными растворами аминокислот, содержащими фоновый электролит KNO_3 (табл. S2). Концентрация цинка после смешения составляла 0.005 моль/л. Компьютерное моделирование равновесий по программе RRSU [11] позволяло подобрать опти-

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций образования смешанолигандных комплексов в системе Zn^{2+} –His–Orn– H^+ при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3)

Равновесие	$\lg K$	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/(моль К)
$\text{Zn}^{2+} + \text{His}^- + \text{Orn}^- = \text{ZnHisOrn}$	12.23 ± 0.07	69.81 ± 0.49	-43.75 ± 0.67	87.4 ± 2.8
$\text{Zn}^{2+} + \text{Orn}^- + \text{His}^- + \text{H}^+ = \text{ZnHOrnHis}^+$	20.84 ± 0.06	118.95 ± 0.34	-83.74 ± 0.93	118.1 ± 3.9
$\text{Zn}^{2+} + \text{Orn}^- + \text{His}^- + 2\text{H}^+ = \text{ZnHHisHOrn}^{2+}$	28.14 ± 0.05	160.62 ± 0.30	-123.68 ± 1.45	123.9 ± 4.8
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{His}^- + \text{Orn}^- = \text{ZnHis}_2\text{Orn}^-$	15.84 ± 0.08	90.41 ± 0.46	-48.88 ± 0.30	139.3 ± 1.8
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{His}^- + \text{Orn}^- + \text{H}^+ = \text{ZnHHis}_2\text{Orn}$	25.63 ± 0.08	146.29 ± 0.46	-109.32 ± 0.45	124.0 ± 4.2
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{His}^- + \text{Orn}^- + 2\text{H}^+ = \text{ZnHHis}_2\text{HOrn}^+$	34.24 ± 0.07	195.44 ± 0.40	-143.88 ± 0.27	172.9 ± 4.7
$\text{Zn}^{2+} + \text{His}^- + 2\text{Orn}^- + 3\text{H}^+ = \text{ZnHHis}(\text{HOrn})_2^{2+}$	42.27 ± 0.14	241.27 ± 0.80	-188.9 ± 1.8	183.7 ± 5.2
$\text{Zn}^{2+} + \text{His}^- + 2\text{Orn}^- + 2\text{H}^+ = \text{ZnHis}(\text{HOrn})_2^+$	33.68 ± 0.26	192.2 ± 1.5	-136.6 ± 2.2	155 ± 9
$\text{ZnHis}^+ + \text{Orn}^- = \text{ZnHisOrn}$	5.92 ± 0.07	33.79 ± 0.40	-23.65 ± 0.67	34.0 ± 2.6
$\text{ZnHis}^+ + \text{HOrn} = \text{ZnHisHOrn}^+$	4.01 ± 0.06^1	22.89 ± 0.34	-11.72 ± 0.93	37.5 ± 3.3
	5.70 ± 0.06^2	32.54 ± 0.34	-16.56 ± 0.93	53.6 ± 3.3
$\text{Zn}^{2+} + \text{HOrn} + \text{HHis} = \text{ZnHHisHOrn}^{2+}$	8.42 ± 0.05^1	48.06 ± 0.30	-26.61 ± 1.45	71.9 ± 5.0
	11.35 ± 0.05^2	64.78 ± 0.30	-41.26 ± 1.45	78.9 ± 5.0
$\text{ZnHisOrn} + \text{His}^- = \text{ZnHis}_2\text{Orn}^-$	3.61 ± 0.10	20.61 ± 0.87	-5.13 ± 0.30	51.9 ± 3.1
$\text{ZnHis}_2 + \text{Orn}^- = \text{ZnHis}_2\text{Orn}^-$	4.00 ± 0.07	22.83 ± 0.40	-3.28 ± 0.30	65.6 ± 1.7
$\text{ZnHis}_2 + \text{HOrn} = \text{ZnHHis}_2\text{Orn}$	3.27 ± 0.08	18.66 ± 0.46	-11.82 ± 0.45	22.9 ± 2.2
	4.96 ± 0.08	28.31 ± 0.46	-16.64 ± 0.45	39.1 ± 2.2
$\text{ZnHis}^+ + \text{HHis} + \text{HOrn} = \text{ZnHOrnHHis}_2^+$	8.21 ± 0.14^1	46.86 ± 0.80	-26.71 ± 0.27	67.6 ± 3.1
	11.14 ± 0.14^2	63.59 ± 0.80	-41.36 ± 0.27	74.6 ± 3.1
	9.90 ± 0.14^3	56.51 ± 0.80	-31.55 ± 0.27	83.7 ± 3.1
$\text{ZnHisOrn} + \text{HHis} = \text{ZnHHis}_2\text{Orn}$	4.20 ± 0.11^1	23.97 ± 0.63	-15.29 ± 0.81	29.1 ± 3.4
	7.13 ± 0.11^2	40.70 ± 0.63	-29.94 ± 0.81	36.1 ± 3.4
	12.03 ± 0.14^1	68.66 ± 0.80	-39.9 ± 1.8	97
$\text{Zn}^{2+} + \text{HHis} + 2\text{HOrn} = \text{ZnHHis}(\text{Horn})_2^{2+}$	14.96 ± 0.14^2	85.39 ± 0.80	-54.6 ± 1.8	103
$\text{Zn}^{2+} + \text{His}^- + 2\text{HOrn} = \text{ZnHis}(\text{HOrn})_2^+$	12.64 ± 0.26	72.26 ± 1.5	-32.8 ± 2.2	132

¹Данные рассчитаны с учетом протонирования α -аминогруппы гистидина и ϵ -аминогруппы орнитина.²Данные рассчитаны с учетом протонирования имидазольного фрагмента гистидина и ϵ -аминогруппы орнитина.³Данные рассчитаны с учетом протонирования α -аминогрупп гистидина и орнитина.

мальные условия проведения термохимического эксперимента. Обработку данных калориметрических измерений проводили по программе HEAT [11] с учетом вкладов процессов ионизации воды ($\Delta_r H_{(1)} = -56.90$ кДж/моль) [16], протонирования аминокислот ($\Delta_r H_{(3)} = -45.15$ кДж/моль, $\Delta_r H_{(4)} = -75.65$ кДж/моль [17] для гистидина и $\Delta_r H_{(3)} = -51.92$ кДж/моль, $\Delta_r H_{(4)} = -99.00$ кДж/моль [18] для орнитина), образования однороднолигандных комплексов Zn с гистидином ($\Delta_r H_{(6)} = -20.1$ кДж/моль, $\Delta_r H_{(7)} = -45.6$ кДж/моль) [19] и смешанных комплексов указанных выше составов в суммарный тепловой эффект. Вклад

комплексов Zn с орнитином в суммарный тепловой эффект в данных условиях был небольшим.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker AVANCE III-500 с частотами 500.17 МГц на ядрах протона и 125.76 МГц на ядрах углерода при температуре 298 К. Использование температурной приставки Bruker BVT 3000 позволяло поддерживать температуру с точностью 0.1 К. В качестве внешнего стандарта использовали циклогексан ($\delta_{\text{эксп}} = 1.77$ м. д. для ^1H и $\delta_{\text{эксп}} = 27.6$ м. д. для ^{13}C). Была приготовлена серия растворов (растворитель – D_2O) с соотношением $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 1$ и $1 : 2 : 1$ при величине pH,

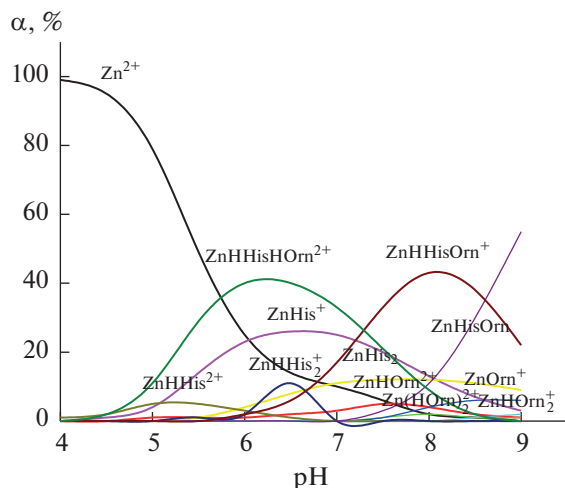


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц в системе Zn^{2+} –His–Orn– H^+ при соотношении Zn : His : Orn = 1 : 1 : 1 ($C_{\text{Zn}} = 0.01$ моль/л).

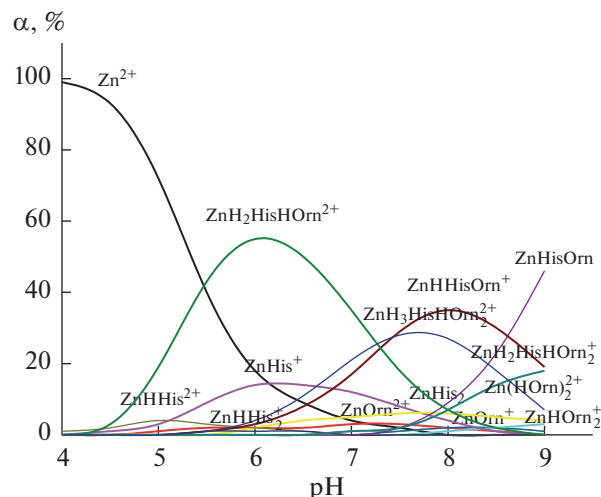


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения частиц в системе Zn^{2+} –His–Orn– H^+ при соотношении Zn : His : Orn = 1 : 1 : 2 ($C_{\text{Zn}} = 0.01$ моль/л).

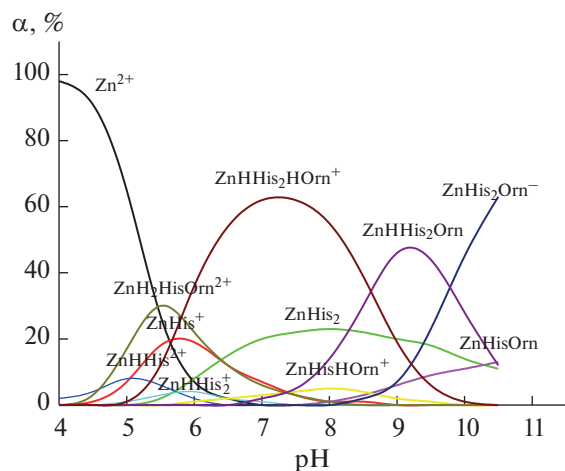


Рис. 3. Диаграмма долевого распределения частиц в системе Zn^{2+} –His–Orn– H^+ при соотношении Zn : His : Orn = 1 : 2 : 1 ($C_{\text{Zn}} = 0.01$ моль/л).

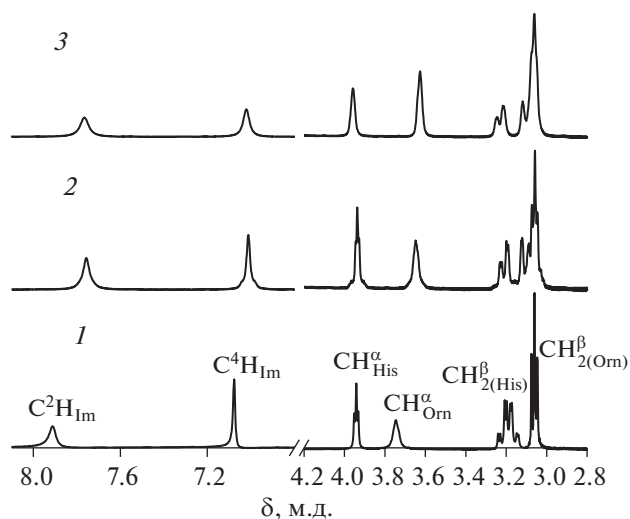


Рис. 4. Спектры ПМР растворов, содержащих ZnSO_4 , $\text{HHis} \cdot \text{HCl}$, $\text{HOrn} \cdot \text{HCl}$ и KOH в мольном соотношении 1 : 1 : 1 : 2 (1), 1 : 1 : 1 : 3 (2) и 1 : 1 : 1 : 3.5 (3); растворитель – D_2O ; $C_{\text{Zn}} = 0.2$ моль/кг растворителя.

отвечающей максимальному выходу смешанолигандной формы. Необходимую величину pH (pD) создавали введением наряду с кристаллическими ZnSO_4 , $\text{HHis} \cdot \text{HCl}$ и $\text{HOrn} \cdot \text{HCl}$ рассчитанного количества кристаллического КОН марки “х. ч.”. Концентрация комплексоноата Zn в растворе составляла 0.250 моль/кг D_2O . Значения химических сдвигов сигналов функциональных групп Orn и His в растворах изученных комплексов приведены в табл. S3 и S4. Спектры ЯМР ^1H растворов изученных комплексов представлены на рис. 4, 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе имеются данные лишь одной работы [9], в которой методом pH-метрии были изучены тройные системы Zn–L-гистидин, гистамин–диаминокарбоновая кислота. Авторами работы установлено существование в растворе трех смешанных частиц состава $\text{ZnH}_i(\text{His})(\text{Orn})$, где $i = 0, 1, 2$ (заряд опущен), однако не выявлены смешанные комплексы иной стехиометрии. Тем не менее константы устойчивости комплексов указанного состава, полученные в настоящей работе и работе [9], достаточно хорошо согласуются

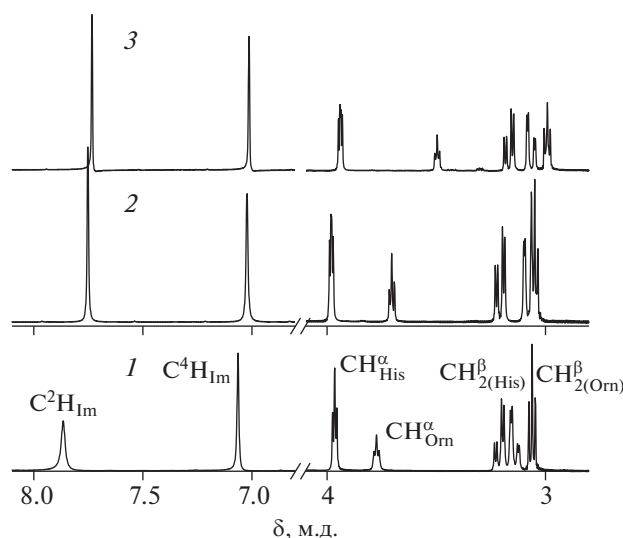


Рис. 5. Спектры ПМР растворов, содержащих ZnSO_4 , $\text{NHis} \cdot \text{HCl}$, $\text{Horn} \cdot \text{HCl}$ и KOH в мольном соотношении 1 : 2 : 1 : 4 (1), 1 : 2 : 1 : 5 (2) и 1 : 2 : 1 : 6 (3); растворитель – D_2O ; $C_{\text{Zn}} = 0.2$ моль/кг растворителя.

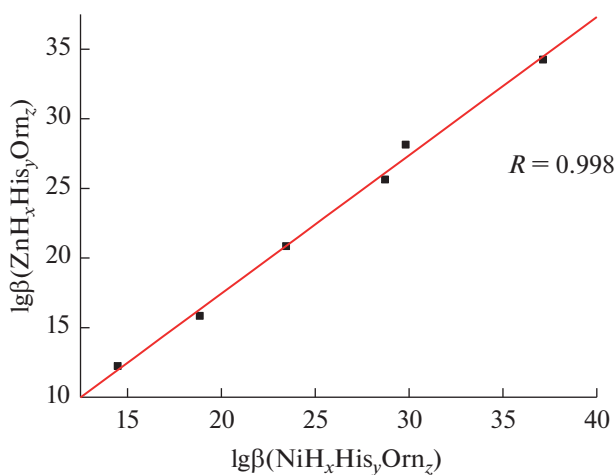


Рис. 6. Корреляционная зависимость констант образования смешанных комплексов Ni(II) и Zn с гистидином и орнитинном при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3).

с учетом различий в условиях эксперимента. Таким образом, представляло интерес не только уточнить ионный состав растворов в системе Zn-His-Orn в широком интервале концентрационных соотношений и pH, но и использовать термодинамический подход к оценке строения образующихся смешанных комплексов.

Анализ литературных данных позволил указать на ряд структурных особенностей координации остатка гистидина катионом цинка. Так, в работе [24], выполненной с привлечением двумерной гомо- и гетероядерной корреляционной ЯМР-спектроскопии, а также DFT-расчетов, была предложена схема координации остатков ги-

стидина в бис-гистидинате Zn . В частности, при повышении pH раствора до 7.5 катион Zn(II) оказывается связанным с донорными атомами N_{am} , O_{COO} и N_{im} двух остатков гистидина и имеет октаэдрическое окружение. На это указывает пространственная близость атомов азота α -аминогруппы и пиридинового кольца в гистидине, что следует из данных 2D ^{15}N – ^{15}N PDSD ЯМР-эксперимента. Кроме того, тридентатный характер остатков гистидина и шестивершинное строение комплекса подтверждены оптимизацией геометрии, что, в свою очередь, хорошо согласуется с данными кросс-поляризационного ^{13}C ЯМР-эксперимента. Полученный при pH 7.5 комплекс

His–Zn(II) наиболее близок по структуре к кристаллическому Zn(D,L-His)_2 [25]. При дальнейшем увеличении pH до 11 обнаружено, что атом азота пиридинового типа имидазольного фрагмента по-прежнему координируется катионом Zn(II), а атом азота пирольного типа депротонируется, образуя водородные связи с соседней молекулой воды. При pH 14 оба атома азота депротонированного имидазольного фрагмента становятся идентичными и координируются разными катионами Zn(II), образуя макромолекулу. Не менее интересны в свете строения гистидинатов цинка результаты работы [26], где с применением XANES- и EXAFS-спектроскопии выявлено ближайшее окружение катиона цинка в растворах гистидинатов в широком диапазоне pH 0.5–11.5. При pH 9.02 остатки гистидина, связанные с цинком, выступают в качестве бидентатных лигандов. При этом комплекс имеет тетраэдрическую геометрию. Это полностью согласуется с данными рентгеноструктурного анализа кристаллического образца дигидрата *bis*-L-гистидината цинка (запись HISZND01 в базе данных CCDC) [27], где имеет место гистаминный способ координации остатков гистидина, хотя в более ранних работах [28, 29] было установлено тетрагональное окружение катиона цинка в составе ди- и пентагидратов *bis*-L-гистидината цинка (длина связи $\text{Zn}-\text{O}_{\text{COO}}$ значительно больше связей $\text{Zn}-\text{N}_{\text{am}}$ и $\text{Zn}-\text{N}_{\text{im}}$). При подкислении раствора (pH ~ 5.87) комплекс принимает октаэдрическую геометрию с четырьмя внутрисферными молекулами воды и двумя монодентатными гистидиновыми лигандами, координированными посредством α -аминогруппы. Предложенная авторами структура комплекса $[\text{Zn}(\text{HHis})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, к сожалению, не указывает на характер протонирования остатков гистидина, однако совершенно очевидно, что предпочтительным является глицинатный способ координации. Тем не менее в качестве монодентатного лиганда можно рассматривать и цвиттер-ионную форму HHis, где координация осуществляется через имидазольный фрагмент, что весьма характерно для цинка. Когда протонирование гистидина завершено (pH < 2.29), цинк окружен шестью молекулами воды. К сожалению, авторы не рассматривают образование комплекса $[\text{ZnHHis}_2]^+$, в котором остатки гистидина, очевидно, имеют разные типы координации.

Рассчитанные термодинамические параметры изученных реакций приведены в табл. 1. Как уже отмечалось ранее в аналогичном исследовании с участием комплексов Ni [10], при оценке возможного типа координации лигандов более информативным является анализ термодинамических параметров присоединения анионной или цвиттер-ионной формы орнитина к моно- и *bis*-комплексам Zn с гистидином. Нами рассматривались так-

же процессы смешанолигандного комплексобразования Zn с гистидином и глицином [20] в качестве модельных процессов. Так, реакция присоединения анионной формы орнитина к комплексу ZnHis^+ является более экзотермичной по сравнению с реакцией присоединения цвиттер-ионной формы. Указанное явление наблюдалось и в случае аналогичных реакций с участием никеля [10]. При этом параметры присоединения $\text{HOrn}^\pm$ к ZnHis^+ близки к параметрам аналогичной реакции с участием глицина, а также к параметрам реакций образования глицинатных комплексов Zn, что позволяет с уверенностью говорить о преобладании тридентатного (N, N, O) типа координации орнитина в составе комплекса $\text{Zn}(\text{His})(\text{Orn})$. По-видимому, в растворе устанавливается равновесие между формами смешанного комплекса с би- и тридентатным типом координации орнитина, которое смещено в сторону последнего. Термодинамические параметры присоединения $\text{HOrn}^\pm$ к ZnHis^+ , рассчитанные с учетом протонирования α -аминогруппы и предполагающие координацию цвиттер-ионной формы орнитина посредством ϵ -аминогруппы и ее монодентатный характер, оказываются явно завышенными (табл. 1). На глицинатный тип координации цвиттер-ионной формы орнитина указывает близость термодинамических параметров рассматриваемого процесса и реакции присоединения остатка глицина к ZnHis^+ и ZnGly^+ (табл. 2).

Термодинамические параметры присоединения цвиттер-ионных форм гистидина и орнитина к катиону цинка с образованием комплекса $\text{Zn}(\text{HHis})(\text{HOrn})^{2+}$ рассчитывали с учетом возможного протонирования остатка гистидина как по α -аминогруппе, так и по имидазольному кольцу. При этом остаток орнитина считали преимущественно протонированным по ϵ -аминогруппе и, как следствие, координированным по глицинатному фрагменту. Учет протонирования остатка гистидина по имидазольному фрагменту дает явно завышенные значения $\lg K$ и экзoeffекта рассматриваемой реакции, хотя это и предполагает участие в координации именно глицинатного фрагмента. Аналогичная ситуация наблюдалась и для комплекса Ni такого же состава. В то же время учет протонирования остатка гистидина по α -аминогруппе и, как следствие, координация $\text{HHis}^\pm$ посредством гетероатома азота пиридинового типа дают значения $\lg K$ и $\Delta_r H$, близкие к таковым для процесса образования *bis*-глицинатного комплекса цинка. Это предполагает глицинатный тип координации цвиттер-ионных форм орнитина и гистидина в комплексе состава $\text{Zn}(\text{HHis})(\text{HOrn})^{2+}$ (табл. 3). Очевидно, поведение глицинатного и имидазольного фрагментов гистидина при его протонировании и последующей координации нельзя полностью рассматривать

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций образования комплексов в системах Zn(II)–His–L (L = Orn, Gly, Im) при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO₃), $\Delta_r H$ в кДж/моль, $\Delta_r S$ в Дж/(моль К) (заряды опущены)

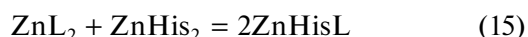
Реакция	L = Gly			Ссылка	L = Orn			Ссылка
	lg K	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$		lg K	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	
ZnHis + L = ZnHisL	4.71	–12.75	47.4	[20]	5.92	–23.65	34.0	Наст. работа
ZnHis + HL = ZnHisHL					4.01	–11.72	37.5	
ZnHisL + His = ZnHis ₂ L	3.00	–17.35	–1.0		3.61	–5.13	51.9	
ZnHisL + HHis = ZnHHis ₂ L	2.86	–19.7	–11.3		4.20	–15.29	29.1	
ZnHis ₂ + L = ZnHis ₂ L	2.18	–4.60	26.3		4.00	–3.28	65.6	
ZnHis + His = ZnHis ₂	5.5	–25.5	20.3	[12]				
ZnL + Gly = ZnLGly	4.2*	–13.0	36.8	[22]				
Zn + Im = ZnIm	2.6**	–15.9	–4.3	[23]				

*При $I = 0.2$.**При $I = 0.16$.**Таблица 3.** Наиболее вероятные типы координации аминокислотных остатков в составе смешанных комплексов цинка

Состав комплекса	Ближайшее окружение катиона цинка
ZnHisOrn	$\{2N_{am}^{\alpha}, N_{im}, 2O_{COO}\} \leftrightarrow \{2N_{am}^{\alpha}, N_{im}, N_{am}^{\omega}, 2O_{COO}\}$
ZnHisHOrn ⁺	$\{2N_{am}^{\alpha}, N_{im}, 2O_{COO}\}$
ZnHHisHOrn ²⁺	$\{2N_{am}^{\alpha}, 2O_{COO}\}$
ZnHis ₂ Orn [–]	$\{3N_{am}^{\alpha}, N_{im}, 2O_{COO}\}$
ZnHHis ₂ Orn	$\{3N_{am}^{\alpha}, 3O_{COO}\}$
ZnHHis ₂ HOrn ⁺	$\{3N_{am}^{\alpha}, N_{im}, 2O_{COO}\}$
ZnHis(HOrn) ₂ ⁺	$\{3N_{am}^{\alpha}, 3O_{COO}\}, \{3N_{am}^{\alpha}, N_{im}, 2O_{COO}\}$
ZnHHis(HOrn) ₂ ²⁺	$\{3N_{am}^{\alpha}, 3O_{COO}\}$

как независимое. В случае орнитина и лизина тезис о независимом поведении двух атомов азота при их координации оказывается более обоснованным по причине протяженной алифатической части и пространственного разделения донорных атомов.

Рассчитанные нами константы процессов сорпропорционирования



для L = Gly [20], HOrn, Orn составили соответственно 0.97, 1.99 и 1.65 лог. ед. Расчет константы равновесия (15) для L = Orn проводили с использованием данных по устойчивости комплекса Zn(Orn)₂, приведенных в работе [30], так как эта величина в работе [14] не была получена. Все константы равновесия пересчитывали на $I = 0.5$. Полученные нами значения lg $K_{(15)}$ незначительно боль-

ше статистически ожидаемого значения 0.3. Причиной этого является отсутствие в случае Gly такого фактора экстрастабилизации смешанного комплекса, как увеличение дентатности лиганда(ов). В случае L = HOrn $K_{(15)}$ достигает 2 лог. ед., что, скорее всего, можно объяснить наличием слабого взаимодействия (водородной связи) между протонированной ε-аминогруппой остатка орнитина и карбоксильной группой гистидина.

Как и в случае комплексов Ni, термодинамические параметры образования смешанных комплексов с тремя аминокислотными остатками свидетельствуют о конкуренции между донорными атомами лигандов. В частности, реакции присоединения анионных форм His[–] и Orn[–] соответственно к комплексам Zn(His)(Orn) и Zn(His)₂ с образованием комплекса Zn(His)₂(Orn)[–] характеризуются небольшими экзоэффектами. Присо-

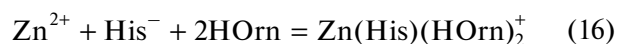
единение остатка гистидина или орнитина здесь возможно только за счет понижения дентатности уже координированных остатков аминокислот. Слабый экзоеффект свидетельствует о том, что присоединение третьего аминокислотного остатка приводит к перераспределению дентатности лигандов в комплексе, не сопровождающемуся увеличением числа координированных атомов азота аминного типа. При этом присоединение His^- к комплексу $\text{Zn}(\text{His})(\text{Orn})$ характеризуется несколько большим экзоеффектом, что косвенно указывает на устранение от координации ε -аминогруппы орнитина и координацию второго остатка гистидина посредством глицинатного фрагмента, в то время как присоединение Orn^- к комплексу $\text{Zn}(\text{His})_2$ характеризуется меньшим экзоеффектом, очевидно, вследствие нарушения структуры устойчивого координационно-насыщенного бис-гистидината цинка и перехода от гистаминного к глицинатному типу координации. Похожее соотношение отмечалось и для комплексов никеля.

Комплекс ZnHisOrn_2 в ходе исследований не обнаружен в силу развивающегося в щелочной области осадкообразования. Выявлены протонированные комплексы состава $\text{ZnHisH}_i\text{Orn}_2$, где $i = 2, 3$ (заряды опущены). Экзоеффект присоединения цвиттер-ионной формы орнитина к ZnHis_2 с образованием $\text{ZnHHis}_2\text{Orn}$, рассчитанный с учетом протонирования остатка орнитина как по ε -, так и по α -аминогруппе, оказался больше, чем при образовании комплекса $\text{ZnHis}_2\text{Orn}^-$, но близок к тепловому эффекту присоединения цвиттер-ионной формы орнитина к комплексу ZnHis^+ . При этом значение $\lg K$ заметно меньше. Данный факт косвенно подтверждает координацию остатка орнитина по глицинатному типу. Учет протонирования остатка орнитина по α -аминогруппе, предполагающий монодентаный характер HOrn^+ , дает явно завышенные значения константы равновесия и экзоеффекта. На основании того, что основные свойства ε -аминогруппы орнитина значительно выше, чем имидазольного фрагмента остатка гистидина, можно с уверенностью говорить о том, что в структуре $\text{ZnH}(\text{His})_2(\text{Orn})$ протонированным оказывается остаток орнитина. Более того, экзотермичность рассматриваемого процесса указывает на рост числа координированных атомов азота, приводящий к появлению комплекса с ближайшим окружением $\{2N_{\text{am}}, 2N_{\text{im}}, N_{\text{am}}, O_{\text{COO}}\}$, т.е. в составе этого комплекса один или два остатка гистидина сохраняют гистаминный способ координации.

При образовании смешанолигандного комплекса $\text{ZnHHis}(\text{HOrn})_2^{2+}$ термодинамические параметры были рассчитаны для двух случаев: а) с учетом протонирования α -аминогруппы гисти-

дина и ε -аминогруппы орнитина и б) с учетом протонирования имидазольного фрагмента гистидина и ε -аминогруппы орнитина. Наиболее вероятные значения были получены при учете протонирования α -аминогруппы гистидина и ε -аминогруппы орнитина. В данном случае протонированными оказываются все три аминокислотных остатка. Наиболее возможной является координация остатков орнитина по глицинатному фрагменту, в то время как цвиттер-ионная форма гистидина может координироваться посредством как глицинатного фрагмента, так и гетероатома азота имидазольного кольца. Вполне вероятно, что реализуются оба способа координации и в растворе сосуществуют обе структуры.

В структуре комплекса состава $\text{Zn}(\text{His})(\text{HOrn})_2^+$, по всей видимости, протонированными оказываются оба остатка орнитина. Экзоеффект процесса:



несколько уступает тепловому эффекту образования $\text{ZnHHis}(\text{HOrn})_2^{2+}$ (табл. 1). Принимая во внимание тот факт, что тепловой эффект этого процесса определен с максимальной в наших условиях погрешностью, можно предполагать, что в комплексах состава $\text{ZnHis}(\text{HOrn})_2^+$ и $\text{ZnHHis}(\text{HOrn})_2^{2+}$ все три аминокислотных остатка координированы по глицинатному типу. Таким образом, гистаминный способ координации остатка гистидина в комплексе $\text{ZnHis}(\text{HOrn})_2^+$ оказывается маловероятным.

Данные ЯМР-спектроскопии косвенно подтверждают выводы, сделанные на основании сравнительного анализа термодинамических данных. Из спектров ПМР (рис. 4, 5) хорошо видно, что с ростом pH (pD) наибольшее смещение отмечается для сигналов протонов имидазольного фрагмента гистидина. При этом сигналы смещаются в область сильного поля. Это указывает на координационную активность имидазольного фрагмента и возможность вовлечения в координацию двух атомов азота гистидина. Сосуществование в одной и той же области pH различных однородно- и смешанолигандных частиц с относительно невысоким процентным содержанием сильно осложняет интерпретацию изменения величины хмсдвига линий в спектре ЯМР растворов с соотношением $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 2 : 1$. Изучение спектров ЯМР растворов с соотношением $\text{Zn} : \text{His} : \text{Orn} = 1 : 1 : 2$ оказывается крайне затруднительным в силу осадкообразования, а их информативность еще больше снижается.

Спектроскопия ЯМР на ядрах углерода уже привлекалась ранее [21] для изучения равновесий в системах $\text{Zn}-\text{His}-\text{L}$ ($\text{L} = \text{en}, \text{Gly}$). Данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии были использованы для расчета констант устойчивости комплексов со-

става ZnH_nHis_2L , где $n = -1, 0, 1$ (заряд опущен). По мнению авторов, только учет образования указанных выше тройных комплексов, содержащих два остатка гистидина, наряду с комплексами состава $ZnHisL$ дает довольно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными профилями рD. Из полученных нами данных (рис. 4) видно, что сигналы протонов, связанных с β - и δ -атомами углерода соответственно гистидина и орнитина, с ростом pH сильно уширяются. Это может быть обусловлено так называемым внутривеличательным обменом, отвечающим равновесию между формами смешанного комплекса с гистаминоподобным и тридентатными типами координации остатка гистидина, с одной стороны, и глицинатным и тридентатным {N, N, O} типами координации остатка орнитина — с другой. К сожалению, выявить эту тенденцию сложно, так как даже в наиболее щелочном растворе содержание комплексов $Zn(His)(HOrn)^+$ и $Zn(His)(Orn)$ оказывается сопоставимым. Таким образом, данный эффект наблюдается в условиях равновесия между двумя указанными смешанными комплексами на фоне депротонирования δ -аминогруппы остатка орнитина.

Хорошо прослеживаемая корреляционная зависимость констант устойчивости смешанных комплексов Ni(II) [10] и Zn указывает прежде всего на их сходное строение. И хотя для этих двух металлов было установлено существование в растворе смешанных комплексов не всех составов, можно указать на ожидаемое значение константы устойчивости смешанного комплекса одного металла при известной аналогичной величине для другого. Нами были предложены составы смешанных комплексов с указанием ближайшего окружения и наиболее вероятных типов координации аминокислотных остатков катионом цинка (табл. 3). В ряде случаев можно говорить о сосуществовании в растворе как минимум двух структур одного и того же комплекса, различающихся типом координации либо характером межлигандного взаимодействия. В условиях относительной низкой информативности спектральных методов или неприменимости того или иного их вида сравнительный анализ термодинамических параметров позволяет сделать обоснованные выводы о строении смешанных комплексов металлов в растворе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Таблица S1. Тепловые эффекты смешения раствора сульфата цинка (1.006 моль/кг раствора) с раствора-

ми ($HHis \cdot HCl + HOrn \cdot HCl + NaOH + KNO_3$) при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3).

Таблица S2. Значения химических сдвигов на ядрах 1H .

Таблица S3. Значения химических сдвигов на ядрах ^{13}C .

Таблица S4. Логарифмы констант равновесия процессов, использованных в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamauchi O., Odani A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 3411.
<https://doi.org/10.1039/B202385G>
2. Yamauchi O., Odani A. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 100. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88304-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88304-8)
3. Chaga G.S. // J. Biochem. Biophys. Methods. 2001. V. 49. P. 313.
4. Gaberc-Porekar V., Menart V. // J. Biochem. Biophys. Methods. 2001. V. 49. P. 335.
5. Yang P., Zheng W., Hua Z. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 24. P. 5454.
<https://doi.org/10.1021/ic0000146>
6. Raman N., Sakthivel A., Raja J.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 213.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608020113>
7. Demidov V.N., Kas'yanenko N.A., Antonov V.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. P. 602.
<https://doi.org/10.1134/S1070363212030401>
8. Nair M.S., Arasu P.T., Sutha S.G. et al. // J. Indian Chem. Soc. 1998. V. 37A. P. 1084. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/40379>
9. Nair M.S., Pillai M.S., Ramalingam S.K. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. P. 1.
<https://doi.org/10.1039/DT9860000001>
10. Никитина М.Г., Пырзу Д.Ф. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1482.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100120>
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. Pettit L.D. // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 247.
<https://doi.org/10.1351/pac198456020247>
13. Yamauchi O., Odani A. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 469.
<https://doi.org/10.1351/pac199668020469>
14. Farkas E., Gergely A., Kas E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 1591.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)80343-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80343-0)
15. Sovago I., Kiss T., Gergely A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978. P. 964.
16. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 201.
17. Гаравин В.А. // Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1983.
18. Gergely A., Farkas E., Nagypál I. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 1709.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80366-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80366-2)

19. *Amico P., Arena G., Daniele P. et al.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 772.
<https://doi.org/10.1021/ic50217a027>
20. *Pyreu D., Alekseeva E., Gridchin S.* // Thermochem. Acta. 2019. V. 680. P. 178335.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178335>
21. *Couves L.D., Hague D.N., Moreton A.D.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992. P. 217.
<https://doi.org/10.1039/DT9920000217>
22. *Kiss T., Sovago I., Gergely A.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 597.
23. *Sjoberg S.* // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. P. 1549.
24. *Zhou L., Li S., Su Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 8954.
<https://doi.org/10.1021/jp4041937>
25. *Dalosto S.D., Calvo R., Pizarro J.L., Arriortua M.I.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 1074.
<https://doi.org/10.1021/jp003167n>
26. *Ferrer P., Jiménez-Villacorta F., Rubio-Zuazo J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 2842.
<https://doi.org/10.1021/jp411655e>
27. *Kistenmacher T.J.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1972. V. 28. P. 1302.
<https://doi.org/10.1107/S0567740872004133>
28. *Kretsinger R.H., Cotton F.A., Bryan R.F.* // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 651
<https://doi.org/10.1107/S0365110X63001705>
29. *Harding M.M., Cole S.J.* // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 643.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X63001699>
30. *Bottari E., Festa M.* // J. Coord. Chem. 1990. V. 22. P. 237.
<https://doi.org/10.1080/00958979009408220>
31. *Powell K., Brown P., Byrne R. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 2249.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+546.77+546.264

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА, ДОПИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ, ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. В. В. Железнов^а, Н. С. Саенко^а, В. Ю. Майоров^а, А. Ю. Устинов^а,
Т. А. Сокольническая^{а, *}, В. Г. Курявый^а, Д. Х. Шлык^а, А. А. Соколов^а, Д. П. Опра^а

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

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

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 23.07.2022 г.

Принята к публикации 08.09.2022 г.

Предложен метод синтеза твердого углерода путем карбонизации химически модифицированной (допированной молибденом) коммерчески доступной технической вискозной нити. Изучено влияние молибденсодержащей добавки на условия карбонизации. Отмечено, что продукты карбонизации сохраняют волокнистое строение и гибкость. Изучены структурные особенности синтезированных твердоуглеродных материалов, обнаружена их взаимосвязь с температурой карбонизации и содержанием вводимого молибденсодержащего допанта. Исследована текстура материалов, выявлена корреляция удельной площади поверхности и пористости с условиями синтеза. Рассмотрена возможность использования полученных продуктов в роли анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Сопоставление результатов электрохимических испытаний с известными данными свидетельствует об индуцированной молибденом под действием температуры структурной перестройке углеродного каркаса, сопровождающейся ростом и упорядочением графитоподобных нанокластеров. Материал, полученный при температуре 1050°C, показал наилучшие электрохимические характеристики и способность к устойчивому циклированию с емкостью 290 мА ч/г при 25 мА/г.

Ключевые слова: твердый углерод, вискоза, гетероатомное допирование, молибден, анодный материал

DOI: 10.31857/S0044457X22600931, EDN: JBXIM

ВВЕДЕНИЕ

В области электрохимической энергетики в настоящее время натрий позиционируется как дешевая альтернатива литию благодаря относительно простым способам получения и высокой доступности сырья [1, 2]. Огромное количество публикаций и обзоров в последнее время посвящено анодным материалам для натрий-ионных аккумуляторов (НИА), что свидетельствует об актуальности синтеза и исследований таких материалов, и почти в каждом обзоре говорится о перспективности материалов из твердого углерода (ТУ) [2–4]. В работе [5] приведен обзор анодных материалов для НИА, получаемых карбонизацией растительного сырья. Оценено влияние прекурсоров на структуру, морфологию и электрохимические свойства получаемых материалов. Необходимо отметить работу [6], в которой тщательно изучены условия карбонизации целлюлозы и влияние температуры на структурные

характеристики и свойства получаемых материалов. В [7] рассмотрены условия карбонизации хлопкового волокна. Авторы [8] исследовали твердоуглеродные материалы, изготовленные из различных прекурсоров биомассы, включая глюкозу, сахарозу, мальтозу, целлюлозу, гликоген и амилопектин. Среди недостатков твердого углерода при использовании его в роли анодного материала НИА следует указать малую емкость при высоких токовых нагрузках [9, 10].

В последние годы проведено много исследований, посвященных улучшению характеристик ТУ-материалов. Одним из подходов является уменьшение размера частиц, способствующее сокращению путей транспорта ионов и электронов. Способы создания уникальных наноструктур, способных обеспечить ускоренный транспорт носителей заряда и устойчивых к внедрению/извлечению “гостевых” ионов, без дополнительной

Таблица 1. Основные параметры синтеза образцов

Образец	Исходное весовое отношение Mo/C	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$
K3-360	0.039	360
K6-500	0.039	500
K7-630	0.050	630
K8-630	0.025	630
K9-630	0.013	630
K10-950	0.013	950
K13-1050	0.013	1050
K13-1300	0.013	1300

обработки, например измельчения, рассмотрены в обзорах [11, 12].

Другой подход заключается в химической модификации углеродной матрицы за счет включения атомов примесей (гетероатомное допирование). За счет подобной модификации путем подбора соответствующего типа допанта и оптимизации его содержания можно эффективно управлять свойствами получаемого углеродного материала, включая структурные, морфологические, текстурные, электрофизические и электрохимические свойства [13–15].

На сегодняшний день азот является наиболее изученным элементом процессов гетероатомного допирования углеродных материалов с целью их использования в качестве анодных веществ аккумуляторов, в том числе НИА [9]. В многочисленных публикациях показано, что за счет увеличения межслоевых расстояний и образования поверхностных дефектов у материалов, допированных атомами азота, улучшаются электрохимические характеристики. Сера является еще одним элементом, часто рассматриваемым в качестве допанта углеродных структур [16]. Совместное допирование атомами азота и серы описано в работе [17]. Авторами получены углеродные микросферы, легированные атомами N и S из целлюлозы/полианилина. Этот композит показывает стабильную циклируемость с емкостью ~150 мА ч/г после 3400 циклов при плотности тока 0.5 А/г. Для получения легированных углеродных материалов были исследованы бор, фтор и некоторые другие элементы [18]. В ряде работ сообщается о легировании твердого углерода молибденом, которое, как следует из литературы, приводит к улучшению электрохимических характеристик анодных материалов [19–21]. Однако авторы модифицируют молибденом уже готовые углеродные структуры (углеродные нанотрубки, графен или окись графена). В нашей работе предпринята попытка совместить синтез “твердого углерода” с внедрением молибдена в его структуру.

Кроме того, перспективность промышленного использования анодных материалов для НИА будет определяться время-, ресурс- и энергозатратностью их получения. С этой точки зрения интересна работа [22], где использовали коммерчески доступное сырье — “углеродную бумагу” и относительно несложные методы синтеза. В этой работе использовали вискозное волокно, промышленное производство которого уже налажено.

В настоящей работе описан способ синтеза ТУ-материалов с использованием доступного и распространенного коммерческого вискозного волокна в качестве сырья, который состоит в совмещении карбонизации с допированием молибденом. Проанализировано влияние параметров получения материалов на их структурные и текстурные особенности, а также на электрохимические характеристики как анодов НИА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов. В роли сырья для получения материалов использовали вискозную техническую нить производства ОАО “Светлогорск-Химволокно” (Беларусь). На волокно методом пропитки наносили молибдат аммония. Карбонизацию проводили в трубчатой печи в атмосфере аргона при температурах от 360 до 1300 °С со скоростью 3–10 град/мин. Подъем температуры осуществляли ступенчато с выдержкой при 220, 280 и 350 °С, при этих температурах, согласно термографическим кривым, протекают процессы дегидратации, деполимеризации, декарбонилирования [23]. Основные параметры синтеза использованных в настоящей работе образцов приведены в табл. 1.

Методы исследования. Профили рентгеновской дифракции записывали в геометрии Брэгга–Брентано на приборе D8 Advance (Bruker, Германия) с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) и графитовым монохроматором. Измерения проводили в угловом диапазоне 2θ от 5° до 90° с шагом 0.02° и временем счета 10 с на шаг. Идентификация фаз была выполнена на основе банка данных ICDD PDF-2. Профили аппроксимировали суммой лоренцианов и полинома четвертой степени от $1/2\theta$, отражающего вклад в спектр фонового рассеяния (за счет малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха и других факторов) [24]. Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе определяли с помощью уравнений Брэгга и формулы Шеррера по параметрам лоренцианов в аппроксимациях [25].

Изображения поверхности материалов получали на сканирующих электронных микроскопах S5500 и TM-3000 производства Hitachi (Япония). Текстуру материалов исследовали на анализаторе

Таблица 2. Удельная поверхность и пористость образцов с различным содержанием Мо

Образец	Исходное весовое отношение Мо/С	Степень выгорания углерода, %	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный удельный объем пор, см ³ /г
K7-630	0.050	71	355.0 (Ar)	0.109
K8-630	0.025	72	293.0 (Ar)	0.091
K9-630	0.013	73	34.3 (Ar)	0.008

Autosorb iQ (Quantachrome, США) с использованием в качестве адсорбтива газов Кг и Ar при температуре 77 К. Дегазацию проводили в вакууме при 150°C в течение 24 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью модели Брунауэра—Эммета—Теллера, объем микропор — с использованием метода t-plot [26–28].

Химический состав анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке Specs (Specs Германия), оснащенной полусферическим ($r = 150$ мм) анализатором Phoibos 150. Для ионизации применяли MgK_{α} -излучение. Привязку спектров проводили по C 1s-линиям углеводородов (285.0 эВ).

Электрохимические характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда—разряда в диапазоне потенциалов 2.5–0.005 В. Рабочие электроды готовили по стандартной намазной технологии, используя смесь (90 : 10 по массе) из твердого углерода и вещества Tuball Bat NMP производства OCSiAl (Люксембург) в 1-метил-2-пирролидоне. Роль токосъемника выполняла алюминиевая фольга, предварительно обработанная в разбавленном растворе соляной кислоты. Электроды сушили при 60°C до постоянного веса, прессовали при 800 кг/см² и выдерживали в вакууме при 110°C в течение 12 ч. Операции по сборке электрохимических ячеек производили в осушенном боксе в атмосфере аргона. Противоелектродом и электродом сравнения служил металлический натрий, сепаратором — стекловолочный материал Whatman. В роли электролита задействовали 1 М NaClO₄ в пропиленкарбонате с добавкой 5 об. % фторэтиленкарбоната.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и морфология. Из данных СЭМ (рис. 1) видно, что волокнистая структура образцов сохраняется при всех температурах отжига. При повышении содержания молибдена степень выгорания углерода незначительно уменьшается, а удельная поверхность увеличивается (табл. 2).

На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных при различных температурах (рис. 2), наблюдаются три широких пика при ~24°, 43° и 80°,

характерных для упакованных углеродных слоев нанометрического размера [29, 30]. На дифракционном профиле образца K9-630, полученном при температуре 630°C, уже заметны слабоинтенсивные пики, отвечающие соединениям молибдена. Отжиг при 950°C сопровождается появлением на дифрактограмме пиков, характерных для оксида молибдена(IV). В образцах K13-1050 и K13-1300, полученных при 1050 и 1300°C соответственно, зафиксировано присутствие компонентов, отвечающих карбиду молибдена (Mo₂C) (рис. 2). Для аппроксимации экспериментальных дифрактограмм были использованы лоренцианы, отвечающие пикам (002), (10), (004) и (11), которые характерны для турбоэстратных мультислойных нанографенов с максимумами вблизи $2\theta = 24^\circ, 43^\circ, 54^\circ$ и 80° соответственно [29, 30]. Кроме того, в аппроксимациях материалов K9-630, K9-630 и K13-1300, полученных при 360, 630 и 950°C соответственно, можно выделить лоренциан с максимумом при $2\theta \sim 19^\circ$ — так называемый γ -пик, который отвечает рассеянию на алифатических боковых цепочках и/или алициклических кольцах на краях углеродных слоев и/или малоугловому рассеянию на близкорасположенных частицах [25, 31, 32]. Дополнительные узкие компоненты при $2\theta \sim 26^\circ, 32^\circ, 37^\circ, 40^\circ, 62^\circ, 75^\circ$ в аппроксимации могут быть отнесены к рассеянию на нанокристаллитах фаз молибдена.

Наблюдаются отличия структурных параметров углеродного каркаса в образцах, полученных при разных температурах отжига. Структурные характеристики упорядоченных областей в углеродном каркасе, полученные из параметров аппроксимации соответствующих рентгеновских дифрактограмм для материалов с различной температурной обработкой, приведены в табл. 3. Упорядоченные углеродные области в образцах K3-360 и K9-630, полученных при температурах от 360 до 630°C, характеризуются средним латеральным размером 0.9–1.2 нм, что незначительно превышает латеральный размер углеродного каркаса молекулы коронена, который содержит 24 атома углерода. Продукты, полученные при температурах от 950 до 1300°C, имеют значительно более протяженные упорядоченные участки угле-

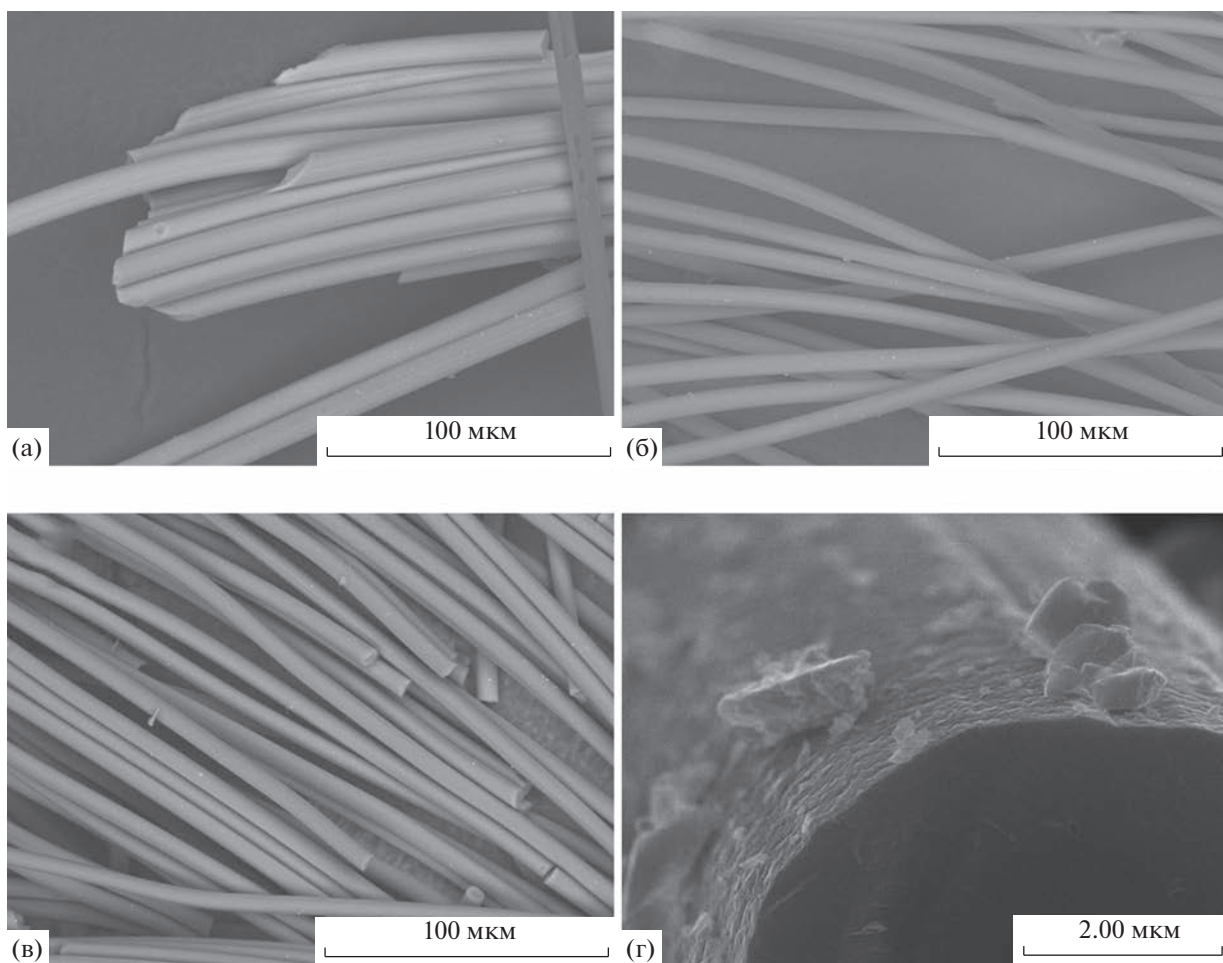


Рис. 1. СЭМ-изображения допированных молибденом твердоуглеродных материалов, полученных пиролизом при температурах: 630 (а), 950 (б, г), 1300°C (в).

родной сетки. Расстояние между углеродными слоями зависит от температуры отжига: для образцов, отожженных при 360–950°C, оно уменьшается и увеличивается для образцов, отожженных при 950–1300°C. Следует отметить, что расстояние между упорядоченными углеродными областями в образцах K9-630 и K10-950, отожженных при 630 и 950°C, сравнимо с межслоевым расстоянием в некоторых углеродных материалах с турбостратной упаковкой слоев [33, 34]. В то же время межслоевое расстояние в материалах K13-1050 и K13-1300, полученных при 1050 и 1300°C, значительно превосходит характерные значения турбостратного углерода, что может свидетельствовать о наличии в межслоевом пространстве указанных образцов функциональных групп, связанных с углеродной сеткой [35], или же атомов и молекул внедрения [36]. Изменение структурных параметров в зависимости от температуры коррелирует с изменением удельной поверхности образцов (табл. 4).

Материалы ряда K7–K9 получены при температуре отжига 630°C и различаются содержанием молибдена по отношению к весу углеродного прекурсора (табл. 2, столбец Mo/C). Как видно из рис. 3, чем больше молибдена в исходном сырье, тем большую интенсивность имеют пики MoO_2 в соответствующих профилях рентгеновской дифракции по сравнению с углеродными пиками. В то же время наблюдаются обратные корреляции относительного содержания молибдена со средним расстоянием между атомами в слое и средним латеральным размером углеродных плоскостей при неизменном количестве слоев в упорядоченных областях углеродного каркаса (табл. 5). В данном ряду интенсивность γ -пика в аппроксимациях рентгеновских дифрактограмм уменьшается до нуля при увеличении количества молибдена (рис. 3, табл. 2).

Среди полученных материалов можно выделить образец K10-950, отожженный при температуре 950°C, как характеризующийся максималь-

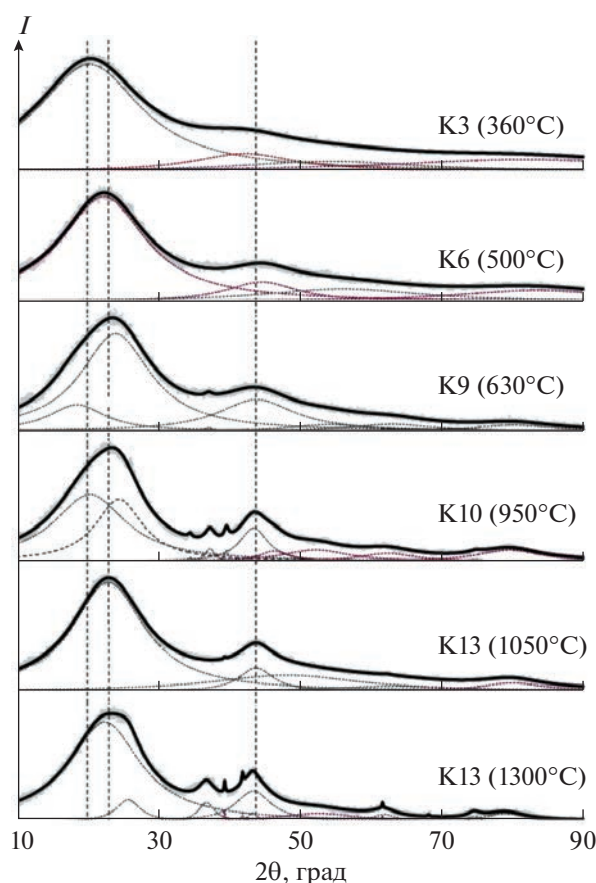


Рис. 2. Аппроксимация рентгеновских дифрактограмм материалов, полученных пиролизом допированного молибденом вязкого волокна при различных температурах после вычета вклада фонового рассеяния. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства просмотра. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах.

ным числом слоев и максимальным латеральным размером. Хорошие аппроксимации рентгеновских дифрактограмм материалов K13-1050 и K13-1300, полученных при температурах 1050 и 1300°C, воз-

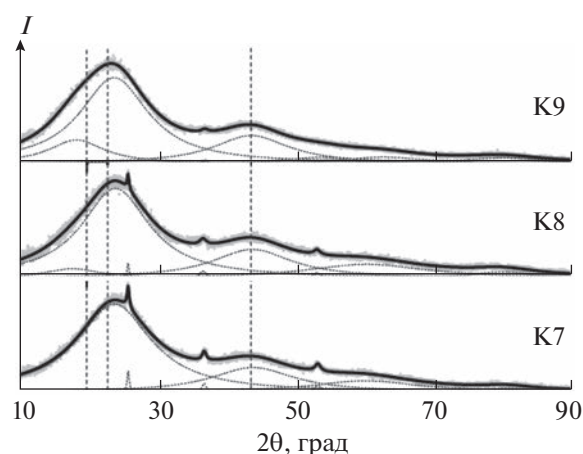


Рис. 3. Аппроксимация рентгенограмм образцов, синтезированных из пропитанной MoCl_2 вязкой нити с различным отношением Mo/C (температура пиролиза 630°C), после вычета вклада фонового рассеяния. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства просмотра. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах.

можно без учета вклада γ -пика. Эти материалы характеризуются относительно большими в данном ряду латеральными размерами упорядоченных областей при большем, чем в турбостратном углероде, межслоевом расстоянии (табл. 3).

Результаты исследования образца K10-950 с помощью РФЭС представлены на рис. 4 и в табл. 6. Этот метод подтверждает присутствие молибдена в поверхностных слоях материала в окисленной форме.

Электрохимические исследования. С целью оценки перспективности применения полученных образцов твердого углерода в роли материалов отрицательных электродов для натрий-ионных аккумуляторов проводили электрохимические испытания. На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) пяти начальных циклов

Таблица 3. Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе материалов, полученных при различных температурах

Образец	Межслоевое расстояние, нм	Толщина стопки, нм	Расстояние между атомами в слое, нм	Латеральный размер слоя, нм	Число слоев
K3-360	—	—	0.1426	0.87	—
K6-500	0.398	0.54	0.1354	1.23	2.36
K9-630	0.370	0.64	0.1376	1.14	2.74
K10-950	0.363	0.96	0.1387	3.08	3.64
K13-1050	0.387	0.63	0.1377	2.55	2.64
K13-1300	0.395	0.64	0.1389	2.49	2.63

Примечание. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах к данной статье.

Таблица 4. Текстуальные характеристики материалов, полученных при различных температурах

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный удельный объем пор, см ³ /г
K3-360	0.34 (Kr)	—
K6-500	1.52 (Ar)	—
K9-630	34.3 (Ar)	0.008
K10-950	87.0 (Ar)	0.012
K13-1050	111.0 (Ar)	0.029
K13-1300	311.0 (Ar)	0.010

для материалов K9-630, K10-950 и K13-1050 (скорость развертки потенциала 0.1 мВ/с). Для первой ЦВА-кривой каждого образца в области катодного полуцикла характерно наличие выраженного пика вблизи 1 В, не имеющего соответствующего отклика как в анодной области, так и на кривых последующих циклов. Обозначенный пик обусловлен необратимыми процессами и, согласно [11, 37], связан с разложением электролита с образованием твердоэлектролитного слоя на границе раздела. Здесь стоит обратить внимание на четкую корреляцию между величинами площади поверхности и пористости анализируемых образцов (табл. 4) и интенсивностью максимумов катодных пиков при 1 В. В работе [38] детально проанализирован механизм натрирования твердого углерода и указано, что процесс многостадийный и включает следующие интервалы: 1) >250 мВ (поверхностная адсорбция); 2) 40–250 мВ (интеркаляция Na⁺ между графитоподобными слоями);

3) <40 мВ (адсорбция во внутренних порах). Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с этими результатами. Пики, отвечающие накоплению натрия в материалах K9-630, K10-950 и K13-1050, расположены вблизи 500, 150 и 20 мВ соответственно. При этом сравнение результатов, полученных на исследуемых электродах, демонстрирует взаимосвязь между температурой получения углеродных материалов и максимумами соответствующих процессу натрирования катодных токов. Анализ формы анодной ветви вольтамперограмм для материалов K9-630, K10-950 и K13-1050 указывает на существенные отличия. Так, анодный полуцикл как первоначальной, так и последующих кривых для образца K9-630 не содержит выраженных максимумов, процесс носит слабообратимый характер, реализуясь преимущественно в области потенциалов, отождествляемых с выделением адсорбированного в пористом пространстве натрия. Можно заключить, что при данной температуре термообработки образуется структура с неупорядоченным расположением атомов углерода, формирование доменов не происходит. Анодные полуциклы вольтамперограмм K10-950 и K13-1050 включают пики тока при 240–250 мВ, указывающие на протекание реакций деинтеркаляции ионов Na⁺, внедренного между графитовыми слоями. При этом обращает на себя внимание различие в обратимой электрохимической активности рассматриваемых материалов. Так, на ЦВА-кривых образца K13-1050 со второго по пятый цикл регистрируется высокоинтенсивный четкий максимум анодного тока, тогда как анодная область вольтамперограмм K10-950 представлена низкоинтенсивным размытым пиком тока. Эти особенности указывают на достижение условий для возникновения локального упорядочения графитоподобных слоев с формированием доменных структур при температуре отжига 1050°C, что ниже общепри-

Таблица 5. Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе материалов, полученных при 630°C

Образец	Межслоевое расстояние, нм	Толщина стопки, нм	Расстояние между атомами в слое, нм	Латеральный размер слоя, нм	Число слоев
K7-630	0.370	0.60	0.1368	1.02	2.62
K8-630	0.368	0.65	0.1371	1.08	2.77
K9-630	0.370	0.64	0.1376	1.14	2.74

Примечание. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах к данной статье.

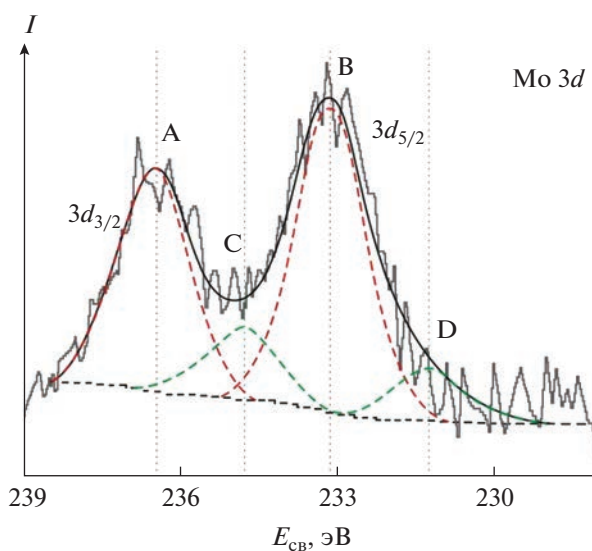
Таблица 6. Энергия связи и относительное содержание элементов в образце K10-950

Элемент (электронный уровень)	O (1s)			C (1s)		Mo (3d _{5/2})	
Относительное содержание, ат. %	4.0	3.7	2.3	12.2	76.6	0.5	0.2
Энергия связи, эВ	533.9	532.5	531.2	286.6	285.0	233.1	231.3
Возможное отнесение	H ₂ O	CO ₂	MoO _x	CO ₂	CC, CH	MoO ₃	MoO ₂

занных значений для твердых углеродов (>1200°C) [39–41]. Можно предположить, что в присутствии молибдена термостимулированная структурная перестройка углеродного каркаса, сопровождаемая ростом и упорядочением графитоподобных нанокластеров, более эффективна. Следует отметить, что к третьему циклу интенсивность пиков в анодной области возрастает, а в катодной — падает. Это характерно для твердого углерода [42] и вызвано изменениями в структуре и текстуре в ходе поглощения/выделения натрия. Начиная с четвертого цикла электрохимический процесс стабилизируется.

На рис. 5б, 5г, 5е приведены профили напряжений первого цикла соответственно для электродов на основе K9-630, K10-950 и K13-1050, полученные при токовой нагрузке 25 мА/г. Для каждого из образцов на начальной зарядной кривой

регистрируется несколько участков. Это согласуется с данными циклической вольтамперометрии. Соответствующие разрядные профили, как и анодные полуциклы ЦВА-кривых, имеют различия. Так, образцы K10-950 и K13-1050 демонстрируют выраженное плато при ~100 мВ, тогда как на разрядной кривой K9-630 пологих отрезков не наблюдается. Зарегистрированные в ходе первого заряда и разряда значения удельной емкости составляют приблизительно 389 и 85 мА ч/г (K9-630), 454 и 231 мА ч/г (K10-950), 514 и 279 мА ч/г (K13-1050). Необратимые потери для тестируемых материалов равны соответственно ~304, 223 и 235 мА ч/г. Последующее 10-кратное циклирование отражает стабилизацию реализуемой емкости образцов K9-630, K10-950 и K13-1050 на уровне 87, 238 и 290 мА ч/г соответственно.


Рис. 4. РФЭС-спектр Mo 3d для образца K10-950: A, C соответствуют орбитали 3d_{3/2}; B, D — 3d_{5/2} (A, B: MoO₃, C, D: MoO₂).

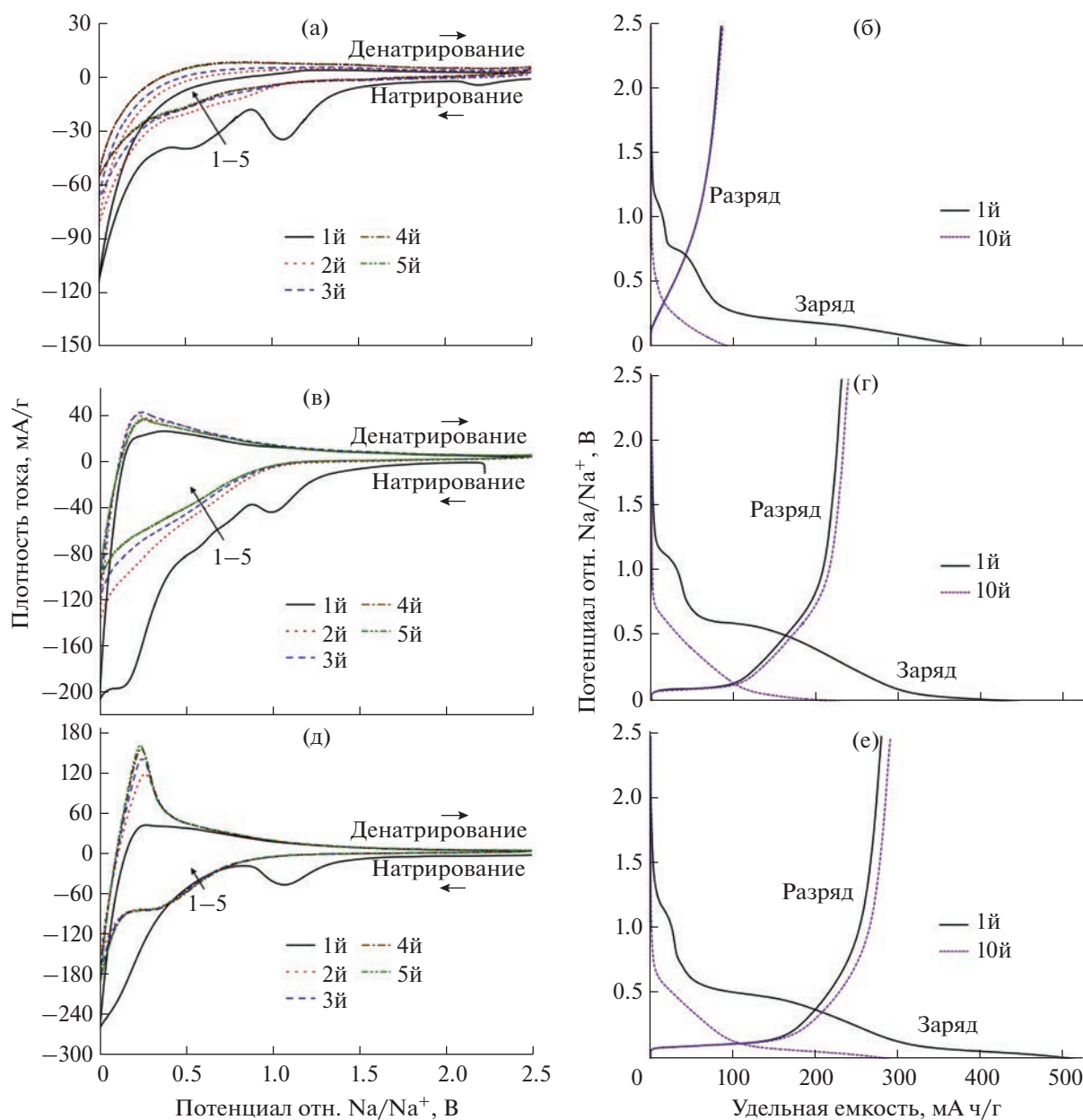


Рис. 5. Кривые циклической вольтамперометрии при 0.1 мВ/с и зарядно-разрядные профили первого и десятого циклов при плотности тока 25 мА/г для образцов К9-630 (а, б), К10-950 (в, г) и К13-1050 (д, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод получения ТУ-материалов карбонизацией пропитанного солями молибдена промышленно производимого вязкого волокна. Показана возможность путем контролируемого введения допанта регулирования свойств получаемых твердоуглеродных продуктов, включая структурные (межслоевое расстояние, толщину и латеральные размеры углеродных частиц) и текстурные (удельная площадь поверхности, размер и суммарный удельный объем пор) параметры. Электрохимические измерения показали перспек-

тивность применения полученных материалов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов. При электрохимических испытаниях в натриевых ячейках обнаружена способность углеродного материала обратимо накапливать ионы натрия. Образец, полученный при температуре 1050°C, продемонстрировал стабильное циклирование с емкостью на уровне 290 мА ч/г при токовой нагрузке 25 мА/г. Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что электрохимическое поведение данного образца определяется ростом и упорядочением графитоподобных нанокластеров в процессе структурной перестройки углеродного каркаса.

Таким образом, принимая во внимание преимущества разработанного способа синтеза твердоуглеродных материалов, включая возможность его масштабирования, сниженную по сравнению со многими известными способами время-, ресурс- и энергозатратность, и их электрохимические показатели в роли анодов натрий-ионных аккумуляторов, можно считать этот способ перспективным для получения новых функциональных материалов для электрохимической энергетики на базе технологий следующего поколения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез углеродных материалов проведен в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002, а исследование их структуры – в рамках государственного задания № FWFN(0205)-2022-0003. Электрохимические исследования выполнены при поддержке гранта РНФ № 19-73-10017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

В.В. Железнов синтезировал образцы, Д.П. Опра и А.А. Соколов провели их электрохимическое исследование, В.Ю. Майоров – определение удельной поверхности и пористости, А.Ю. Устинов – изучение химического состава поверхностных слоев, В.Г. Курявый – электронно-микроскопические исследования, Д.Х. Шлык – рентгено-дифракционные исследования, Н.С. Саенко и Д.П. Опра участвовали в обработке и описании данных. В.В. Железнов, Н.С. Саенко, Т.А. Сокольницкая участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600931>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F., Xu Z., Guo Z. *et al.* // Prog. Energy. 2020. V. 2. № 4. P. 042002. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/aba5f5>
2. Ma J., Li Y., Grundish N.S. *et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. № 18. P. 183001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd353>
3. Xu G., Amine R., Abouimrane A. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. № 14. P. 1702403. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702403>
4. Mukherjee S., Bin Mujib S., Soares D. *et al.* // Materials (Basel). 2019. V. 12. P. 1952. <https://doi.org/10.3390/ma12121952>
5. Yu P., Tang W., Wu F.-F. *et al.* // Rare Met. 2020. V. 39. № 9. P. 1019. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01443-z>
6. Simone V., Boulineau A., de Geyer A. *et al.* // J. Energy Chem. 2016. V. 25. № 5. P. 761. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.04.016>
7. Li Y., Hu Y.-S., Titirici M.-M. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 18. P. 1600659. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600659>
8. Yamamoto H., Muratsubaki S., Kubota K. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 35. P. 16844. <https://doi.org/10.1039/C8TA05203D>
9. Hou H., Qiu X., Wei W. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 24. P. 1602898. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602898>
10. Wang W., Li W., Wang S. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 15. P. 6183. <https://doi.org/10.1039/c7ta10823k>
11. Zhu Z., Liang F., Zhou Z. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 4. P. 1513. <https://doi.org/10.1039/C7TA07951F>
12. Zhang H., Huang Y., Ming H. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 4. P. 1604. <https://doi.org/10.1039/C9TA09984K>
13. Шандаков С.Д., Вершинина А.И., Ломакин М.В. и др. // Вестн. Кемеровского гос. ун-та. 2015. Т. 2. № 5. С. 127.
14. Ге Ч., Фан Ж., Шен Л. и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 10. С. 1236. <https://doi.org/10.1134/S0424857019080061>
15. Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 9. С. 1579.
16. Li Y., Ni B., Li X. *et al.* // Nano-Micro Lett. 2019. V. 11. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0291-z>
17. Xu D., Chen C., Xie J. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 6. P. 1501929. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501929>
18. Li Z., Bommier C., Chong Z. Sen *et al.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 18. P. 1602894. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602894>
19. Zhu C., Mu X., van Aken P.A. *et al.* // Angew. Chem. 2014. V. 126. № 8. P. 2184. <https://doi.org/10.1002/ange.201308354>
20. David L., Bhandavat R., Singh G. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1759. <https://doi.org/10.1021/nn406156b>
21. Zeng L., Zhang L., Liu X. *et al.* // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 9. P. 2134. <https://doi.org/10.3390/polym12092134>
22. Xie X., Makaryan T., Zhao M. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502161>
23. Литвинская В.В., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. // Химия твердого топлива. 2003. Т. 2. С. 51.
24. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V. *et al.* // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2016. V. 11. № 2. P. 435.
25. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. № 12. P. 26052. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.028>

26. Thommes M., Kohn R., Fruba M. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 33. P. 7932.
<https://doi.org/10.1021/jp994133m>
27. Jagiello J., Thommes M. // Carbon. 2004. V. 42. № 7. P. 1227.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.022>
28. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
29. Fujimoto H., Shiraishi M. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1753.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00308-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00308-0)
30. Fujimoto H. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1585.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00116](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00116)
31. Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807049655>
32. Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V. et al. // Carbon. 2009. V. 47. № 14. P. 3295.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.050>
33. Biscoe J., Warren B.E. // J. Appl. Phys. 1942. V. 13. № 6. P. 364.
<https://doi.org/10.1063/1.1714879>
34. Oberlin A., Bonnamy S., Oshida K. // Tanso. 2006. V. 224. P. 281.
35. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 133.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010210>
36. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. № 2. P. 139.
<https://doi.org/10.1080/00018738100101367>
37. Xu K., Pan Q., Zheng F. et al. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 733.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00733>
38. Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P. 136647.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136647>
39. Zhao J., Zhao L., Chihara K. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 244. P. 752.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.109>
40. Li Y., Zhang L., Wang X. et al. // Research. 2019. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.34133/2019/6930294>
41. Han J., Johnson I., Lu Z. et al. // Nano Lett. 2021. V. 21. № 15. P. 6504.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01595>
42. Yu P., Zhang W., Yang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 582. P. 852.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.063>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 535.373.1

Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ И СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

© 2023 г. А. В. Чванова^а, *, О. А. Липина^а, А. Ю. Чуфаров^а, А. П. Тютюнник^а,
Я. В. Бакланова^а, Л. Л. Сурат^а, В. Г. Зубков^а

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

*e-mail: chvanova10_99@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Тетрагерманаты Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ (x = 0.025–0.8) получены твердофазным методом. Твердые растворы кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. C2/c, Z = 4) и являются представителями немногочисленного класса неорганических соединений, содержащих в своей структуре анионы [Ge₄O₁₃]¹⁰⁻. Изучены фотолюминесцентные свойства германатов при возбуждении излучением с λ_{ex} = 275 нм. Спектры соединений содержат широкую полосу с максимумом при 313 нм и набор линий в области 525–730 нм, соответствующие внутриконфигурационным 4f–4f-переходам в ионах Gd³⁺ и Sm³⁺. Обнаружено, что максимальной интенсивностью свечения обладает германат Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃. Для данного образца изучены цветовые характеристики и исследованы температурные зависимости отношений интенсивностей основных люминесцентных полос при нагреве до 498 К. На основании полученных данных сделан вывод о возможности применения Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃ в качестве материала для бесконтактной термометрии и светоизлучающих диодов.

Ключевые слова: люминесценция, германат, самарий

DOI: 10.31857/S0044457X22601353, **EDN:** JCHJRU

ВВЕДЕНИЕ

В связи с усложнением различных инженерных устройств, а также интенсивными разработками в сфере создания систем автоматического управления и контроля возрастает необходимость прецизионного, в большинстве случаев бесконтактного, измерения ряда физических параметров. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных и точных методов оперативного получения информации о температуре объектов является люминесцентная термометрия [1–3]. По сравнению с пирометрией данный метод менее чувствителен к рассеянному свету и чистоте оптической системы, что позволяет осуществлять точное определение температуры вблизи пламени или внутри камеры сгорания. Для проведения измерений люминесцентный материал наносят тонким слоем на исследуемую поверхность и затем проводят измерения температурно-зависимых характеристик: времени жизни возбужденных состояний, формы эмиссионной линии либо отношения интенсивностей двух эмиссионных полос (fluorescence intensity ratio – **FIR**) в спектре люминесценции. Последний способ измерения

обладает рядом преимуществ, среди которых высокая чувствительность и простая схемотехника детектирующей электроники, независимость измеряемой величины от флуктуаций интенсивности и энергии возбуждающего излучения, возможность осуществлять точные измерения в закрытых системах и при неблагоприятных условиях (например, в химически агрессивных средах) [3].

Традиционно в качестве аналитических линий для FIR-термометрии рассматривают эмиссионные полосы, обусловленные переходами с двух близкорасположенных (термически связанных) уровней в ионах Er³⁺, Tm³⁺, Dy³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺ или Nd³⁺ [1, 3]. В случае Sm³⁺ такими уровнями являются ⁴G_{5/2} и ⁴F_{3/2} [4–6]. Величина энергетического зазора между указанными состояниями (ΔE₂₁ ~ 0.124 эВ) сравнима с энергией тепловых колебаний, поэтому в условиях термодинамического равновесия отношение заселенностей данных уровней (N₂/N₁) определяется распределением Больцмана [1, 4, 7]:

$$N_2/N_1 = (g_2/g_1) \exp(\Delta E_{21}/k_B T), \quad (1)$$

где ΔE_{21} — энергетический зазор между двумя уровнями, эВ; k_B — константа Больцмана, равная 8.617×10^{-5} эВ K^{-1} ; T — температура, К; g_2 и g_1 — степени или кратности вырождения уровней.

Повышение температуры способствует увеличению заселенности вышележащего состояния $^4F_{3/2}$ за счет переходов с нижележащего $^4G_{5/2}$ уровня, что отражается на интенсивности соответствующих полос в области 525–730 нм и, следовательно, на их соотношении — FIR [5, 6]. Взаимосвязь $FIR = f(T)$ может быть описана следующим уравнением:

$$FIR = A \exp(-\Delta E_{21}/k_B T). \quad (2)$$

Кроме того, хотелось бы отметить, что Sm^{3+} является одним из наиболее широко используемых редкоземельных ионов, вводимых в подрешетку соединений для создания люминофоров оранжево-красного свечения [8]. Богатая структура энергетических уровней иона позволяет осуществлять возбуждение как УФ-излучением, так и излучением с $\lambda_{ex} \sim 406$ нм. В литературе имеются многочисленные данные по оптическим свойствам соединений, активированных Sm^{3+} , являющихся перспективными люминофорами для светоизлучающих диодов, особое место среди них занимают фазы на основе силикатов и германатов: $Sr_2Ga_2GeO_7$, $M_3Y_2Ge_3O_{12}$ ($M = Ca, Mg$), $CaLa_4Si_3O_{13}$, M_2SiO_4 ($M = Ba, Sr, Ca$), $NaY_9(SiO_4)_6O_2$, $CaAl_2(SiO_4)_2Cl_2$ [9–16]. Авторы отмечают высокую термическую стабильность оптических характеристик образцов. Так, для $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:0.04Sm^{3+}$ уменьшение интенсивности при нагреве до 473 К составляет всего 3.6% от значения, измеренного при комнатной температуре. Созданный с использованием данного люминофора светодиод обладает низким значением коррелированной цветовой температуры (CCT = 4881 К) и высоким индексом цветопередачи ($R_a = 91.1$) [10].

В настоящей работе впервые изучена кристаллическая структура и люминесцентные свойства тетрагерманатов $Ba_2Gd_{2-x}Sm_xGe_4O_{13}$ ($x = 0.025–0.8$), полученных твердофазным методом. Данное семейство относится к немногочисленному классу неорганических соединений, в структуре которых присутствуют зигзагообразные анионы $[Ge_4O_{13}]^{10-}$, продолжающие ряд островных групп $[Ge_4O_4]^{4-}–[Ge_2O_7]^{6-}–[Ge_3O_{10}]^{8-}$. Первый представитель класса тетрагерманатов — $Na_4Sc_2Ge_4O_{13}$ — был исследован в 1973 г. в работе [17]. Помимо данного соединения на сегодняшний день описана кристаллическая структура $Cu_2Fe_2Ge_4O_{13}$ [18], $Cu_2Sc_2(Ge_4O_{13})$ [19], $ASr_2V_3O_3(Ge_4O_{13})Cl$ ($A = Na, K$) [20], $Na_4Y_{2-x}Ln_xGe_4O_{13}$ ($Ln = Eu, Tb, Yb/Er$), $Na_4Yb_{1.8}Er_{0.2}Ge_4O_{13}$ [21], $Ba_2RE_2Ge_4O_{13}$ ($RE = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy$) и $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ [22, 23]. По результатам исследований, проведенных для

$Ba_2RE_2Ge_4O_{13}$ ($RE = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy$) в 2021 г. [23], обнаружено, что данная серия тетрагерманатов обладает высокой химической и термической устойчивостью, все описанные соединения независимо от химического состава являются широкозонными полупроводниками. Таким образом, разработка новых люминофоров на основе $Ba_2Gd_2Ge_4O_{13}$, активированного ионами Sm^{3+} , является актуальной задачей в области как фундаментальной, так и прикладной неорганической химии и материаловедения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты $Ba_2Gd_{2-x}Sm_xGe_4O_{13}$ ($x = 0.025–0.1$, $\Delta x = 0.025$; $x = 0.1–0.8$, $\Delta x = 0.1$) были получены твердофазным методом. Для синтеза порошков использовали следующие вещества: $BaCO_3$ (99.9%), Gd_2O_3 (99.999%), GeO_2 (99.9%), Sm_2O_3 (99.999%). Исходные соединения смешивали в ступке и тщательно перетирали, затем подвергали стадийному отжигу при температурах 1073 К (20 ч), 1173 К (20 ч), 1273 К (20 ч), 1373 К (20 ч) и 1473 К (6 ч).

Рентгеноструктурный анализ синтезированных соединений осуществляли с помощью дифрактометра STADI-P (STOE), оснащенного линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемку проводили в $CuK_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 5^\circ–120^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Уточнение структуры выполняли методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [24, 25]. В качестве исходной модели для уточнения кристаллической структуры синтезированных германатов использовали данные, полученные для $Ba_2Gd_2Ge_4O_{13}$ [23]. Исследование микроструктуры и морфологии образцов проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390. Спектры возбуждения и люминесценции были получены с помощью импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения использовали импульсную ксеноновую лампу мощностью 75 кВт, длительность импульсов составляла 2 мкс, частота импульсов — 80 Гц, разрешение по длинам волн — 0.5 нм. Для проведения высокотемпературных измерений в диапазоне 298–498 К использовали термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd). Цветовые координаты были рассчитаны из спектров люминесценции с помощью кривых сложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенографических исследований было установлено, что все образцы

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток для твердых растворов Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ ($x = 0.025-0.8$)

x	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³
0.025	13.0754(4)	5.3694(2)	17.9929(6)	105.143(2)	1219.4(1)
0.05	13.0752(4)	5.3701(2)	17.9932(6)	105.150(2)	1219.5(1)
0.075	13.0761(4)	5.3703(2)	17.9935(6)	105.160(2)	1219.6(1)
0.1	13.0773(4)	5.3695(2)	17.9926(6)	105.143(2)	1219.6(1)
0.2	13.0798(4)	5.3712(2)	17.9949(6)	105.148(2)	1220.3(1)
0.3	13.0848(4)	5.3715(2)	17.9954(6)	105.148(2)	1220.9(1)
0.4	13.0864(4)	5.3727(2)	17.9967(6)	105.170(2)	1221.2(1)
0.5	13.0919(4)	5.3738(2)	17.9999(6)	105.153(2)	1222.3(1)
0.6	13.0928(4)	5.3750(2)	17.9998(6)	105.188(2)	1222.5(1)
0.7	13.0984(4)	5.3755(2)	18.0004(6)	105.166(2)	1223.3(1)
0.8	13.1013(4)	5.3767(2)	18.0007(6)	105.195(2)	1223.7(1)

Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$). Экспериментальные, расчетные и разностные рентгенограммы для всех порошков представлены на рис. S1–S11. При увеличении степени допирования наблюдается закономерное увеличение кристаллографических параметров вследствие замещения ионов Gd³⁺ ионами Sm³⁺ с большим кристаллическим радиусом: $CR^{VII}(Gd^{3+}) = 1.14$ Å, $CR^{VII}(Sm^{3+}) = 1.16$ Å (табл. 1) [26].

Кристаллическая структура синтезированных германатов представлена на рис. 1. Четыре тетраэдра GeO₄, объединяясь посредством мостиковых атомов кислорода O(3) и O(4), образуют зигзагообразные анионы [Ge₄O₁₃]¹⁰⁻. Каждая группа [Ge₄O₁₃]¹⁰⁻ является симметричной: через центральный атом O(3) перпендикулярно плоскости (010) проходит ось симметрии второго порядка. Следует также отметить, что тетраэдры GeO₄, принадлежащие одной тетрагруппе, находятся в заслоненной конформации; ориентация этой группы меняется на зеркальную относительно плоскости (010) при движении вдоль направления [001]. Центральные тетраэдры [Ge₄O₁₃]¹⁰⁻ связаны общим ребром O(2)–O(4) с искаженными полиэдрами (Gd/Sm)O₇. Последние соединяются друг с другом через общее ребро O(7)–O(7), образуя димеры [Gd/Sm₂O₁₂], что приводит к “сшиванию” слоев, состоящих из разнонаправленных цепочек [Ge₄O₁₃]. Атомы Ba располагаются в пустотах между многогранниками и координированы десятью атомами кислорода. Полиэдры BaO₁₀ соединяются через грани O(1)–O(3)–O(1) и образуют зигзагообразные цепочки вдоль направления [100].

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности образцов и обнаружено, что порошки

Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ состоят из спеченных агломератов, сформированных из частиц субмикронного размера (рис. 2).

Под действием УФ-излучения ($\lambda_{ex} = 275$ нм) германаты BaGd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ люминесцируют в области 300–730 нм. В качестве примера на рис. 3 приведен спектр люминесценции образца BaGd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃. Спектр содержит широкую полосу с максимумом при 313 нм, соответствующую переходу ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} в ионах Gd³⁺, а также четыре характерные линии в видимой области спектра, связанные с переходами из возбужденного ⁴G_{5/2}-состояния ионов Sm³⁺. Интенсивная полоса с максимумом при 602 нм соответствует электродипольному переходу ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}, в то время как пики при 565, 650 и 711 нм обусловлены переходами ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} и ⁴G_{5/2} → ⁶H_{11/2} соответственно (рис. 4). Для всех образцов Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ был рассчитан коэффициент асимметрии R , равный отношению интегральных интенсивностей линий, связанных с переходами ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} и ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}. Установлено, что во всем концентрационном интервале величина R не изменяется и составляет 3.8, что указывает на отсутствие каких-либо изменений в координационном окружении ионов Sm³⁺.

Максимум интенсивности люминесценции наблюдается для состава с $x = 0.05$, дальнейшее увеличение содержания допанта приводит к уменьшению интенсивности эмиссии (вставка на рис. 3). Отметим, что тушение люминесценции при относительно низких концентрациях легирующей примеси довольно часто наблюдается в соединениях, активированных Sm³⁺, и обусловлено процессами кроссрелаксации в соседних парах Sm³⁺–Sm³⁺. Как видно из представленной на рис. 4 диаграммы энергетических уровней, между уров-

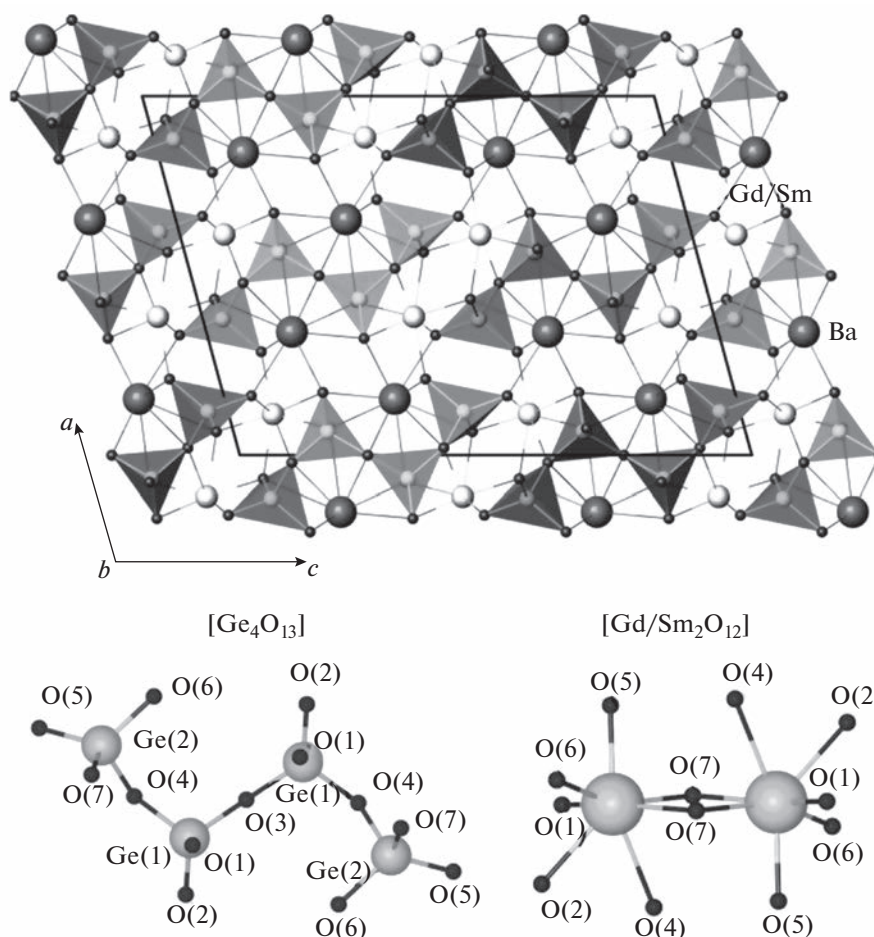


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ на плоскость (010).

ниями $^4\text{G}_{5/2}$ и $^6\text{F}_{11/2}$ существует значительный энергетический зазор, в то время как между основным ($^6\text{H}_{5/2}$) и вышележащим ($^6\text{F}_{11/2}$) состояниями рас-

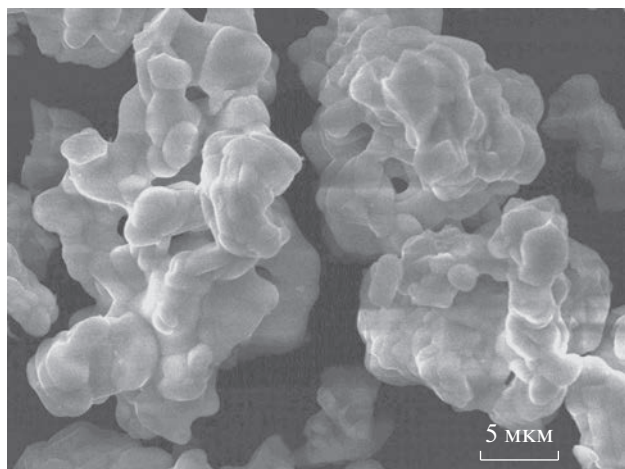


Рис. 2. СЭМ-изображение порошка $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$.

положено большое количество близких по энергии уровней. Перечисленные особенности электронной структуры позволяют иону Sm^{3+} , находящемуся в возбужденном $^4\text{G}_{5/2}$ -состоянии, передавать часть энергии соседнему невозбужденному иону, что приводит к их совместному переходу на промежуточные $^6\text{F}_n$ -уровни ($n = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$). В результате кросс-релаксационного процесса могут быть реализованы следующие переходы: $^4\text{G}_{5/2} + ^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2} + ^6\text{F}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} + ^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{9/2} + ^6\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} + ^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{7/2} + ^6\text{F}_{9/2}$ и $^4\text{G}_{5/2} + ^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2} + ^6\text{F}_{11/2}$ [5, 27, 28], после чего происходит безызлучательный многофононный распад до основного $^6\text{H}_{5/2}$ -состояния (рис. 4).

На рис. 5 приведен спектр возбуждения для оптимального состава $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Спектр состоит из набора узких характерных линий, относящихся к $4f-4f$ -переходам в ионах Sm^{3+} и Gd^{3+} , а также широкой полосы с максимумом при 230 нм, связанной с переносом заряда между Sm^{3+} и O^{2-} (СТВ). Примечательно, что линии с максимумами при 246 и 275 нм, обуслов-

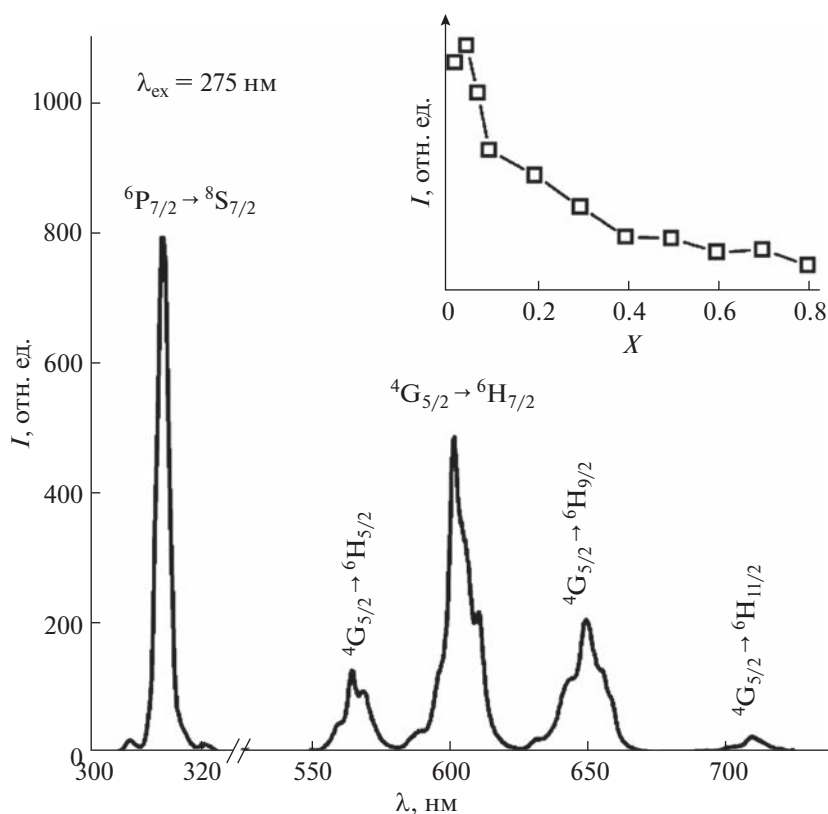


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 275$ нм) образца Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃, на вставке представлена концентрационная зависимость интегральной интенсивности люминесценции для германатов Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃.

ленные ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ - и ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2}$ -переходами в ионах Gd³⁺, обладают наибольшей интенсивностью по сравнению с линиями в области 330–500 нм, связанными с переходами в ионах Sm³⁺. Данное обстоятельство свидетельствует о высокой эффективности передачи энергии от Gd³⁺ к Sm³⁺. Сенсибилизация люминесценции ионов Sm³⁺ ионами Gd³⁺ ранее наблюдалась для сцинтилляционных стекол CaO–Gd₂O₃–SiO₂–B₂O₃, содопированных Gd³⁺ и Sm³⁺ [29], а также в боратах Gd_{1-x}Sm_xAl₃(BO₃)₄ [30]. Наличие множества интенсивных полос в области 240–330 нм делает Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃ привлекательным для возбуждения излучением коммерческих источников, в частности светодиодов диапазона UV-C (глубокий УФ, $\lambda_{ex} = 275$ нм) с подложкой из нитрида алюминия, разработанных сравнительно недавно и демонстрирующих высокую интенсивность излучения и линейность ватт-амперных характеристик [31].

Для оценки времени жизни возбужденного ${}^4G_{5/2}$ -состояния были измерены кривые затухания люминесценции ($\lambda_{ex} = 275$ нм, $\lambda_{em} = 602$ нм, переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$). С увеличением concentra-

ции Sm³⁺ найденное время жизни уменьшается с 2.1 до 1.29 мс (рис. 6).

Для германата Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃ была дополнительно изучена термическая стабильность оптических характеристик в интервале температур 298–498 К. На рис. 7а представлены спектры люминесценции образца, снятые в режиме ступенчатого нагрева. Обращает на себя внимание неравномерное изменение интенсивности основных эмиссионных полос (рис. 7б). Наибольшее снижение интенсивности (~17%) наблюдается для пиков, расположенных в области 310–319 нм и 582–626 нм (3), обусловленных электронными переходами ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионах Gd³⁺ и ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ в ионах Sm³⁺ соответственно. Для линии в диапазоне 626–675 нм (4, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) спад не такой существенный ($I_{498\text{ К}} = 0.92I_{298\text{ К}}$), в то время как для полосы при 542–582 нм (2, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$) наблюдается незначительный рост интенсивности ($I_{498\text{ К}} = 1.09I_{298\text{ К}}$).

Согласно вставке на рис. 7а, нагрев люминофора приводит к постепенному увеличению интенсивности пиков при 525–542 нм (I , ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), это связано с возрастанием заселенно-

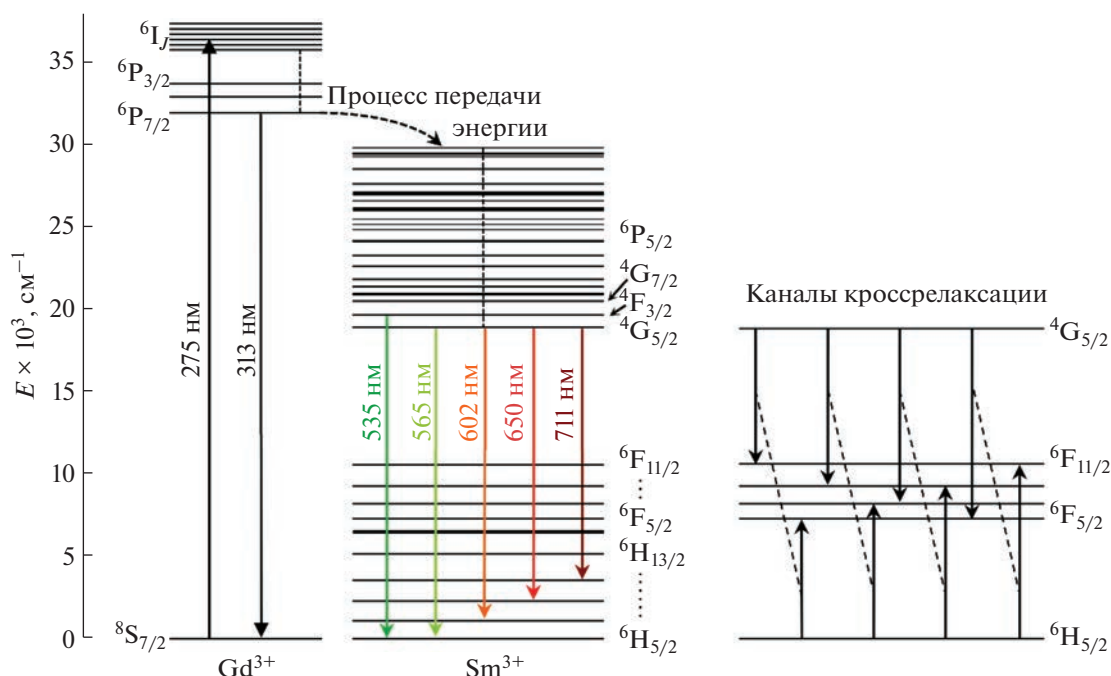


Рис. 4. Диаграммы энергетических уровней $4f^5$ -конфигурации ионов Sm^{3+} и $4f^7$ -конфигурации ионов Gd^{3+} .

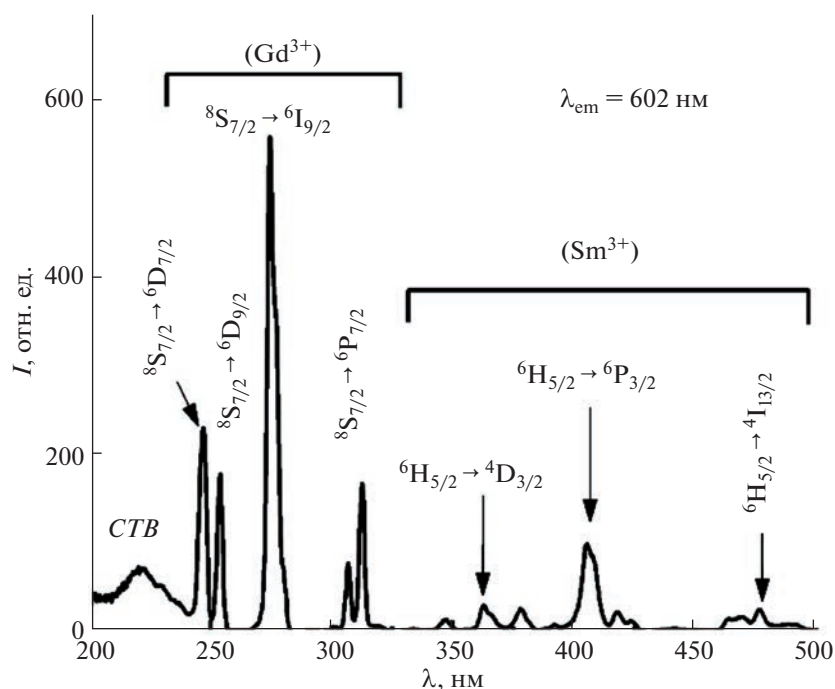


Рис. 5. Спектр возбуждения $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($\lambda_{\text{em}} = 602 \text{ nm}$).

сти вышележащего $4F_{3/2}$ -состояния за счет переходов с $4G_{5/2}$ -уровня в ионах Sm^{3+} (рис. 4). На рис. 7в показано, как изменяется отношение (FIR) между $I_{525-542 \text{ nm}}$ и интенсивностью пиков, соответствующих переходам $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2, 7/2, 9/2}$. Полу-

ченные зависимости хорошо описываются ($R^2 \geq 99.2\%$) уравнениями (3)–(5):

$$\begin{aligned} (1)/(2) &= I_{525-542 \text{ nm}}/I_{542-582 \text{ nm}} = \\ &= 0.356 \exp(-1142.2/T), \end{aligned} \quad (3)$$

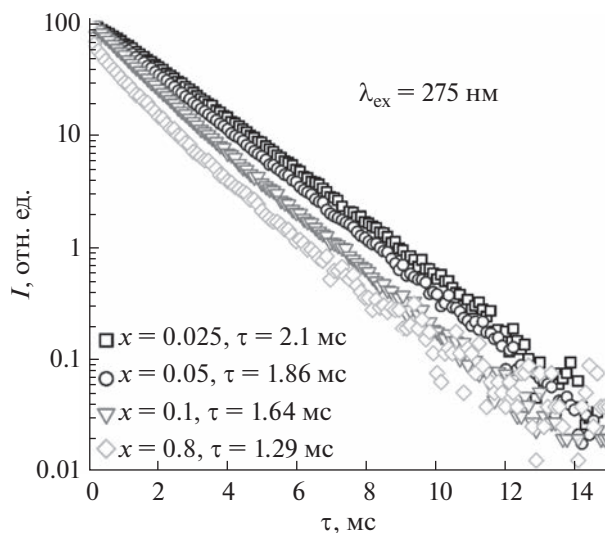


Рис. 6. Кривые затухания люминесценции, измеренные для порошков Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ ($x = 0.025-0.8$).

$$(1)/(3) = I_{525-542 \text{ нм}}/I_{582-626 \text{ нм}} = 0.200 \exp(-1395.3/T), \quad (4)$$

$$(1)/(4) = I_{525-542 \text{ нм}}/I_{626-675 \text{ нм}} = 0.260 \exp(-1307.9/T). \quad (5)$$

Значение ΔE_{21} , определенное для Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃ из представленных уравнений, составляет 794–970 см⁻¹ (0.098–0.120 эВ).

Одной из важнейших характеристик датчика температуры является его чувствительность, показывающая относительное изменение отношения интенсивностей флуоресценции при изменении температуры на один градус. Абсолютная и относительная чувствительность определения температуры для образца Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃ была оценена следующим образом [1]:

$$S_a = d\text{FIR}/dT = (\Delta E_{21}/k_B T^2) [A \exp(-\Delta E_{21}/k_B T)], \quad (6)$$

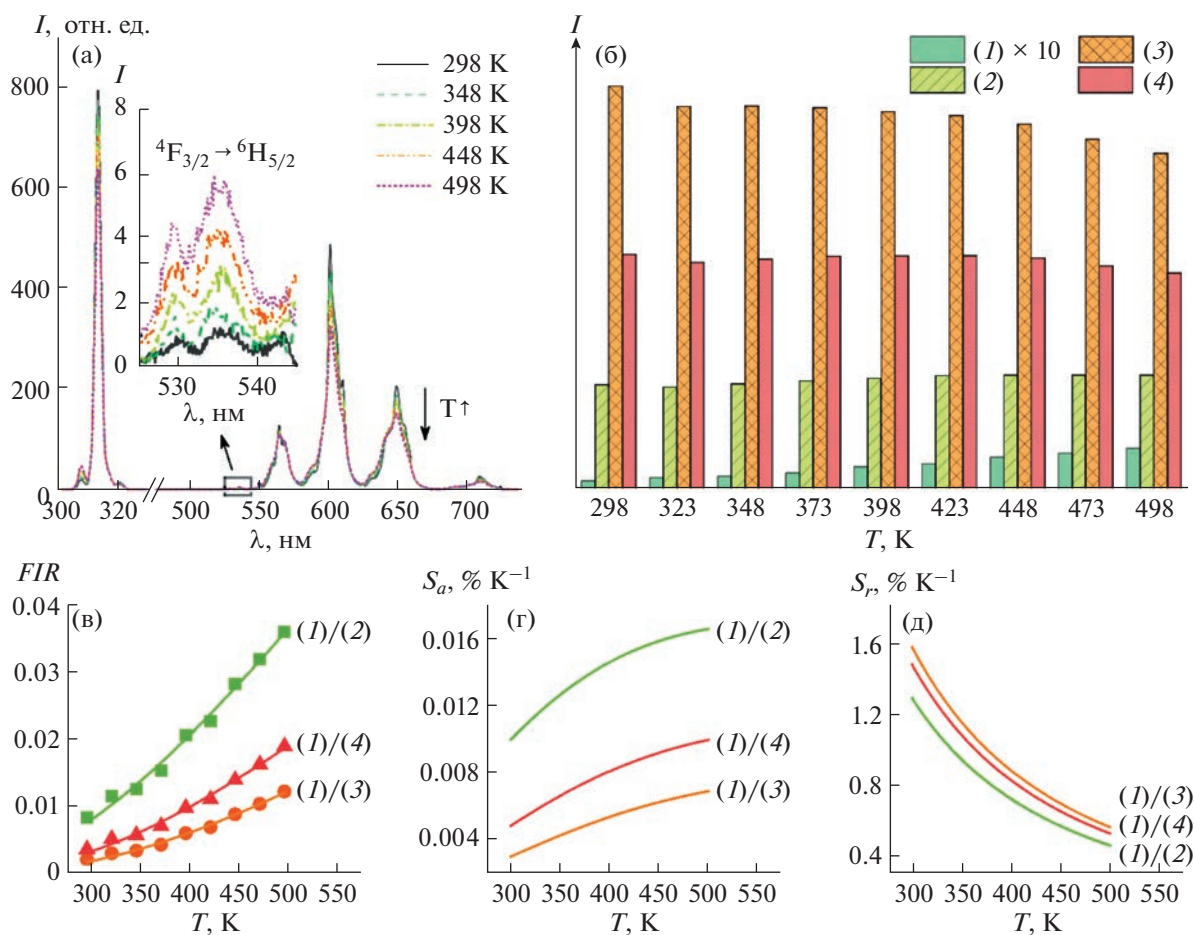


Рис. 7. Спектры люминесценции германата Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃, измеренные при различной температуре нагрева (а); температурные зависимости интегральных интенсивностей люминесцентных линий, обусловленных переходами $^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (1), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (2), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (3), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (4) в ионах Sm³⁺ (б); температурные зависимости отношения интенсивностей (FIR) двух аналитических линий (в), а также абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности измерения температуры (г, д).

Таблица 2. Значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности для различных соединений, активированных ионами Sm^{3+}

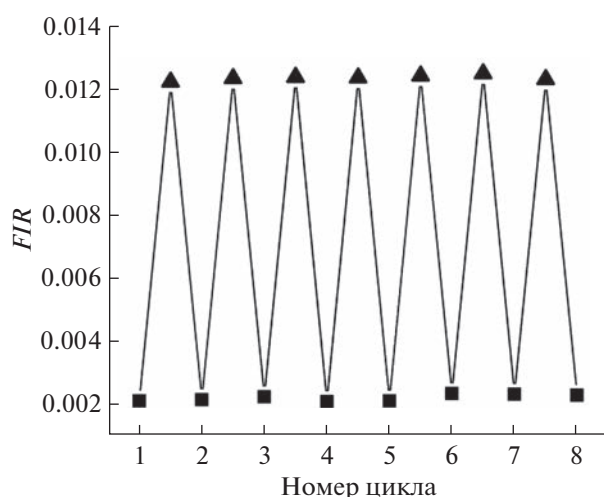
Соединение	FIR	S_a (max), % K^{-1}	S_r (max), % K^{-1}	Температурный диапазон, К	Источник
$\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Sm}^{3+}$	$I(^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})/$ $I(^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})$	0.016	1.29	298–498	Настоящая работа
$\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Sm}^{3+}$	$I(^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})/$ $I(^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2})$	0.007	1.57	298–498	»
$\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Sm}^{3+}$	$I(^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})/$ $I(^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2})$	0.01	1.47	298–498	»
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$	$I(^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})/$ $I(^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})$	0.0305	0.50	303–1178	[5]
$\text{GdVO}_4:\text{Sm}^{3+}$	$I(^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})/$ $I(^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2})$	0.045	—	293–823	[6]

$$S_r = (1/\text{FIR})(d\text{FIR}/dT) = \Delta E_{21}/k_B T^2. \quad (7)$$

Согласно рис. 7г, по мере увеличения температуры для всех рассмотренных комбинаций происходит постепенный рост абсолютной чувствительности. Достигнутые при $T = 498$ К значения S_a , равные 0.007–0.016% K^{-1} , не являются предельными. Температура, при которой достигается максимум S_a , может быть вычислена с использованием уравнения [7]:

$$T_{\text{opt}} = \Delta E_{21}/2k_B. \quad (8)$$

Определенные значения T_{opt} для кривых $(I)/(2)$, $(I)/(3)$ и $(I)/(4)$ составили 571, 697 и 653 К соответственно.

**Рис. 8.** Зависимость FIR от температуры при многократном повторении измерения: квадратами обозначены данные, полученные при $T = 298$ К, треугольниками — при $T = 498$ К.

Значения относительной чувствительности, напротив, уменьшаются с температурой (рис. 7д). Максимальное значение $S_r = 1.57\% \text{ K}^{-1}$ ($T = 298$ К) достигается для кривой $(I)/(3)$ ($I_{525-542 \text{ нм}}/I_{582-626 \text{ нм}}$, переходы $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ и $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$). Отметим, что данное значение является одним из наиболее высоких значений S_r , полученных при комнатной температуре для случаев, когда в качестве аналитических используют линии, обусловленные переходами с термически связанных уровней ионов лантаноидов [4]. Определенные значения S_a и S_r представлены в табл. 2 совместно с ранее опубликованными данными для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ и $\text{GdVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ [5, 6].

На рис. 8 представлена зависимость FIR для германата $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ при многократном повторении измерения ($T = 298$ и 498 К). Как видно из представленных данных, для обеих температур наблюдается хорошая воспроизводимость получаемых величин, что позволяет говорить о перспективности дальнейшего использования $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ в качестве чувствительного элемента бесконтактного датчика температуры.

На заключительном этапе работы для образца $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ были рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура и чистота цвета в сравнении с Международным стандартом CIE 1931 г. ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм). Согласно диаграмме цветности, предложенной K.L. Kelly в 1943 г. [32], германат $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ во всем исследованном температурном интервале обладает оранжевым излучением с координатами $x = 0.600$, $y = 0.396$ при $T = 298$ К и $x = 0.589$, $y = 0.406$ при $T = 498$ К. Значение коррелированной цветовой температуры при этом варьируется в диапазоне 1620–1645 К, а чистота цвета, рассчи-

танная по координатам цветности белого источника света и доминирующей длины волны ($\lambda_{\text{em}} = 602$ нм) достигает 91%. Полученные цветовые характеристики позволяют сделать вывод, что данный люминофор может быть использован для изготовления светодиодов с полупроводниковым чипом, излучающим в УФ-диапазоне длин волн ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германаты Ba₂Gd_{2-x}Sm_xGe₄O₁₃ ($x = 0.025-0.8$) были синтезированы твердофазным методом. Все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c, Z = 4. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм) состоят из слабоструктурированных полос в области 300–730 нм, связанных с переходом $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионах Gd³⁺ и переходами $^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) в ионах Sm³⁺. По результатам исследования концентрации зависимости установлено, что максимальной интенсивностью эмиссии обладает германат Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃, для которого впоследствии были изучены температурные зависимости оптических характеристик, рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура и чистота цвета в интервале 298–498 К. Высокие значения S_r (1.29–1.57% K⁻¹) позволяют говорить о перспективности дальнейшего использования Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃ в качестве люминесцентного материала для проведения бесконтактной термометрии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гос. задания ИХТТ УрО РАН, тема АААА-А19-119031890025-9.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Описание материалов (рис. S1–S11. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгеновские порошковые дифрактограммы Ba₂Gd_{1.975}Sm_{0.025}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.925}Sm_{0.075}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.9}Sm_{0.1}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.8}Sm_{0.2}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.7}Sm_{0.3}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.6}Sm_{0.4}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.5}Sm_{0.5}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.4}Sm_{0.6}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.3}Sm_{0.7}Ge₄O₁₃, Ba₂Gd_{1.2}Sm_{0.8}Ge₄O₁₃).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D. // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2016. V. 49. P. 339. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.005>
2. Brites C.D.S., Lima P.P., Silva et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 4799. <https://doi.org/10.1039/C2NR30663H>
3. Rai V.K., Rai S.B. // Appl. Phys. B. 2007. V. 87. P. 323. <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2592-z>
4. Dramićanin M. Chapter 6 – Lanthanide and Transition Metal Ion Doped Materials for Luminescence Temperature Sensing in Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2018. P. 113–157.
5. Zhu K., Zhou H., Qiu J. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 890. P. 161844. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161844>
6. Nikolić M.G., Jovanović D.J., Đorđević V. et al. // Phys. Scr. 2012. P. 014063. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T149/014063>
7. Suta M., Mejerink A. // Adv. Theory Simul. 2020. V. 3. P. 2000176. <https://doi.org/10.1002/adts.202000176>
8. Li J., Yan J., Wen D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8611. <https://doi.org/10.1039/C6TC02695H>
9. Ma Y., Tang S., Ji C. et al. // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118530. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118530>
10. Ji C., Huang Z., Tian X. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 825. P. 154176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154176>
11. Ji C., Huang Z., Tian X. et al. // J. Lumin. 2021. V. 232. P. 117775. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117775>
12. Singh V., Lakshminarayana G., Singh N. // Optik. 2020. V. 211. P. 164272. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164272>
13. Liu H., Guo S., Hao Y. et al. // J. Lumin. 2012. V. 132. № 11. P. 2908. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.006>
14. Mei L., Liu H., Liao L. et al. // Scientif. Rep. 2017. V. 7. P. 15171. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15595-z>
15. Helode S.J., Kadam A.R., Dhoble S.J. // Chem. Data Collect. 2020. V. 40. P. 100881. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100881>
16. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1700. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120020>
17. Горбунов Ю.А., Максимов Б.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 591.
18. Masuda T., Chakoumakos B.C., Nygren C.L. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 176. P. 175. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00387-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00387-6)
19. Redhammer G.J., Roth G. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 2714. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.04.016>

20. *Sanjeewa L.D., McGuire M.A., McMillen C.D. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 1404.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05320>
21. *Ananias D., Paz F.A.A., Carlos L.D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 20. P. 2444.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201800153>
22. *Tyutyunnik A.P., Chufarov A.Yu., Surat L.L. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 661.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.11.035>
23. *Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Y. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 10935.
<https://doi.org/10.1039/d1dt01780b>
24. *Toby B.H.* // J. Appl. Crystallogr. B. 2001. V. 34. P. 210.
<https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
25. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, NM, 2004.
26. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
27. *Ullah I., Shah S.K., Rooh G. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 111. P. 110657.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110657>
28. *Baklanova Y.V., Maksimova L.G., Lipina O.A. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 224. P. 117315.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117315>
29. *Wantana N., Kaewjaeng S., Kothan S. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.050>
30. *He J., Zhang S., Zhou J. et al.* // Opt. Mater. 2015. V. 39. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.002>
31. *Li Y., Dvořák M., Nesterenko P.N. et al.* // Sens. Actuators B. 2018. V. 255. P. 1238.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.085>
32. *Kelly K.L.* // J. Opt. Soc. Am. 1943. V. 33. P. 627.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.33.000627>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.02;548.32

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА, ЗАМЕЩЕННОГО ИОНАМИ РЗЭ (La^{3+} , Y^{3+}), СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2023 г. О. А. Голованова*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр-т Мира, 55а, Омск, 644077 Россия

*e-mail: golovanova2000@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Выполнен синтез замещенного гидроксиапатита (ГА) с различным содержанием ионов La^{3+} и Y^{3+} . Методами РФА, ИК-Фурье- и оптической спектроскопии доказано образование замещенного гидроксиапатита (La –ГА, Y –ГА). При помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой доказано присутствие ионов РЗЭ в твердых фазах. Выявлено изменение параметров кристаллических решеток синтезированных фаз, что свидетельствует о замещении ионов Ca^{2+} на ионы РЗЭ в структуре гидроксиапатита. Методом химического анализа установлено, что с увеличением концентрации солей лантана и иттрия (1–5 мас. %) в исходном растворе их содержание в осадках растет, это приводит к уменьшению отношения Ca/P по сравнению со стехиометрическим, равным 1.67. При изучении растворимости синтезированных образцов выявлено, что катионзамещенные гидроксиапатиты менее растворимы, чем нелегированный ГА.

Ключевые слова: лантан и иттрий, отношение Ca/P , растворимость

DOI: 10.31857/S0044457X22700155, **EDN:** JFDLIJ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) не являются биометаллами, однако могут проявлять биологическую активность. Некоторые соли РЗЭ используют при лечении определенных заболеваний, радиоактивные изотопы способны оказывать антираковое действие, воздействуя на злокачественные образования [1–3]. Соединения РЗЭ могут влиять на свертываемость крови, предотвращая образование тромбов, и обладают противовоспалительными свойствами. Ионы РЗЭ не являются агрессивными при воздействии на человеческий организм, так как они не обладают окислительными свойствами, к тому же имеют гидратную оболочку, что понижает их активность [5–8].

Соли лантаноидов, их комплексы и наночастицы успешно используются при лечении костных заболеваний. Известно, что включение ионов лантаноидов в структуру гидроксиапатита делает его перспективным в инженерии костного материала, в том числе изменяет антимикробную активность. Замещение оказывает значительное влияние на структуру, растворимость и термостойкость [9–11].

При росте числа костных заболеваний в медицине ежегодно используются десятки тысяч имплантов и эндопротезов, которые делятся на два

типа: биоинертные и биоактивные. Ко вторым относятся два вида материалов на основе фосфата кальция: гидроксиапатит (ГА) и β -трикальций-фосфат, которые обладают хорошей биосовместимостью, биорезорбируемостью и остеоиндуктивностью с человеческим костным скелетом. Чистый ГА, как правило, не используется в имплантатах, так как такой материал является хрупким, а также он обладает низкой степенью остеоиндукции, т.е. плохо активизирует появление новой костной ткани. Поэтому на практике используют ГА, легированный путем введения в его структуру ионов металлов, которые изменяют свойства материала, в том числе его биоактивность и биорезорбируемость [12–16].

Наночастицы ГА, легированные лантаноидами, могут использоваться в качестве люминесцентных меток и стать альтернативой органическим флуорофорам, так как они более стабильны и имеют больший срок службы. Такие материалы позволяют исследовать ткани при работе в области хирургии, костной инженерии и процессе восстановления тканей [17, 18].

Известно, что лантаноиды обладают высоким сродством к ГА. Это связано с тем, что лантаноиды (Ln^{3+}) имеют близкие ионные радиусы с ионами Ca^{2+} , с этим связана их биологическая активность. РЗЭ ингибируют образование остеокла-

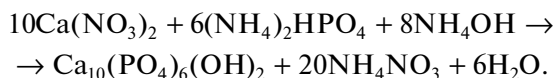
стоподобных клеток и процесс резорбции костной ткани. При этом лантаноиды оказывают биологическое воздействие на организм, вследствие чего подавляется рост бактерий и изменяется структура наружной клеточной мембраны, отвечающая за проницаемость клеток [2, 19].

Например, ГА, легированный La^{3+} , обладает высокой прочностью, а также поддерживает адгезию остеобластов; ГА, легированный Y^{3+} , является биосовместимым, поддерживает пролиферацию клеток, способствуют ускоренному росту фибробластов и лучшей адгезии остеобластов по сравнению с незамещенным гидроксиапатитом [19, 20].

Цель настоящей работы — получение и изучение гидроксиапатита, допированного ионами РЗЭ (La^{3+} , Y^{3+}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидроксиапатита осуществляли методом мокрой химии [21]. Для приготовления исходных растворов использовали нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и двузамещенный фосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ квалификации “ч. д. а.”, а также водный раствор аммиака NH_4OH . Синтез проводили при 23–25°C в соответствии с уравнением:



К раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ объемом 250 мл с концентрацией 0.136 моль/л добавляли по каплям (со скоростью 4.5–5.0 мл/мин) при быстром перемешивании 250 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с концентрацией 0.080 моль/л, в который предварительно был введен концентрированный раствор аммиака (5 мл). Затем величину pH полученного раствора доводили до 9.00 ± 0.05 и оставляли его для кристаллизации на 7 сут. Полученный осадок отфильтровывали с помощью водоструйного насоса, а фильтрат сохраняли для проведения химического анализа. Осадок промывали дистиллированной водой ($V = 50$ мл) и этанолом для улучшения дисперсионных характеристик, высушивали в сушильном шкафу при температуре $\sim 110^\circ\text{C}$ в течение суток, измельчали с помощью ступки и пестика и помещали в эксикатор для удаления оставшейся несвязанной воды. Далее полученный порошок переносили в маркированный бюкс и взвешивали. Синтез гидроксиапатита, замещенного ионами РЗЭ, проводили описанным выше способом с использованием неорганических солей кальция и фосфора. Ионы La^{3+} и Y^{3+} вводили в раствор, используя хорошо растворимые соединения $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Было проведено два эксперимента: первый — введение соли $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, второй — введение соли $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для получения гидрок-

сиапатита с примесью РЗЭ ($\text{РЗЭ}/(\text{РЗЭ} + \text{Ca}^{2+})$ от 1 до 5 мас. %, шаг 1%) в раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, вводили 0.1 М раствор РЗЭ в количестве, соответствующем заданному процентному содержанию.

Далее к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, содержащему также ионы РЗЭ (La^{3+} и Y^{3+}), добавляли по каплям (со скоростью 4.5–5.0 мл/мин) раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при быстром перемешивании, pH полученного раствора доводили до необходимого значения (9.00 ± 0.05) и оставляли для кристаллизации на 7 сут.

Полученный осадок измельчали с помощью ступки и пестика и помещали в эксикатор для удаления оставшейся несвязанной воды, после чего порошок переносили в маркированный бюкс и взвешивали.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием метода Дебая–Шеррера (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154$ нм, интервал углов 2θ 5° – 60°).

Первоначальную обработку спектров осуществляли с помощью программного пакета DIFWIN 1 (<https://www.updatestar.com/ru/topic/difwin>). На основе полученных дифрактограмм определяли углы брэгговских отражений, а также их относительную интенсивность. Для установления фазового состава полученных образцов применяли качественный и количественный анализ с использованием программы MATCH! 3, в которой проводили сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов с соответствующими значениями из картотеки для каждой фазы [22].

По дифрактограммам полученных фаз рассчитывали размеры кристаллитов по формуле Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d — размер кристаллитов; k — постоянная Шеррера, коэффициент формы частиц; λ — длина волны; β — ширина пика на полувысоте; θ — угол дифракции.

На основе данных дифрактограмм рассчитывали параметры кристаллической решетки образцов с помощью программного пакета “Рентгеноструктурный табличный процессор” (RTP), сетевая база природных минералов (“Mineralogy Database”, <http://webmineral.com>).

ИК-Фурье-спектроскопию образцов проводили на спектрофотометре ФСМ-2202. Для получения спектров образцов в виде порошка смешивали с порошком КВг в соотношении 1 : 100, далее с помощью таблетпрессы получали таблетку, которую помещали в кювету спектрофотометра. Спектры фиксировали в программе FSPEC, об-

ласть записи спектров — от 400 до 4000 см^{-1} , общее число сканирований — 32. Обработку спектров осуществляли в программе ORIGIN 2021.

Морфологию твердых фаз изучали с помощью микроскопа серии XSZ-107 и видеоокуляра TOUPCAM при 160-кратном увеличении. Микрофотографии получали с помощью программы TOUPVIEW.

Определение катионов редкоземельных металлов, содержащихся в твердых фазах синтезированных образцов, проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) [23]. Градуировочные растворы готовили последовательным разбавлением стандартного раствора. В плазму последовательно вводили следующие растворы: нулевой, градуировочные растворы в порядке возрастания концентрации, холостой раствор и анализируемые растворы. После анализа всех растворов с помощью программного обеспечения проводили коррекцию фона.

Для изучения устойчивости образцов в электролитах их растворяли в 0.01 М HCl (pH 2) и в ацетатном буфере (pH 5.5). Процесс проводили при интенсивном перемешивании, $T = 298$ К, при этом фиксировали изменение концентрации ионов Ca^{2+} (pCa), а также величину pH среды на иономере И-160МИ через определенные промежутки времени ($\tau = 0\text{--}40$ мин, через 1 мин). На основании полученных данных строили кинетические зависимости $\text{pCa} = f(\tau)$ и $\text{pH} = f(\tau)$ и рассчитывали скорости растворения образцов [24].

В надосадочных жидкостях после полного отделения твердой фазы потенциометрическим методом измеряли pH и концентрацию ионов Ca^{2+} . Фотометрическим методом определяли остаточные концентрации фосфат-ионов в растворе в виде молибденовой сини (РД 52.24.382-2006, нормативные документы по определению “массовой концентрации фосфатов и полифосфатов”) на приборе КФК-2.

Определение ионов La^{3+} , Y^{3+} в растворе в кислой среде с арсеназо(III). Концентрацию ионов La^{3+} и Y^{3+} определяли на спектрофотометре ЮНИКО-1201 при длине волны $\lambda = 650$ нм и толщине кюветы $l = 3$ см, pH 1.8–2.0. Измерения повторяли трижды и по средним величинам оптической плотности строили градуировочный график $d = f(c(\text{РЗЭ}))$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены дифрактограммы ГА без добавок и с добавлением ионов La^{3+} . Видно, что полученная фаза является гидроксиапатитом. На дифрактограмме присутствуют рефлексы при 25.8° (002), 28.9° (210), 31.8° (211), 32.9° (300) и 34.0° (202), что подтверждает наличие фазы гид-

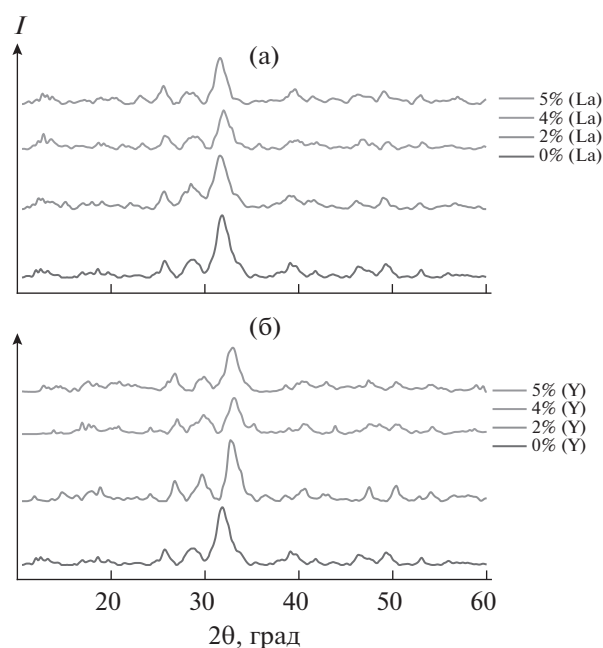


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов гидроксиапатита: а — с добавлением ионов La^{3+} , б — с добавлением ионов Y^{3+} .

роксиапатита для образца без РЗЭ. Дифрактограммы образцов с добавлением ионов La^{3+} подобны дифрактограмме гидроксиапатита без РЗЭ, но при этом наблюдается смещение характеристических углов в сторону больших значений. Такое явление может свидетельствовать о процессе изоморфного замещения в структуре ГА ионов Ca^{2+} ($1.14 \text{ \AA}$) на ионы La^{3+} ($1.17 \text{ \AA}$) и, как следствие, искажении кристаллической решетки и ее параметров [11].

На рис. 1б представлены дифрактограммы чистого ГА и образцов ГА, синтезированных в присутствии ионов Y^{3+} . Дифрактограммы полученных образцов подобны, т.е. представляют фазу гидроксиапатита. На дифрактограммах образцов с добавлением ионов Y^{3+} наблюдается смещение характеристических углов, что может свидетельствовать о процессе замещения ионов Ca^{2+} ($1.14 \text{ \AA}$) на ионы Y^{3+} ($1.12 \text{ \AA}$) в структуре гидроксиапатита.

На основе полученных дифрактограмм расчетным методом определены параметры кристаллической решетки синтезированных образцов (табл. 1).

Исходя из данных табл. 1, для La-ГА и Y-ГА наблюдается увеличение параметров решетки по сравнению с незамещенным ГА. Большее увеличение параметра a по сравнению с параметром c связано с тем, что ионы лантана занимают преимущественно позицию Ca(2) в структуре гидроксиапатита [1, 3]. Параметры решетки Y-ГА изменяются в меньшей степени, чем La-ГА,

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки

Образец	$\frac{C_{P3Э}}{C_{P3Э} + C_{Ca}}$, %	Параметры решетки, нм	
		$a \pm 0.001$	$c \pm 0.001$
ГА	—	0.944	0.689
La–ГА	2%	0.948	0.694
	4%	0.951	0.695
	5%	0.960	0.699
Y–ГА	2%	0.945	0.690
	4%	0.947	0.692
	5%	0.948	0.693

Примечание. $C_{P3Э}$ — концентрация ионов P3Э, C_{Ca} — концентрация ионов кальция, мас. %.

Таблица 2. Средние размеры кристаллитов

$d_{cp} \pm 0.03$, нм		
$\frac{C_{P3Э}}{C_{P3Э} + C_{Ca}}$, %	La ³⁺	Y ³⁺
0	0.31	0.31
2	0.31	0.30
4	0.31	0.30
5	0.32	0.30

вследствие меньшей разницы между радиусами ионов иттрия и кальция, чем в случае иона лантана. Методом однофакторного дисперсионного анализа с использованием программы STATIS 2 установлено, что для всех замещенных образцов по сравнению с чистым ГА действие фактора статистически значимо.

По дифрактограммам с использованием формулы Дебая–Шеррера были вычислены средние размеры кристаллитов (табл. 2). Видно, что образующиеся соединения находятся в нанокристаллическом состоянии, что повышает возможность их применения в медицине, например, для адресной доставки лекарственных препаратов, а добавка ионов P3Э, как правило, не влияет на размеры кристаллитов синтезированных образцов. С помощью программы STATIS 2 был проведен однофакторный дисперсионный анализ, который показал, что действие фактора статистически не достоверно. Расхождение между выборками по среднему значению статистически незначимо.

Для установления группового состава синтезированных образцов была использована ИК-Фурье-спектроскопия. На рис. 2а представлены спектры синтезированных образцов гидроксиапатита без P3Э и с различным содержанием ионов La³⁺ и Y³⁺. Широкая полоса при 3340–3600 см^{–1} относится к деформационным колебаниям груп-

пы OH[–], полоса в области 1590–1690 см^{–1} характеризует деформационные колебания Н–О–Н структуры H₂O. Также присутствуют валентные колебания малой интенсивности в области 1360–1410 см^{–1}, соответствующие колебаниям связи Р=О, и широкая интенсивная полоса в интервале 900–1100 см^{–1}, характеризующая валентные колебания связи Р–О, при 550–620 см^{–1} фиксируются деформационные колебания связи Р–О–Р. В спектре присутствуют также полосы при 880, 960 (ν₂), 1080 (ν₃), 565 (ν₄) см^{–1}, соответствующие колебаниям группы PO₄^{3–}. Следует отметить, что спектры имеют схожий вид.

В ряде ИК-спектров отмечается существование полосы в области 2300–2400 см^{–1}, соответствующей колебанию иона CO₃^{2–}. Наличие в структуре ГА карбонат-ионов связано с поглощением гидроксиапатитом в ходе синтеза углекислого газа из воздуха, вследствие этого ионы CO₃^{2–} могут локализоваться в кристаллической решетке в положении фосфат-ионов (В-типа). ИК-спектры всех синтезированных образцов имеют одинаковый вид, это свидетельствует о замещении именно катионного, а не анионного положения в структуре ГА.

Полученные в ходе синтеза твердые фазы исследованы методом оптической микроскопии с целью изучения их морфологии. На микрофотографиях (рис. 3а) видно, что кристаллы ГА без ионов P3Э имеют грани неправильной формы, наблюдаются острые сколы, но при этом частицы имеют четкий контур и небольшой разброс по размерам. Что касается образцов, содержащих ионы P3Э, то они, как правило, имеют менее четкий контур кристаллов. Такой контур проявляется у образцов с 5%-ной добавкой (рис. 3в, 3д), подобные изменения частиц характеризуют процессы изоморфного вхождения P3Э в структуру гидроксиапатита.

Для образцов, содержащих ионы P3Э, характерно объединение частиц, т.е. добавка P3Э в виде ионов способствует образованию агрегатов, этот эффект наиболее выражен для образцов с 5%-ной добавкой ионов P3Э. Такое поведение объясняется агломерацией частиц, имеющих некомпенсированные заряды, которая происходит при изоморфном замещении ионов кальция в структуре ГА ионами P3Э, имеющими заряд +3.

Методом АЭС с ИСП было определено и рассчитано содержание ионов P3Э в твердых образцах. На основании результатов химического анализа и АЭС с ИСП предложены структурные формулы синтезированных образцов замещенных гидроксиапатитов (табл. 3).

Видно, что ионы P3Э, введенные в процентном соотношении к кальцию, почти полностью

переходят в твердую фазу и замещают ионы кальция в структуре гидроксиапатита, образуя тем самым легированные твердые фазы La–ГА и Y–ГА.

С помощью химического анализа были определены концентрации ионов кальция, фосфат-ионов, а также ионов РЗЭ (табл. 4). На основе полученных данных установлено, что соотношение Ca/P, являющееся важной характеристикой синтезированных образцов, уменьшается для замещенных РЗЭ ГА. Полученные методом химического анализа данные по содержанию ионов РЗЭ в растворе после отделения осадка подтверждают, что ионы РЗЭ входят в состав твердой фазы. Наблюдается также увеличение содержания ионов РЗЭ в осадке при росте их концентрации в исходном растворе.

Таким образом, соотношение Ca/P в синтезируемых соединениях уменьшается по сравнению со стехиометрическим значением, равным 1.67 и характерным для гидроксиапатита. Это подтверждает процесс изоморфного замещения ионов Ca^{2+} на ионы РЗЭ в структуре ГА. По правилу Гольдшмидта, явление изоморфизма возможно при условии, что разница между радиусами взаимозамещающихся ионов не превышает 15%. При сравнении радиусов Ca^{2+} (1.14 Å) и замещающих ионов La^{3+} (1.17 Å) и Y^{3+} (1.12 Å), взятых по Гольдшмидту, видно, что они имеют близкие значения и их разница не превышает 15%. Таким образом, можно сделать вывод, что они удовлетворяют правилу Гольдшмидта и изоморфизм для данных ионов возможен [25, 26].

Биоактивность материалов на основе гидроксиапатита является важной характеристикой, так как при растворении материала из структуры высвобождаются неорганические ионы, способствующие формированию неорганической составляющей костного матрикса, что благоприятствует формированию костной ткани. Растворение синтезированных образцов проводили в ацетатном буфере (pH 4.5) и 0.01 М растворе соляной кислоты (pH 2.0).

По полученным кинетическим кривым $C(\text{Ca}^{2+}) = f(\tau)$ (рис. 4) установлено, что насыщение ионами кальция происходит приблизительно на 15-й мин процесса растворения. При этом ГА, синтезированный без добавления ионов РЗЭ, обладает большей растворимостью по сравнению с образцами с добавками РЗЭ. С введением ионов

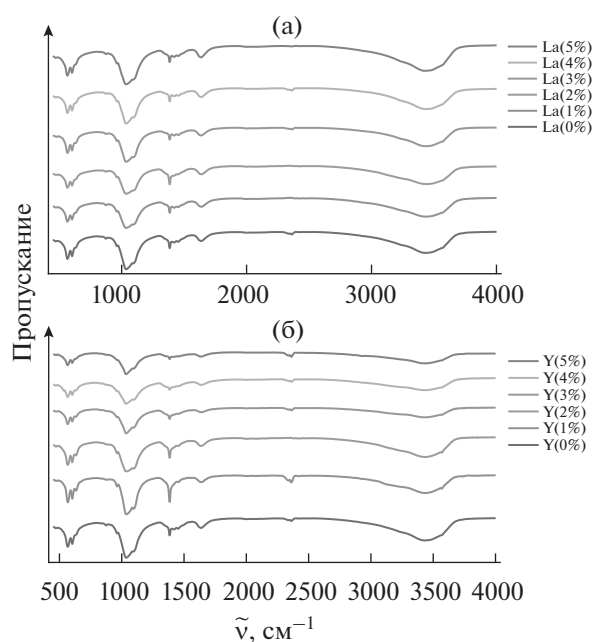


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов гидроксиапатита: а – с добавлением ионов La^{3+} , б – с добавлением ионов Y^{3+} .

РЗЭ в кристаллическую структуру ГА происходит уменьшение растворимости последнего. Это может быть связано с взаимным влиянием ионов Ca^{2+} и РЗЭ, приводящим к увеличению параметров элементарной ячейки и уменьшению их способности к растворению и диссоциации.

Кроме того, для изоморфных соединений La–ГА и Y–ГА существует энергетический выигрыш. Согласно закону диагональных рядов Ферсмана, энергетический выигрыш имеет место, если в кристаллическую решетку вместо иона низкого заряда входит такой же (или близкий) по размеру ион того же знака, но более высокого заряда. Вторая причина – поверхностная адсорбция фосфат-ионов за счет неполной компенсации положительных зарядов при изоморфном замещении.

Таким образом, синтезированные ГА, содержащие в своем составе La^{3+} , Y^{3+} , могут ингибировать и подавлять действие остеокластов и тем самым препятствовать разрушению костной ткани.

Таблица 3. Результаты АЭС с ИСП

$\frac{C_{\text{РЗЭ}}}{C_{\text{РЗЭ}} + C_{\text{Ca}}}$ (теор), %	Содержание ионов РЗЭ в растворе, мкмоль/л	$\frac{C_{\text{РЗЭ}}}{C_{\text{РЗЭ}} + C_{\text{Ca}}}$ (эксп), %	Формула
La^{3+} , 5	3.4 ± 0.1	4.7	$\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{9.53}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.47}$
Y^{3+} , 5	3.6 ± 0.1	4.9	$\text{Y}_{0.49}\text{Ca}_{9.51}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.49}$

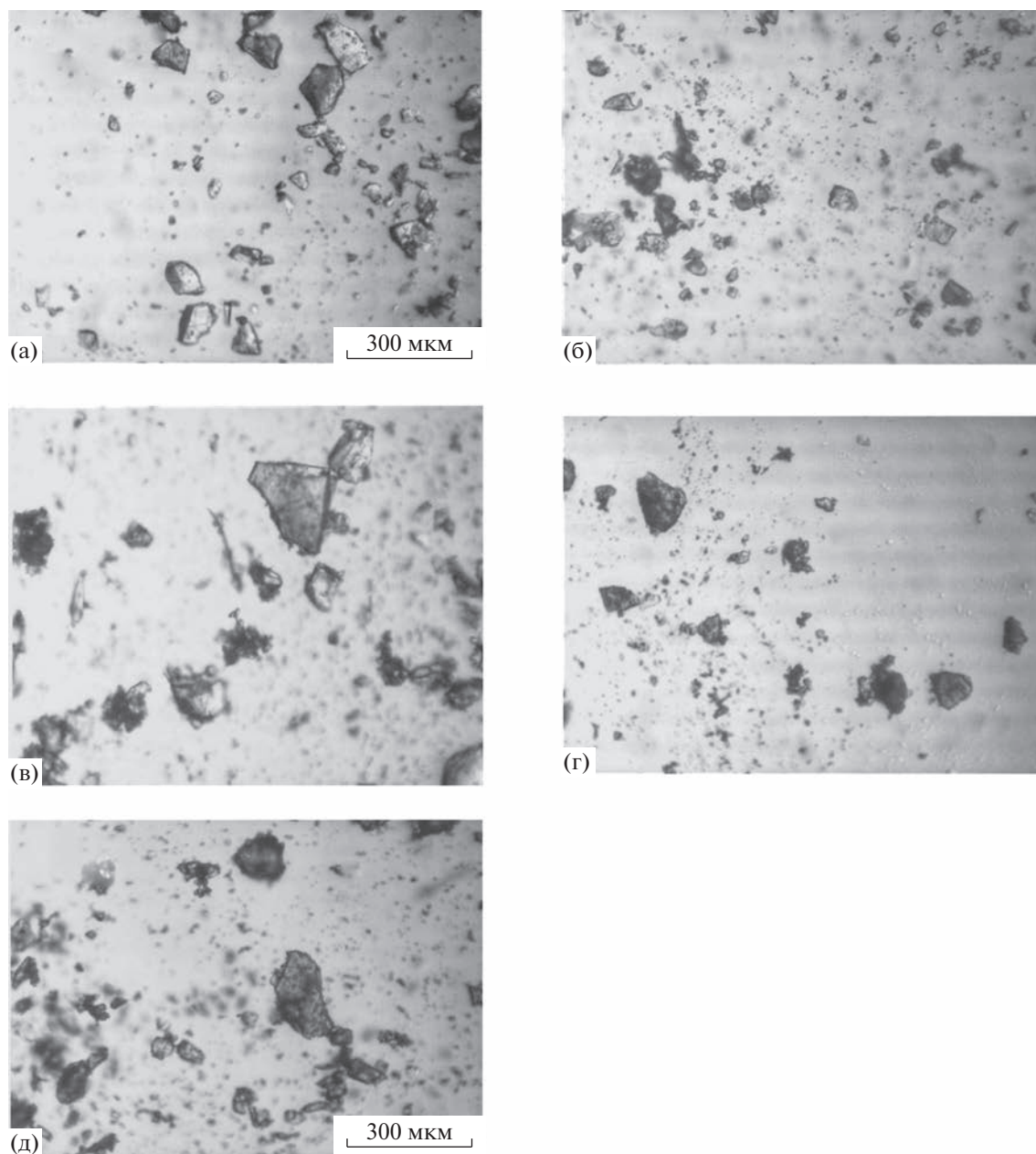


Рис. 3. Микрофотографии ГА: а – без ионов РЗЭ; б – 2% La^{3+} ; в – 5% La^{3+} , г – 2% Y^{3+} ; д – 5% Y^{3+} .

В соответствии с этим материал на основе ГА, легированного РЗЭ, может оказывать положительное действие при его использовании в костной инженерии.

При исследовании растворимости синтезированных образцов в соляной кислоте (рН 2.0), которая моделирует активную резорбцию, наблюдаются различные зависимости. Насыщение раствора ионами кальция происходит на 10-й мин. Так, образцы ГА, легированные ионами La^{3+} , растворяются с меньшей скоростью по сравнению с ГА без РЗЭ (рис. 5а), а образцы ГА с добав-

лением 1% Y^{3+} обладают большей скоростью растворения по сравнению с гидроксиапатитом без добавок. Исходя из этого, ГА, содержащие в структуре ионы Y^{3+} (1 мас. %), могут способствовать резорбции материала.

Обработкой кинетических данных методом подбора установлен нулевой порядок реакций растворения, характерный для гетерогенных реакций в растворе. На основании этого с использованием соответствующего уравнения были рассчитаны скорости реакций растворения [24, 27] (табл. 5).

Таблица 4. Содержание ионов в твердой фазе в синтезированных образцах ГА

$\frac{C_{\text{РЗЭ}}}{C_{\text{РЗЭ}} + C_{\text{Ca}}}$ (теор.), %	$\frac{C_{\text{РЗЭ}}}{C_{\text{РЗЭ}} + C_{\text{Ca}}}$ (эксп), %		Ca/P $\pm$ 0.01	
	La ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Y ³⁺
1.0	0.9	1.0	1.62	1.61
2.0	1.8	1.9	1.59	1.59
3.0	2.8	3.0	1.57	1.57
4.0	3.6	3.8	1.56	1.56
5.0	4.7	4.9	1.55	1.54

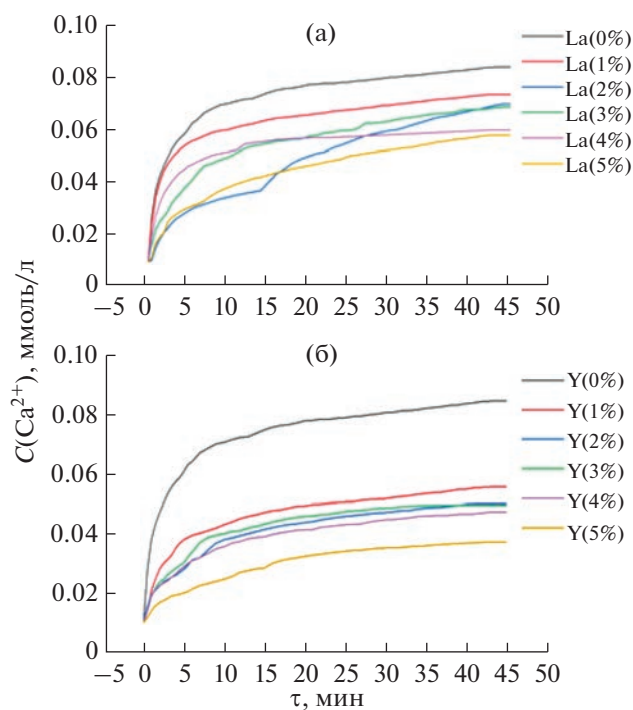
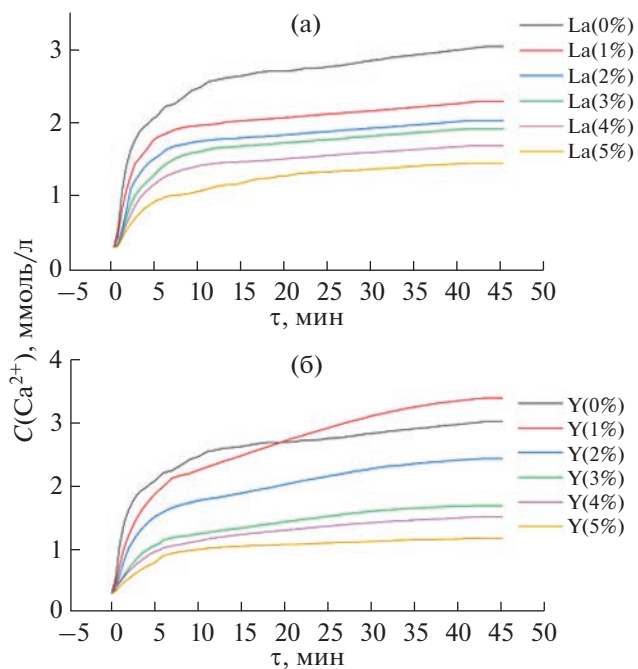
При растворении в ацетатном буфере наблюдается общая тенденция – скорость растворения чистого ГА больше, чем ГА с добавками РЗЭ; наибольшие скорости растворения имеют La–ГА 1% и Y–ГА 1%.

При растворении в среде HCl выявлено, что скорость деградации замещенных образцов меньше, чем ГА, синтезированного без введения дополнительных ионов. Из замещенных образцов наибольшие скорости растворения характерны для Y–ГА 1%. Также для указанного процесса растворения наблюдается следующая зависимость: чем больше введено ионов РЗЭ в структуру гидроксиапатита, тем меньше скорость растворения.

Таблица 5. Скорости растворения синтезированных образцов

Добавка ионов РЗЭ, %		$V \times 10^{-5}$, моль/(л мин)	
		ацетатный буфер	HCl
0		2.78	9.90
La ³⁺	1	2.34	7.34
	2	2.05	6.38
	3	1.94	5.94
	4	1.74	5.05
	5	1.59	4.06
Y ³⁺	1	1.63	10.4
	2	1.46	7.39
	3	1.41	4.85
	4	1.31	4.26
	5	1.05	3.24

При сравнении скоростей растворения в различных растворителях видно, что процесс осуществляется с большей скоростью в HCl, это связано с сильноокислой средой.


Рис. 4. Кинетические кривые растворения образцов гидроксиапатита в ацетатном буфере: а – с добавлением ионов La³⁺; б – с добавлением ионов Y³⁺.

Рис. 5. Кинетические кривые растворения образцов гидроксиапатита в HCl: а – с добавлением ионов La³⁺; б – с добавлением ионов Y³⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен синтез замещенных ГА с различным содержанием ионов La^{3+} и Y^{3+} (1–5%, шаг 1%). Установлено образование замещенного гидроксипатита La-ГА , Y-ГА с различным содержанием ионов. Показано, что увеличение концентрации РЗЭ-содержащих реагентов (1–5%) в исходном растворе приводит к росту их содержания в осадках и, таким образом, к уменьшению отношения Ca/P (1/67). Выявлено, что катионзамещенные гидроксипатиты менее растворимы, чем нелегированный ГА. Такие соединения могут ингибировать и подавлять действие остеокластов, препятствуя тем самым разрушению костной ткани и сохраняя ее целостность. В соответствии с этим материалы на основе ГА, легированного ионами РЗЭ, могут быть использованы в костной инженерии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulwinder K., Singh K.J., Anand V. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 10097. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.029>
2. Wieszczycka K., Staszak K., Woźniak-Budych et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 388. P. 248. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.017>
3. Szczęs A., Hołysz L., Chibowski E. // *Adv. Coll. Interface Sci.* 2017. V. 249. P. 321. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>
4. Furasova A.D., Fakhardo A.F., Milichkoet V.A. et al. // *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. 2017. V. 154. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.02.029>
5. Sherstiuk A.A., Tsybmal S.A., Fakhardo A.F. et al. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021. V. 7. P. 5633. <https://doi.org/10.1021/acsbimaterials.1c00973>
6. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Zakordonskiy V.P. et al. // *Talanta*. 2017. V. 162. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.052>
7. Shen C., Yan T., Wang Y. et al. // *J. Lumin.* 2017. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.018>
8. Boronat C., Rivera T., Garcia-Guinea J. et al. // *Radiat. Phys. Chem.* 2017. V. 130. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.005>
9. George S., Mehta D., Saharan V.K. // *Rev. Chem. Eng.* 2020. V. 36. P. 369. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0101>
10. Machado T.R., Szczancoskia J.C., Beltrán-Mirb H. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.164>
11. Kazin P.E., Pogosova M.A., Trusov L.A. et al. // *J. Solid-State Chem.* 2016. V. 237. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.004>
12. Nasiri N., Clarke C. // *National Library of Medicine*. 2019. V. 9. P. 449. <https://doi.org/10.3390/bios9010043>
13. Шапкина. Г.А., Сорец В.Ф. // *Медицина экстремальных ситуаций*. 2017. № 1. С. 101.
14. Guoqing Ma. // *Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 688. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/688/3/033057>
15. Zheng X., Liu M., Hui J. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 20301. <https://doi.org/10.1039/c5cp01845e>
16. Ardanova L.I., Get'man E.I., Loboda S.N. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 10687. <https://doi.org/10.1021/ic1015127>
17. Neacsu I.A., Stoica A.E., Vasile B.S. et al. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 239. <https://doi.org/10.3390/nano9020239>
18. Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Демина А.Ю. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. С. 951. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080171>
19. Cawthray J.F., Creagh A.L., Haynes C.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 1440. <https://doi.org/10.1021/ic502425e>
20. Sathishkumar G.D., Karthika A.S. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 20145. <https://doi.org/10.1021/ie504387k>
21. Солоненко А.П., Голованова О.А. // *Журн. неорганической химии*. 2014. Т. 59. С. 12. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14010188>
22. Егоров-Тисменко Ю.К. *Кристаллография и кристаллохимия*. М., 2014. 588 с.
23. Томпсон М., Уолш Д.Н. *Руководство по спектральному анализу с индуктивно-связанной плазмой*. М.: Недра, 1988. 174 с.
24. Tsyganova A.A., Golovanova O.A. // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 11. P. 1156. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110141>
25. Урусов В.С., Еремин Н.Н. *Кристаллохимия*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 125 с.
26. Tite T., Popa A.C., Balescu L.M. et al. // *Materials*. 2018. V. 11. P. 2081. <https://doi.org/10.3390/ma11112081>
27. Голованова О.А. // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 3. С. 302. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030046>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В НАНОЧАСТИЦАХ ZnO–Ag НА ИХ ФОТОХИМИЧЕСКУЮ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2023 г. О. В. Бакина^а, *, В. Р. Чжоу^а, Л. Ю. Иванова^а, С. О. Казанцев^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634021 Россия

*e-mail: ovbakina@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Разработка новых материалов с антибактериальными свойствами является перспективным направлением в области исследования нанодисперсных систем. В настоящей работе наночастицы ZnO–Ag с содержанием серебра 0.1–50 ат. % получены электрическим взрывом проводников. Наночастицы ZnO–Ag поглощают видимый свет и разлагают модельный краситель родамин Б. Введение серебра позволило сместить край основного поглощения до 1.59–2.74 эВ. Определено оптимальное содержание серебра в наночастицах (12 ат. %), позволяющее обеспечить степень обесцвечивания родамина Б 85% в течение 60 мин облучения видимым светом и полностью остановить рост бактерий *Escherichia coli* в концентрации 15.6 мкг/мл. Кроме того, наночастицы, содержащие 12 ат. % серебра, стерилизовали пробу природной воды, загрязненной микроорганизмами. На основании полученных результатов предложен эффективный способ синтеза антибактериальных нанокомпозитов с гетеропереходами при помощи высокопроизводительного метода получения наночастиц – электрического взрыва проводников.

Ключевые слова: фотокатализаторы, оксид цинка, электрический взрыв проводников, антимикробные наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X22601249, EDN: JBJZGLV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема распространения нозокомиальных инфекций остается актуальной, несмотря на стремительный прогресс в разработке новых альтернативных антибиотикам антимикробных материалов [1]. Анализ механизмов взаимодействия наночастиц с бактериальной клеткой обеспечивает основные критерии для разработки новых эффективных агентов [2]. Антибактериальные частицы должны обладать положительным зарядом поверхности для улучшения адгезии к бактериальным клеткам, способностью генерировать ионы или активные формы кислорода [3]. Данные минимальных ингибирующих концентраций наночастиц, обобщенные в обзоре [4], позволили выделить ряд наночастиц с высокой антимикробной активностью. Наибольшей доказанной активностью обладают наночастицы серебра, механизм действия которых основан на выделении ионов Ag^+ и их взаимодействии с ДНК клеток, приводящем к неспецифическому ингибированию репликации ДНК и инактивации соответствующих белков [5]. Однако применение частиц серебра в достаточном для подавления

микроорганизмов количестве ограничено его выраженной цито- и генотоксичностью [6].

В связи с этим особый интерес вызывают наночастицы полупроводников, такие как TiO_2 и ZnO, обладающие невысокой токсичностью и генерирующие активные формы кислорода, способные вызывать перекисное окисление мембранных липидов, разрушение или модификацию белков, повреждение молекул РНК, приводящие к гибели клеток микроорганизмов [7]. Оксид цинка ZnO представляет собой полупроводник *n*-типа и характеризуется высокой химической стабильностью, улучшенными фотоэлектронными свойствами, антимикробной активностью, низкой токсичностью и невысокой стоимостью [8]. Кроме того, ZnO имеет высокую подвижность носителей заряда и большее время жизни электронов по сравнению с TiO_2 [9].

Для расширения спектрального диапазона ZnO в видимую область в основном используют метод, связанный с модификацией поверхности ZnO частицами благородных металлов, приводящей к увеличению эффективности разделения носителей заряда и разложению органических

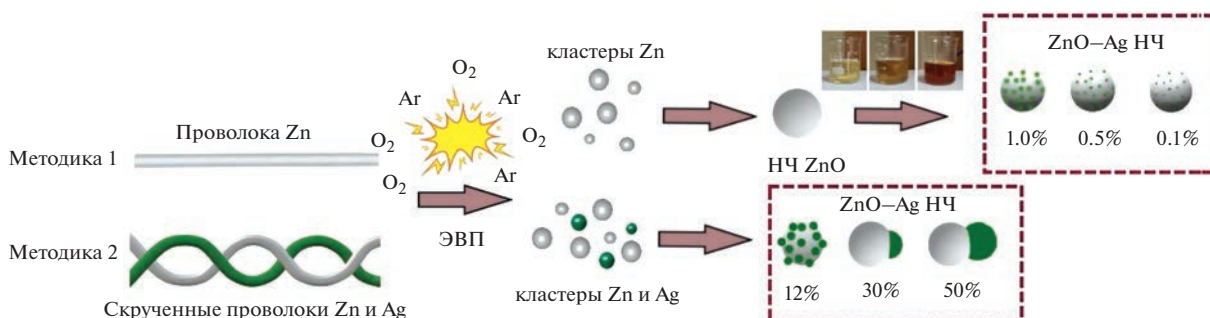


Рис. 1. Схема получения наночастиц ZnO–Ag.

красителей [10] и других загрязняющих веществ и микроорганизмов. Такой эффект возникает в результате формирования барьеров Шоттки на границе раздела фаз Ag и ZnO [11]. Электроны, фотогенерированные ZnO, могут быть захвачены серебром, что позволяет образовавшимся дыркам при взаимодействии с водой формировать гидроксильные радикалы, которые затем могут реагировать с органическими частицами, приводя к их фотодеградации. Серебро обладает собственной фотокаталитической активностью при поглощении видимого света благодаря локализованному поверхностному плазмонному резонансу [12] и доказанной выраженной антибактериальной активностью [13]. При сочетании Ag с ZnO, имеющих различные антибактериальные механизмы действия (выделение ионов Ag⁺ и генерация активных форм кислорода), может иметь место синергетический антибактериальный эффект. Подобные эффекты фотоиндуцированной дезинфекции наблюдались в работах [14, 15] для наночастиц Ag–ZnO, полученных химическим осаждением, в том числе методами “зеленой” химии [16–18].

В настоящей работе получены наночастицы ZnO–Ag с содержанием Ag 0.1–50 ат. %. Детально изучено влияние количества серебра на структурные, оптические, антибактериальные свойства и фотокаталитическую активность наночастиц. Полученные данные позволяют направленно регулировать свойства материалов, привести к более эффективному подавлению роста микроорганизмов, снизить концентрацию действующего вещества и, соответственно, его токсичность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе наночастицы (НЧ) ZnO–Ag были синтезированы электрическим взрывом проволок (ЭВП) при помощи двух методик: 1) совместный электрический взрыв двух свитых проволок серебра и цинка (содержание серебра 10–50 ат. %); 2) электрический взрыв цинковой проволоки с последующей модификацией наночастицами коллоидного серебра (содержание серебра 0.1–1.0 ат. %). Схе-

матично получение наночастиц представлено на рис. 1.

Применение методики 2 связано с тем, что совместный ЭВП ограничен диаметром производимых проволок (0.20 мм). Для снижения содержания серебра синтезированные ЭВП наночастицы ZnO погружали в водную дисперсию коллоидного серебра. Для этого подготавливали золи серебра в различных концентрациях в соответствии со следующей методикой: к 100 мл дистиллированной воды добавляли 3 мл 0.05 М раствора тетрабората натрия Na₂B₄O₇ (pH 9), 2 мл 0.1%-ного раствора танина. Затем отбирали 20 мл полученного раствора и добавляли к нему 400 мкл раствора AgNO₃ с концентрацией 1, 0.5, 0.25 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации серебра приводило к его осаждению. Далее НЧ ZnO заливали 20 мл дисперсии коллоидного серебра и оставляли на 1 ч при постоянном перемешивании. После этого суспензию центрифугировали, отделяли осадок и высушивали в течение суток. Исследование размера и формы НЧ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM 100 CX II (Jeol, Япония). Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α-излучении с использованием базы данных Crystal Impact. Измерение размера агломератов НЧ проводили седиментацией частиц под действием центробежных сил на дисковой центрифуге CPS DC 24000 (США). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью оригинального программного обеспечения Disc Centrifuge Control System (DCCS). Для определения ширины запрещенной зоны синтезированных образцов были сняты UV-Vis-спектры поглощения (СФ-2000, ОКБ “Спектр”, Россия) и перестроены в координаты Тауца [19] с использованием формулы (1):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, 2 — константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A — коэффициент пропорциональности.

Исследование фотокаталитической активности НЧ проводили в реакциях разложения модельного красителя родамина Б, относящегося к гетероциклическим красителям, имеющим широкое промышленное применение. Однако из-за высокой токсичности и накопления в окружающей среде его применение приводит к серьезным экологическим проблемам [20]. Определение концентрации красителя проводили спектрофотометрическим методом (СФ-2000, ОКБ “Спектр”, Россия) при помощи градуировочной зависимости оптической плотности водного раствора родамина Б в максимуме поглощения ($\lambda = 534$ нм) от концентрации красителя без наночастиц, длина оптического пути кюветы составляла 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали обратносомотическую воду.

В свежеприготовленный раствор красителя с концентрацией 10 мг/л помещали НЧ массой 6 мг. Раствор перемешивали и оставляли в темноте на 1 ч для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия между НЧ и красителем. Затем пробу облучали при помощи осветителя ОЛКс-150М мощностью 150 Вт (Оптехника, Россия) на расстоянии 10 см от реактора с суспензией и через каждые 10 мин отбирали 5 мл раствора, центрифугировали при 3500 об/мин для осаждения частиц порошка (в рабочем растворе и растворе сравнения) и измеряли оптическую плотность (A) надосадочной жидкости при длине волны $\lambda = 534$ нм, при которой происходит максимальное поглощение красителя.

Поскольку в ходе реакции непосредственно измеряли не концентрацию красителя C , а оптическую плотность реакционной смеси (A), необходимо было учесть систематическую ошибку, связанную с поглощением света серебром. Для этого проводили дополнительные исследования проб надосадочной жидкости, не содержащих краситель, полученных после экспозиции наночастиц в обратносомотической воде и центрифугированных по описанной выше методике. В результате было получено значение оптической плотности A_{Ag} .

Определение оптической плотности родамина Б (A_{RB}) проводили по формуле:

$$A_{RB} = A - A_{Ag}. \quad (2)$$

После этого по градуировочной зависимости определяли концентрацию красителя. Степень обесцвечивания (D) красителя в течение времени t рассчитывали по формуле:

$$D = C_0/C_t, \quad (3)$$

где C_0 — исходная концентрация красителя, мг/л; C_t — концентрация красителя в момент времени t , мг/л.

Для оценки антибактериальной активности НЧ применяли суспензионный метод в вариации методики микроразведений в 96-луночных планшетах согласно [21]. В качестве сред для испытаний использовали бульон Мюллера–Хинтона, агар Мюллера–Хинтона производства НИЦФ (Санкт-Петербург). Исследования проводили в отношении тестового штамма *Escherichia coli* ATCC 25922, предоставленного компанией Биолот (Новосибирск). Выбор бактериальной культуры обусловлен ее использованием в качестве индикаторного показателя фекального загрязнения для оценки безопасности питьевой воды. Бактериальную культуру инокулировали в бульоне и инкубировали в течение 24 ч при 37°C. Концентрацию бактерий измеряли при помощи прибора DensiLaMeter, мутность суспензии составляла 0.5 ед. бариетового стандарта МакФарланда, что соответствовало $\sim 2 \times 10^8$ КОЕ/мл. Суспензию разбавляли при помощи стерильного физиологического раствора (0.9% NaCl) до концентрации 1×10^5 КОЕ/мл.

Суспензию исследуемых НЧ подвергали совместному инкубированию в жидкой питательной среде с бактериями и контролировали степень мутности (оптическую плотность при 490 нм), которая является качественным показателем изменения концентрации бактериальных клеток. Регистрировали минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) наночастиц, при которой не наблюдается изменения мутности бактериальной суспензии. Из суспензии с МИК производили высеивание бактерий на плотную питательную среду — агар Мюллера–Хинтона. Через 24 ч инкубирования подсчитывали число изолированных колоний и определяли концентрацию жизнеспособных клеток (КОЕ/мл) с учетом фактора разведения суспензий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате совместного электрического взрыва цинковой и серебряной проволоки в кислородсодержащей атмосфере были получены НЧ ZnO–Ag с содержанием серебра 12, 30 и 50 ат. % и обозначены далее ZnO–12Ag, ZnO–30Ag и ZnO–50Ag соответственно. В результате химической модификации НЧ ZnO путем дисперсии коллоидного серебра были получены НЧ ZnO–Ag с содержанием серебра 0.1, 0.5 и 1.0 ат. %, обозначенные далее ZnO–0.1Ag, ZnO–0.5Ag и ZnO–1.0Ag соответственно.

Морфология и структура всех синтезированных НЧ были исследованы методом ПЭМ. Полученные микрофотографии приведены на рис. 2. На ПЭМ-

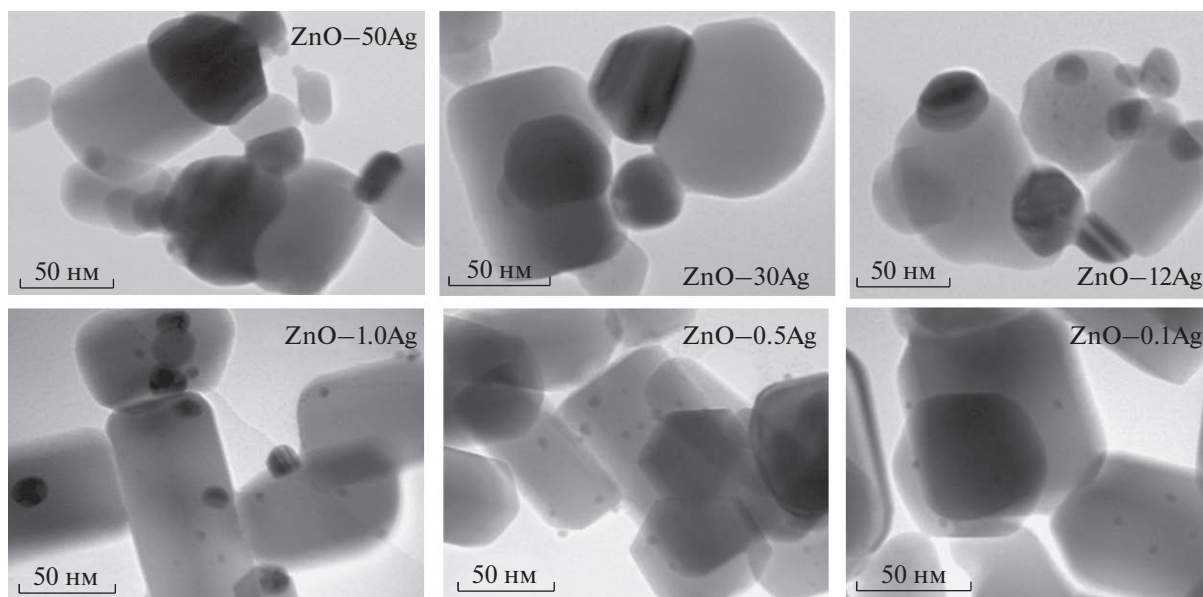


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения наночастиц ZnO–Ag.

изображениях НЧ видно, что все они имеют преимущественно ограниченную форму и размер до 100 нм. НЧ ZnO–12Ag, ZnO–30Ag и ZnO–50Ag имеют морфологию “янус”-наночастиц с четкой границей раздела фаз внутри частицы. Как показали данные картирования ПЭМ-изображений (рис. 3), серебро представлено мелкими темными округлыми участками, оксид цинка – более крупными светлыми фрагментами угловатой формы.

Распределение НЧ по размерам, полученное, по данным ПЭМ, обработкой 1600 частиц, приведено на рис. 4.

По данным рентгенофазового анализа, в НЧ, содержащих ≥ 12 ат. % Ag, присутствуют только фазы ZnO (JCPDS № 96-900-4179) и Ag (JCPDS № 65-2871), прочие примеси не наблюдаются. При увеличении в образце количества серебра растет интенсивность пиков, соответствующих фазам серебра. При этом заметного сдвига пиков не происходит, что подтверждает описанный выше процесс образования частиц и говорит о том, что атомы серебра не встраиваются в кристаллическую решетку оксида цинка. Для наночастиц с низким содержанием серебра (≤ 1 ат. %) все рентгенограммы образцов идентичны, фазовый состав образцов представлен только оксидом цинка.

Одной из основных характеристик широкозонных полупроводников, таких как ZnO и TiO_2 , является ширина запрещенной зоны. С одной стороны, для эффективного фотокаталитического разложения воды ширина запрещенной зоны полупроводника должна быть близка к 2 эВ, с другой – для поглощения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны E должна

быть < 3 эВ. Спектры поглощения в области 200–900 нм при комнатной температуре приведены на рис. 5. Край поглощения исследуемых образцов оценивали по данным спектров поглощения, перестроенных в координатах Тауца по формуле:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E), \quad (4)$$

где α – коэффициент поглощения; h – постоянная Планка, ν – частота.

Для наночастиц ZnO, полученных ЭВП, ширина запрещенной зоны составляла ~ 3.1 эВ [22]. Как видно из спектров поглощения, построенных в координатах Тауца (рис. 5), добавление серебра приводит к смещению края полосы поглощения в видимую область. Все образцы наночастиц ZnO–Ag демонстрируют оптическое поглощение в УФ-видимом диапазоне ($E < 3$ эВ). Таким образом, присутствие фрагментов Ag в НЧ усиливает поглощение энергии по сравнению с НЧ чистого ZnO. Следовательно, можно предположить, что бикомпонентные НЧ становятся фотоактивными как под действием электромагнитного УФ-излучения, так и в области видимого света.

Фотокаталитическую способность полученных НЧ ZnO–Ag исследовали в реакциях разложения модельного красителя родамина Б. Кривые обесцвечивания красителя родамина Б приведены на рис. 6. Под действием видимого света деградации красителя без фотокатализатора не происходит.

Как показано на рис. 6, степень обесцвечивания родамина Б в присутствии НЧ ZnO составляет всего 24% в течение 60 мин, что свидетельствует о низкой активности частиц, не содержащих

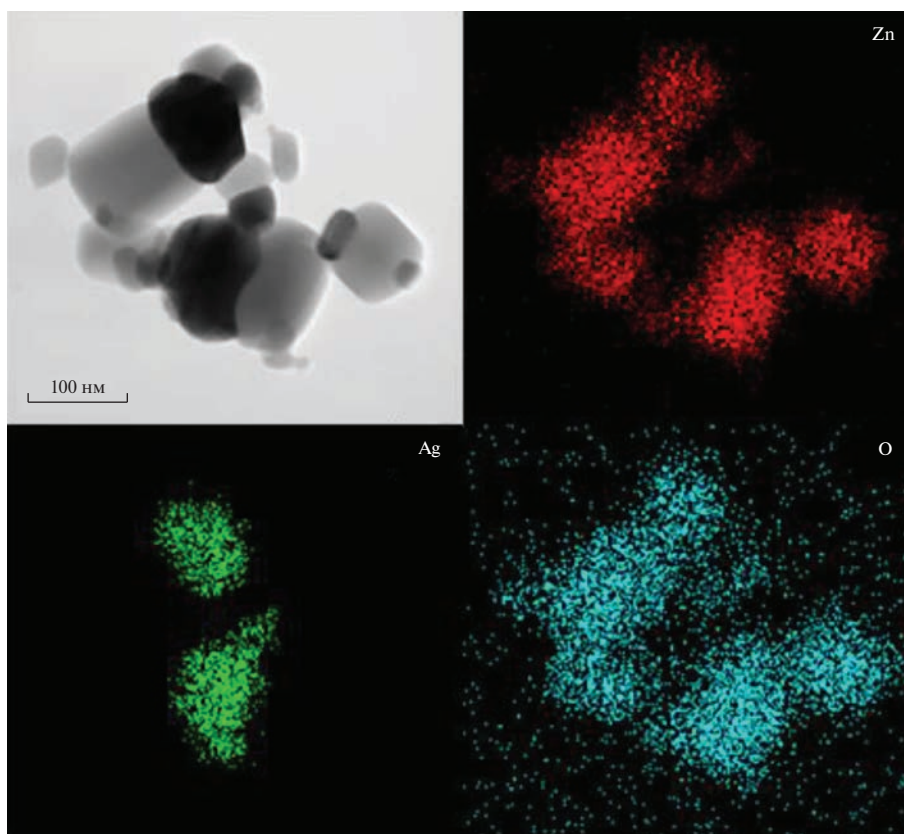


Рис. 3. Картирование ПЭМ-изображения наночастиц ZnO–50Ag.

серебро, под действием облучения видимым светом. Максимальную эффективность демонстрировали НЧ ZnO–12Ag, степень обесцвечивания увеличивалась до 85% в течение 60 мин эксперимента. Фотокаталитическая активность падала как с уменьшением, так и с увеличением содержания серебра в НЧ.

Авторами [15] было показано, что при соосаждении Ag на ZnO в виде наночастиц увеличивается количество активных центров и эффективность разделения заряда. В результате образуется большое количество радикалов $\cdot\text{OH}$, которые являются основными окислителями, подавляющими рост бактерий *E. coli*. В связи с этим были проведены эксперименты по определению антибактериальной активности НЧ в отношении бактерий *E. coli* (штамм ATCC 25922). Антимикробную способность наночастиц ZnO–Ag определяли при комнатном освещении. Полученные данные, выраженные в минимальных концентрациях НЧ, подавляющих рост бактерий (МИК) приведены в табл.1.

Можно заметить, что рост *E. coli* полностью ингибировался в присутствии НЧ ZnO–12Ag даже в концентрации 15.6 мг/л.

Применение ЭВП в качестве метода получения НЧ обусловлено рядом преимуществ. ЭВП

является высокоэнергетическим быстротекущим процессом получения наночастиц, в том числе и бикомпонентных, приводящим к формированию НЧ с достаточной узкой функцией распределения по размерам и большого количества границ раздела фаз внутри частицы. Он обладает достаточной высокой производительностью (~170 г/ч) и

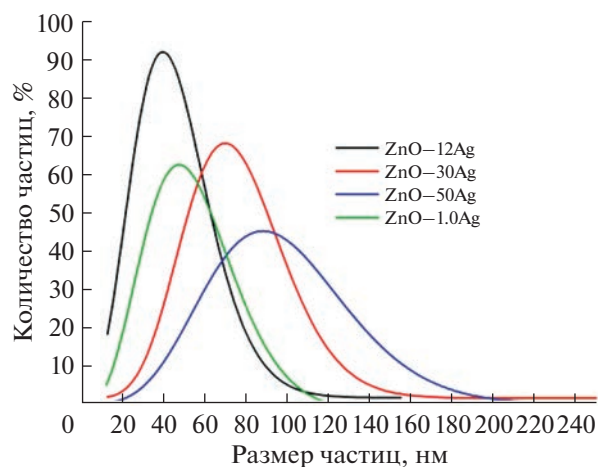


Рис. 4. Распределение наночастиц ZnO–Ag по размерам.

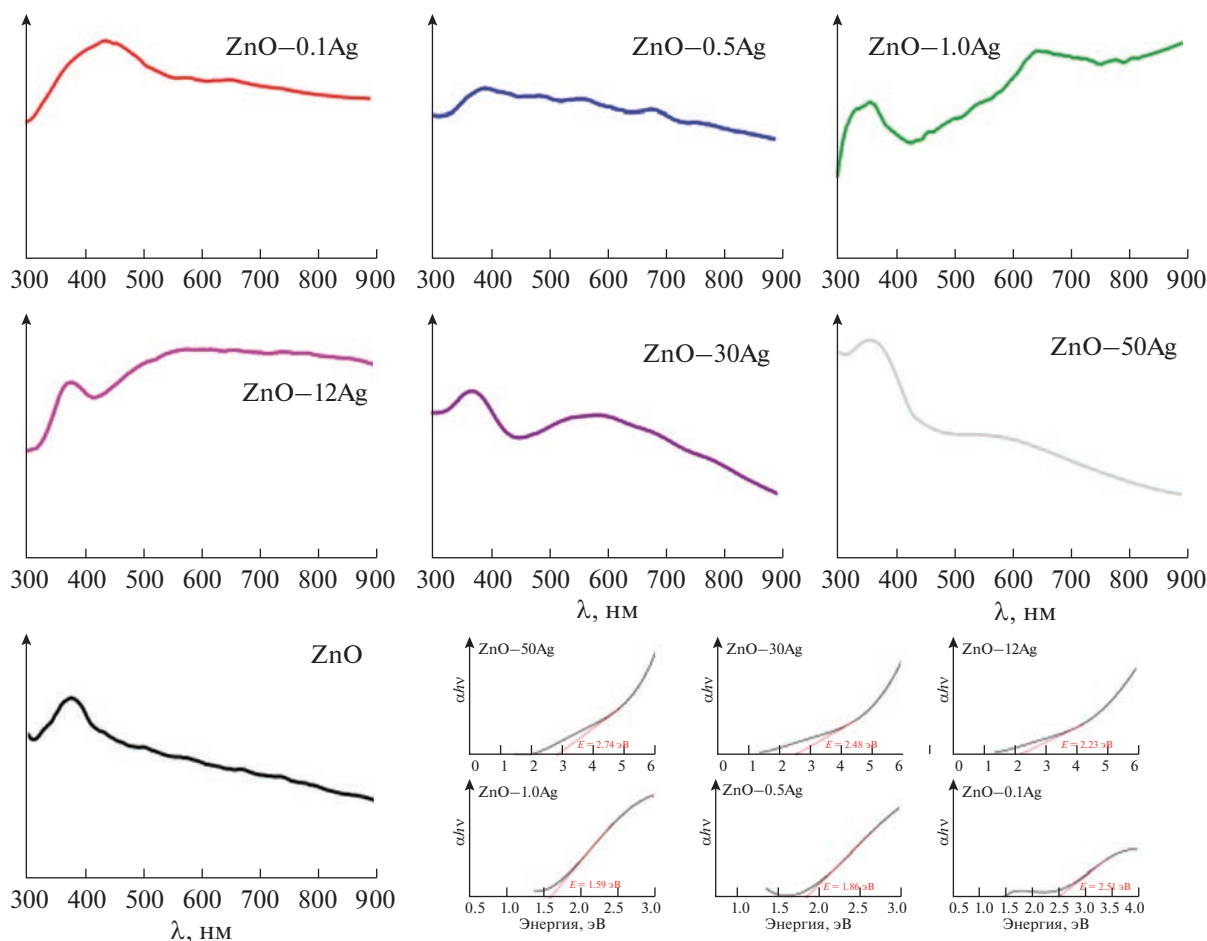


Рис. 5. Спектры поглощения наночастиц ZnO–Ag, построенные в координатах Тауца.

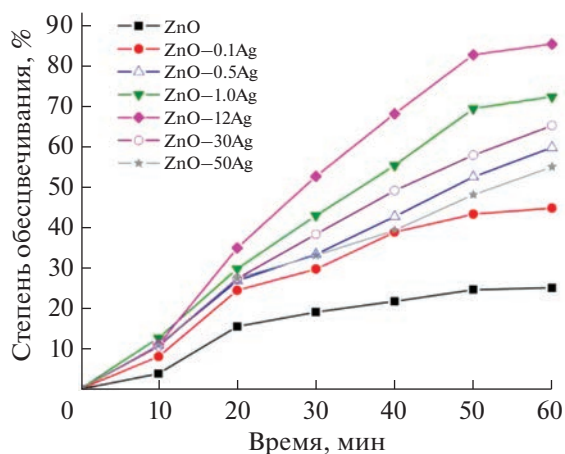


Рис. 6. Кривые обесцвечивания родамина Б в присутствии наночастиц ZnO–Ag.

позволяет регулировать химический состав наночастиц варьированием проволок металлов и среды взрыва (аргон, кислород, азот, аммиак и т.д.). Химическая чистота получаемых наночастиц определяется чистотой применяемых металлических

проволок, а условия взрыва исключают присутствие примесей на границах раздела фаз.

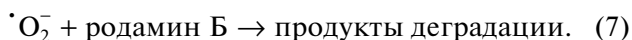
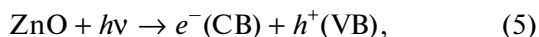
В результате совместного электрического взрыва цинковой и серебряной проволок в кислородсодержащей атмосфере были получены НЧ ZnO–12Ag, ZnO–30Ag и ZnO–50Ag. Ввиду огра-

ничений по диаметру производимых проволок (до 0.1 мм) для снижения количества серебра в наночастицах предварительно получали НЧ коллоидного серебра, которые осаждали на поверхности электровзрывных НЧ ZnO. В результате были получены НЧ ZnO–1.0Ag, ZnO–0.5Ag и ZnO–0.1Ag.

Как показали данные седиментационного анализа, средний размер НЧ зависел от содержания серебра (*W*) только в диапазоне 12–50 ат. %. Снижение содержания серебра не влияло на средний размер частиц, что подтверждает нахождение практически всех частиц на поверхности НЧ ZnO.

С уменьшением количества серебра до 1 ат. % край полосы поглощения смещался в область больших длин волн. Кроме того, для всех синтезированных НЧ ZnO–Ag край полосы поглощения составлял <3 эВ, что позволяет активировать видимым светом все полученные наночастицы [23].

Частицы наименьшего размера ZnO–12Ag также демонстрировали максимальную эффективность при обесцвечивании родамина Б, которая достигала 85% через 60 мин экспозиции. Учитывая, что в разложении данного красителя участвуют только радикалы $\cdot\text{O}_2^-$ [24], механизм разложения красителя можно записать в виде уравнений:



Однако степень обесцвечивания красителя зависит в большей степени от содержания серебра в наночастицах. При облучении НЧ ZnO–Ag видимым светом они способны поглощать большее количество фотонов по сравнению с ZnO благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса серебра. Это приводит к смещению края

Таблица 1. Минимальная ингибирующая концентрация (МИК) наночастиц

Образец	Концентрация НЧ, мг/л					
	250	125	62.5	31.3	15.6	7.8
ZnO	–	+	+	+	+	+
ZnO–0.1Ag	–	–	+	+	+	+
ZnO–0.5Ag	–	–	–	+	+	+
ZnO–1.0Ag	–	–	–	–	+	+
ZnO–12Ag	–	–	–	–	–	+
ZnO–30Ag	–	–	–	–	+	+
ZnO–50Ag	–	–	–	–	+	+

Примечание. Знак + означает рост, знак минус – его отсутствие.

полосы поглощения от 3.1 эВ (ZnO) до 2.2 эВ (ZnO–12Ag), что облегчает поглощение видимого света, а благодаря образованию гетеропереходов Шоттки снижается рекомбинация электронно-дырочных пар. Как показали наши исследования, рост содержания Ag > 12% приводит к увеличению размеров фрагментов серебра на поверхности частиц и смещению края полосы поглощения в область меньших длин волн. Снижение содержания серебра приводит к увеличению размеров фрагментов серебра и, соответственно, их растворимости. Серебро и ионы серебра сами по себе могут образовывать электронно-дырочные пары, что также снижает фотокаталитическую эффективность НЧ [25]. Безусловно, исследование частиц, содержащих серебро в диапазоне >1 и <12 мас. % может выявить еще более эффективные наночастицы, однако получение таких частиц связано с осаждением НЧ Ag в коллоидных дисперсиях при увеличении концентрации и не-

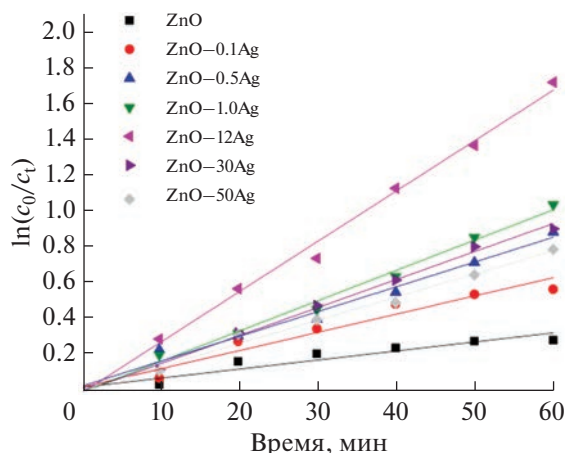


Рис. 7. Кинетические графики обесцвечивания родамина Б в присутствии наночастиц ZnO–Ag.

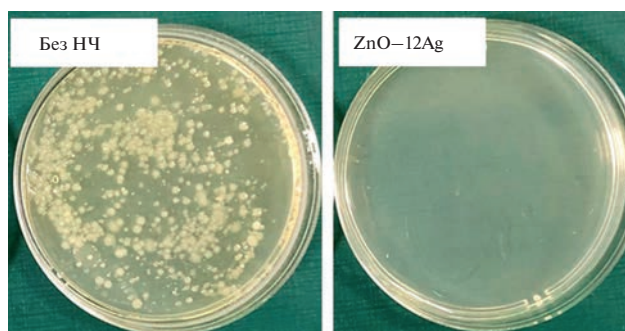


Рис. 8. Фотография чашки Петри, содержащей исследуемую пробу, после 6 ч экспозиции без и с наночастицами ZnO–Ag.

возможностью получения серебряной проволоки меньшего диаметра для совместного ЭВП.

Полученные кривые обесцвечивания (рис. 6) обрабатывали с помощью кинетического уравнения псевдопервого порядка (1):

$$\ln(C_0/C_t) = kt,$$

где C_t и C_0 — концентрации (мг/л) родамина Б в момент времени t и $t = 0$ соответственно, а k — константа скорости реакции (мин^{-1}).

Линейные аппроксимации кривых обесцвечивания приведены на рис. 7. Высокие коэффициенты корреляции ($R^2 > 0.9\%$) подтвердили соответствие кинетики обесцвечивания модельного красителя родамина Б интегральному кинетическому уравнению для необратимой реакции первого порядка. Рассчитанные константы скорости реакции приведены в табл. 2.

Наибольшее значение k характерно для НЧ ZnO–12Ag, полученных электрическим взрывом двух свитых проволок. Константа скорости реакции k уменьшалась при увеличении или снижении содержания Ag. Таким образом, был выбран оптимальный химический состав НЧ с наибольшей фотохимической активностью при разложении родамина Б.

МИК для НЧ ZnO–Ag в отношении *E. coli* составила 15.6 мкг/мл, что значительно меньше, чем для частиц ZnO–Ag, полученных с использованием

экстракта *Thymus vulgaris* (МИК = 50 мкг/мл) [18], последовательным химическим осаждением из нитратов цинка и серебра (МИК = 150 мкг/мл) [26], из гидратированного нитрата цинка и нитрата серебра с дополнительным микроволновым воздействием (МИК = 100 мкг/мл) [15], из ацетата цинка и нитрата серебра, осажденных на поверхности активированного угля (МИК = 200 мкг/мл) [27], и близко к активности НЧ ZnO–Ag, полученных термическим разложением оксалатов (МИК = 32 мкг/мл), детально описанным в работе [28], и осаждением из раствора ZnO–Ag (МИК = 25 мкг/мл) [29]. Возможный антибактериальный механизм НЧ ZnO–Ag основан на окислении бактериальной мембраны радикалами $\cdot\text{OH}$, которые являются основными окислителями для инактивации бактерий *E. coli*.

Высокую активность НЧ ZnO–12Ag можно объяснить плотным контактом на границе раздела фаз ZnO/Ag в условиях совместного ЭВП в атмосфере аргон + кислород. Такие условия, в отличие от химического осаждения, исключают наличие примесей на границе раздела фаз. Поскольку энергия зоны проводимости ZnO выше уровня Ферми, Ag^- -электроны могут переходить от ZnO к наночастицам Ag. Следовательно, наночастицы Ag могут улавливать фотоиндуцированные электроны, препятствуя их рекомбинации с дырками. Электроны, накопленные на серебре, могут переноситься к молекулам кислорода, адсорбированным на поверхности, с образованием радикалов $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{OH}$. Фотоиндуцированные дырки способны реагировать с поверхностно-связанными молекулами H_2O или OH^- с образованием гидроксильных радикалов, являющихся сильными окислителями для органических химических веществ и микроорганизмов.

Таким образом, повышенная антибактериальная активность НЧ ZnO–Ag может быть связана с двумя факторами. Ионы серебра способны высвобождаться с поверхности частицы, проникать через бактериальную мембрану, изменять ее проницаемость и, возможно, повреждать ДНК бактерий и клеточную мембрану. Вместе с этим сереб-

Таблица 2. Параметры реакции обесцвечивания родамина Б в присутствии наночастиц

Наночастицы	k , мин^{-1}	R^2
ZnO	0.0051	0.93
ZnO–0.1Ag	0.010	0.97
ZnO–0.5Ag	0.014	0.98
ZnO–1.0Ag	0.023	0.98
ZnO–12Ag	0.034	0.97
ZnO–30Ag	0.018	0.99
ZnO–50Ag	0.013	0.99

ро повышает активность выделения фотогенируемых электронов, что приводит к образованию активных форм, вызывающих гибель бактериальных клеток. Подход, основанный на совмещении двух антибактериальных механизмов, позволит получать эффективные агенты для широкого применения в различных областях.

Для подтверждения активности НЧ ZnO–12Ag они были использованы для очистки пробы сточной воды, предоставленной ООО “Томскводоканал”, содержащей органические загрязнения. Типичное изображение чашки Петри с выросшими колониями приведено на рис. 8.

Как видно из полученных данных, НЧ ZnO–12Ag обладают высокой антибактериальной активностью и могут применяться для очистки сточных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов ЭВП была получена серия НЧ ZnO–Ag, содержащая серебро в диапазоне 0.1–50 ат. %. Установлено, что НЧ, содержащие 12 ат. % серебра, проявляют лучшую фотокаталитическую и антибактериальную активность благодаря межфазному контакту между ZnO и Ag, что позволяет значительно расширить диапазон поглощения света. На основании полученных результатов предложен эффективный способ синтеза нанокмпозигов с гетеропереходами с помощью высокопроизводительного метода получения наночастиц — электрического взрыва проводников.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-036 от 25.06.2021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

О.В. Бакина придумала и разработала эксперимент, провела микробиологические исследования, участвовала в написании текста статьи; С.О. Казанцев синтезировал образцы и исследовал их при помощи электронной микроскопии; Л.Б. Иванова провела оптические и структурные исследования, участвовала в написании текста статьи; В.Р. Чжоу провела фотокаталитические исследования. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kollef M.H., Torres A., Shorr A.F. et al. // Crit. Care Med. 2021. V. 49. № 2. P. 169.
<https://doi.org/10.1097/CCM.0000000000004783>
2. Gupta A., Mumtaz S., Li C.H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 415.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00748e>
3. Sharmin S., Rahaman M.M., Sarkar C. et al. // Heliyon. 2021. V. 7. № 3. P. e06456.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06456>
4. Correa M.G., Martínez F.B., Vidalet C.P. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. № 1. P. 1450.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129>
5. Jiang W.Y., Ran S.Y. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. № 20. P. 205102.
<https://doi.org/10.1063/1.5025348>
6. Akter M., Sikder M.T., Rahman M.M. et al. // J. Adv. Res. 2018. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.10.008>
7. Li H., Zhou X., Huang Y. et al. // Front. Microbiol. 2021. V. 11. P. 622534.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.62253>
8. Borysiewicz M.A. // Crystals. 2019. V. 9. № 10. P. 505.
<https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
9. Alharthi F.A., Alghamdi A.A., Al-Zaqri N. et al. // Scie. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-77426-y>
10. Intaphonga P., Phurangranta A., Yeebua H. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 14. P. 2121.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140047>
11. Deng Q., Duan X., Ng D.H.L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 6030.
<https://doi.org/10.1021/am301682g>
12. Chomkitichai W., Jansanthea P., Chaneei D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 1995.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130027>
13. Dymnikova N.S., Erokhina E.V., Moryganov A.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 3. P. 564.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221030270>
14. Burlibaşa L., Chifiriuc M.C., Lungu M.V. et al. // Arabian J. Chem. 2020. V. 13. № 2. P. 4180.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.06.015>
15. Li Z., Zhang F., Meng A. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 1. P. 612.
<https://doi.org/10.1039/C4RA12319K>
16. Thatikayala D., Banothu V., Kim J. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 31. № 7. P. 5324.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03093-4>
17. El-Nahal I.M., Lee K.M., Hwang S. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-61306-6>
18. Zare M., Namratha K., Alghamdi S. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44309-w>
19. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. et al. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 2. № 15. P. 627.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
20. Rani S., Aggarwal M., Kumar M. et al. // Water Sci. 2016. V. 30. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.wsj.2016.04.001>

21. M07-A9 CLSI 2012 "Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard – Ninth Edition". <https://clsi.org/standards/products/microbiology/documents/m07/>
22. Bakina O.V., Glazkova E.A., Pervikov A.V. et al. // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2021. V. 32. № 8. P. 10623. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01684-4>
23. Ferreira N.S., Sasaki J.M., Silva Jr R.S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 7. P. 4475. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03327>
24. Chiu Y.H., Mark Chang T.F., Chen C.Y. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 430. <https://doi.org/10.3390/catal9050430>
25. Yang J., Luo X. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 542. P. 148724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148724>
26. Panwar A., Yadav K.L. // Mater. Lett. 2022. V. 309. P. 131469. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131469>
27. Kumar T.K.M.P., Mandlimath T.R., Sangeetha P. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 130. P. 108034. <https://doi.org/10.1039/C5RA19945J>
28. Khoshkbejari M., Jafari A., Safari M. // Orient. J. Chem. 2015. V. 31. № 3. P. 1437. <https://doi.org/10.13005/ojc/310322>
29. Adhikari S., Banerjee A., Eswar N.K.R. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 63. P. 51067. <https://doi.org/10.1039/C5RA06406F>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.654

СТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

© 2023 г. С. И. Садовников*

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

**e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Гидрохимическим методом в низкоконтентированных водных растворах нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия синтезированы стабильные коллоидные растворы квантовых точек сульфида серебра Ag_2S разного размера. Размер квантовых точек Ag_2S , определенный методом динамического рассеяния света, составляет от 2–3 до 28–30 нм. Большая отрицательная величина измеренного ζ -потенциала коллоидных растворов и малое изменение ζ -потенциала и размера квантовых точек при длительном хранении растворов свидетельствуют об их временной стабильности.

Ключевые слова: сульфид серебра, квантовая точка, коллоидный раствор, стабильность во времени

DOI: 10.31857/S0044457X22601559, **EDN:** JDGAXE

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллы, квантовые точки и тонкие пленки сульфида серебра обладают уникальными оптическими свойствами [1]. Например, тонкие пленки сульфида серебра используются в фотогальванических элементах и фотохимических ячейках [2, 3], ИК-детекторах [4], покрытиях для преобразования солнечной энергии в электричество [5, 6]. Наноструктурированный Ag_2S в составе гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ может использоваться в переключателях сопротивления и энергонезависимых устройствах памяти (resistance switches and nonvolatile memory devices) [7–10]. Квантовые точки Ag_2S применяют как флуоресцентные метки в биологии и медицине [11, 12]. Сульфид серебра является идеальным полупроводниковым материалом для получения квантовых точек с высокой эмиссией и низкой токсичностью. Обычно флуоресцентные квантовые точки Ag_2S синтезируют в органических растворах, но для биологического и медицинского применения более перспективны нетоксичные водные коллоидные растворы наночастиц Ag_2S . Водорастворимые биосовместимые (biocompatible) наночастицы Ag_2S с оболочкой из бычьего сывороточного альбумина синтезированы в работе [13]. Несколько лет назад гидрохимическим осаждением получены стабильные изолированные наночастицы сульфида серебра с нетоксичной защитной цитратной оболочкой (наноструктура $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Na}_3\text{Cit}$ типа ядро–оболочка) [14]. Параметры гидрохимического осаждения сульфида серебра в виде нанокристаллических порошков и кол-

лоидных растворов с разным размером наночастиц с учетом пересыщения реакционных смесей рассмотрены в работе [15]. Особенности синтеза коллоидных растворов сульфида серебра с использованием тяжелой воды D_2O как растворителя изучены в работе [16].

Стабильность коллоидных растворов, т.е. их способность сохранять структуру неизменной во времени, важна для их применения. Коллоидные растворы, существующие длительное время, рассматривают как кинетически стабильные (метастабильные), а существующие короткое время – как нестабильные, т.е. устойчивость коллоидных растворов относительна [17–19]. Устойчивость коллоидных растворов изменяется в очень широких пределах и зависит от размера и концентрации частиц вещества, температуры, химического состава. В общем случае чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем выше кинетическая устойчивость дисперсной системы.

Практическое применение коллоидных растворов требует их высокой стабильности во времени. Однако сведения о кинетической (временной) стабильности сульфидных коллоидных растворов и наночастиц крайне ограничены. Получение коллоидных растворов наночастиц PbS размером 10–20 нм показало, что в отсутствие комплексообразователей раствор стабилен всего лишь в течение 1 ч, тогда как введение в реакционную смесь трилона Б увеличивает стабильность коллоидного раствора до 4 сут, а использование цитрата натрия как комплексообразователя приводит к получению коллоидных

растворов PbS, стабильных на протяжении 30 сут и в течение этого времени не меняющих своих свойств [20]. Коллоидные растворы наночастиц Ag_2S размером 8 нм, синтезированные в работе [21] из реакционной смеси AgNO_3 , Na_2S и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с концентрациями 0.625, 0.3125 и 5.0 ммоль/л, сохраняли стабильность в течение 60 сут. В работах [22, 23] показано, что синтез наночастиц Ag_2S в водных растворах AgNO_3 , Na_2S и 3-меркаптопропилтриметоксисилана (МПС) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$ способствует стабилизации размера наночастиц в диапазоне 2–10 нм благодаря возникновению на наночастицах поверхностного покрытия. Использование при синтезе наночастиц Ag_2S этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) стабилизирует размер наночастиц лучше, чем МПС, но приводит к образованию наночастиц металлического серебра [24]. Более того, рост концентрации МПС в реакционных смесях приводит к самосборке (self-assembly) коллоидных наночастиц Ag_2S и появлению нано- и микротрубок с размерами от 200 до 1500 нм [25]. Таким образом, в работах [22–25] рассмотрена стабилизация наночастиц Ag_2S благодаря возникновению поверхностной защитной оболочки, однако нет никаких сведений о кинетической (временной) стабильности коллоидных растворов сульфида серебра с МПС или ЭДТА. По данным [26], квантовые точки Ag_2S размером 33 нм, полученные гидрохимическим методом из водных растворов AgNO_3 , NH_4OH и Na_2S , сохраняют стабильность в течение 70 сут после синтеза.

Перспективным способом увеличения устойчивости является закрепление коллоидных частиц в полимерных матрицах. Например, в качестве полимерной матрицы нанокompозита с коллоидными наночастицами и стабилизатора, предотвращающего агрегацию наночастиц, используется поливиниловый спирт.

Стабильные наночастицы сульфида серебра размером от 2–3 до ~30 нм, синтезированные в низкоконтцентрированных водных растворах и стабилизированные цитратом натрия, в первую очередь предназначены для биомедицинского применения как биосенсоры, на оптических свойствах которых могут проявляться размерные эффекты. Возможность их биомедицинского применения обусловлена синтезом с использованием только биологически безвредных веществ, включая полностью безвредный цитрат натрия, являющийся стандартизированной пищевой добавкой. Гидрохимический синтез наночастиц сульфида серебра исключает использование токсичной органической среды синтеза и токсичных органических лигандов.

В настоящей работе изучен синтез квантовых точек сульфида серебра разного размера в водных

растворах и определена стабильность полученных растворов при их долговременном хранении в течение 1000 сут после синтеза. Для оценки долговременной стабильности коллоидных растворов использовали метод динамического рассеяния света (ДРС), позволяющий определить размер (гидродинамический диаметр) коллоидных наночастиц и их ζ -потенциал, а также измерения показателя мутности. Согласно [27], фокусировка рассеянного света в динамической рассеивающей дисперсной системе очень перспективна для оценки стабильности такой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коллоидные растворы сульфида серебра синтезировали гидрохимическим методом (hydrochemical bath deposition) [1] в низкоконтцентрированных водных растворах нитрата серебра AgNO_3 и сульфида натрия Na_2S в присутствии цитрата натрия из реакционных смесей **1–10** (табл. 1). Цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в реакции обмена между AgNO_3 и Na_2S выполняет роль стабилизирующего агента [15]. Коллоидные растворы Ag_2S получали в нейтральной среде при pH 7. Для уменьшения возможной агрегации наночастиц Ag_2S коллоидные растворы обрабатывали с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin SONOPULS HD 2070 в течение 60 мин.

Особенностью цитрата натрия, используемого в качестве стабилизатора, является его способность восстанавливать ионы серебра в водных растворах до наночастиц металлического серебра [1, 28], а также формировать на частицах сульфида серебра толстую цитратную оболочку, что приводит к появлению наночастиц $\text{Ag}_2\text{S}@Na_3\text{Cit}$ типа ядро–оболочка [1, 14]. Для исключения этих нежелательных явлений при синтезе использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком $\delta = 0.01$ ммоль/л сульфида натрия Na_2S , обеспечивающим связывание всего серебра с серой, и с минимальной концентрацией Na_3Cit (табл. 1). При отсутствии в водном растворе цитрата натрия стабилизации размера наночастиц не происходит. При минимальной концентрации цитрата натрия ионы цитрата закрепляются на поверхности частиц Ag_2S и образуют отрицательно заряженный слой ионов цитрата, препятствующий объединению сульфидных частиц и стабилизирующий их размер.

Синтезированные коллоидные растворы для количественной и качественной оценки временной стабильности хранили в течение 1000 сут в темноте в плотно закрытых ампулах при нормальных условиях. Параметры коллоидных растворов (размер частиц, ζ -потенциал), характеризующие их стабильность после синтеза и после длительного хранения, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав реакционных смесей для синтеза квантовых точек сульфида серебра, размер D_{max} , соответствующий максимуму размерного распределения, средний размер D_{mean} квантовых точек Ag_2S и ζ -потенциал через 3 сут после синтеза и после длительного (1000 сут) хранения растворов

№ раствора	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль/л			Параметры раствора через 3 сут после синтеза			Параметры раствора после 1000 сут хранения в темноте		
				размер квантовых точек Ag_2S , нм		ζ -потенциал, мВ	размер квантовых точек Ag_2S , нм		ζ -потенциал, мВ
	AgNO_3	Na_2S	Na_3Cit	D_{max}	D_{mean}		D_{max}	D_{mean}	
1	0.325	$0.1625 + \delta^*$	5	2.3 ± 0.5	2.6 ± 1.0	-29 ± 3	2.3 ± 0.5	2.6 ± 1.0	-21 ± 3
2	0.325	$0.1625 + \delta$	2.50	2.7 ± 0.5	3.0 ± 1.0	-35 ± 3	2.7 ± 0.5	3.0 ± 1.0	-27 ± 3
3	0.325	$0.1625 + \delta$	1	3.1 ± 0.5	3.5 ± 1.0	-30 ± 3	3.1 ± 0.5	3.5 ± 1.0	-22 ± 3
4	0.65	$0.325 + \delta$	5	4.2 ± 0.5	4.9 ± 2.0	-32 ± 3	4.2 ± 0.5	4.9 ± 2.0	-24 ± 3
5	0.65	$0.325 + \delta$	3.75	5.6 ± 1.0	6.2 ± 2.0	-35 ± 3	5.6 ± 1.0	6.2 ± 2.0	-27 ± 3
6	2.60	$1.30 + \delta$	1	8.1 ± 1.0	8.6 ± 2.0	-49 ± 5	8.0 ± 1.0	8.7 ± 2.0	-38 ± 5
7	1.30	$0.65 + \delta$	1.30	8.2 ± 1.0	8.6 ± 2.0	-40 ± 4	8.2 ± 1.0	9.1 ± 2.0	-29 ± 4
8	0.65	$0.325 + \delta$	2.50	9.2 ± 1.0	9.5 ± 2.0	-35 ± 4	8.7 ± 1.0	9.3 ± 2.0	-26 ± 3
9	2.60	$1.30 + \delta$	5.60	15.7 ± 1.0	16.9 ± 2.0	-40 ± 5	28.2 ± 1.0	31.8 ± 3.0	-18 ± 3
10	1.30	$0.65 + \delta$	7.50	21.0 ± 1.0	22.7 ± 3.0	-23 ± 3	164 ± 3.0	168 ± 8.0	-8 ± 2

* $\delta = 0.01$ ммоль/л (небольшой избыток сульфида натрия Na_2S нужен для синтеза коллоидных растворов сульфида серебра Ag_2S без примеси металлического Ag).

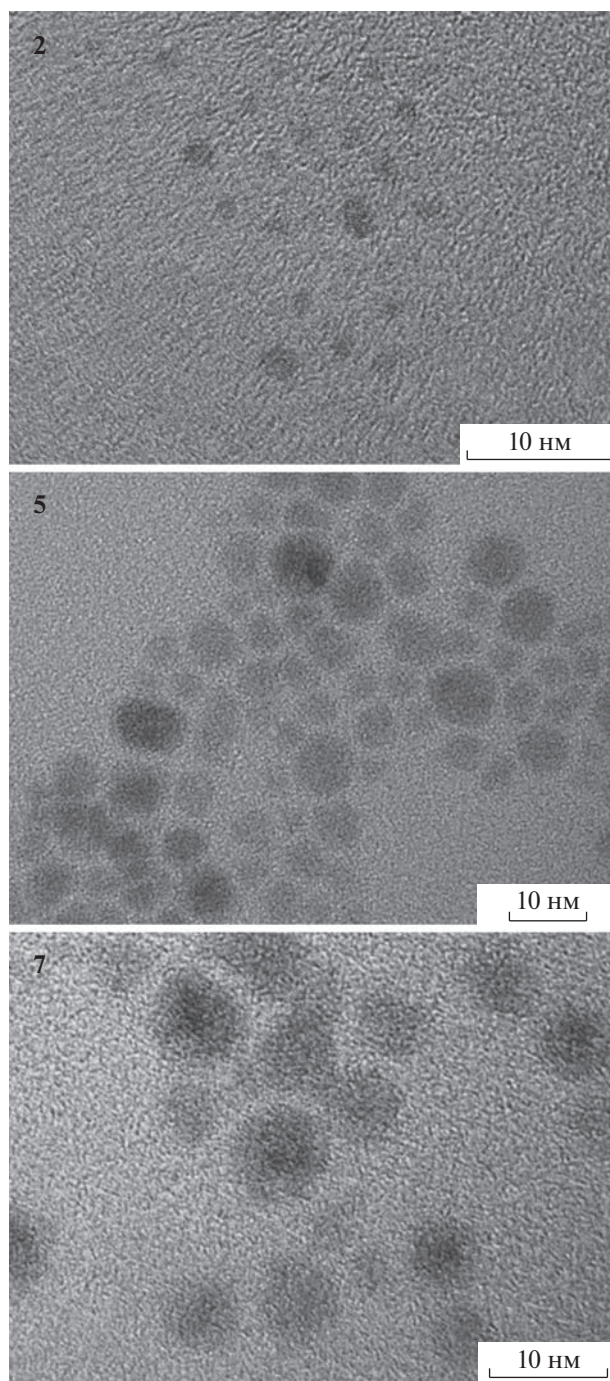


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц из коллоидных растворов 2, 5 и 7. Нумерация указана в соответствии с табл. 1.

Микроструктуру, размер и элементный химический состав квантовых точек Ag_2S в коллоидных растворах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL JEM-2010. Подробно методика ПЭМ-исследований описана в работе [16].

Для определения структуры наночастиц сульфида серебра стабильные коллоидные растворы, нанесенные на стеклянные подложки, высушивали при температуре 50°C и полученный тонкодисперсный осадок изучали с помощью рентгеновской дифракции. Порошок сульфида серебра, осевший из коллоидного раствора 10 при его длительном хранении, также исследовали рентгенодифракционным методом на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (подробно методика измерений описана в работах [15, 16]). Уточнение структуры высушенных порошков выполняли с помощью программы X'Pert HighScore Plus [29].

Стабильность полученных коллоидных растворов сразу после синтеза оценивали с помощью показателя мутности. Если мутность полученного раствора отличается от нулевого значения, то дисперсная система может быть нестабильной. Мутность изученных водных растворов измеряли с помощью турбидитиметра HI 93703 Turbidity Meter (Hanna Instruments) в единицах NTU при температуре 298 К.

Размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах и ζ -потенциал находили методом бесконтактного динамического рассеяния света по методике, описанной в работе [16]. Для сравнения измерения проводили через 3 сут после получения коллоидных растворов и после их длительного хранения в течение 1000 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что в изученных дисперсных системах 1–9 осаждение сульфида серебра не происходит, поэтому их мутность, измеренная через 16, 24, 32, 40, 60 и 100 сут после синтеза и равная 0, подтверждает сохранение стабильности этих систем при долговременном хранении.

Просвечивающая электронная микроскопия позволила оценить размер квантовых точек Ag_2S в коллоидных растворах после их длительного хранения. На рис. 1 показаны ПЭМ-изображения коллоидных растворов 2, 5 и 7 со средним размером наночастиц 2–3, 5–6 и 7–8 нм соответственно, на рис. 2 – ПЭМ-изображение коллоидного раствора 8 со средним размером наночастиц 8–10 нм. На вставке внизу показано ПЭМ-изображение высокого разрешения (ПЭМВР) квантовой точки сульфида серебра размером ~ 10 нм, наблюдаемое межплоскостное расстояние ~ 0.186 нм совпадает с расстоянием между атомными плоскостями (014) сульфида серебра с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [30]. На верхней вставке (рис. 2) представлен спектр EDX этой наночастицы, подтверждающий ее состав. Кроме серебра и серы, входящих в состав наночастицы, в спектре EDX присутству-

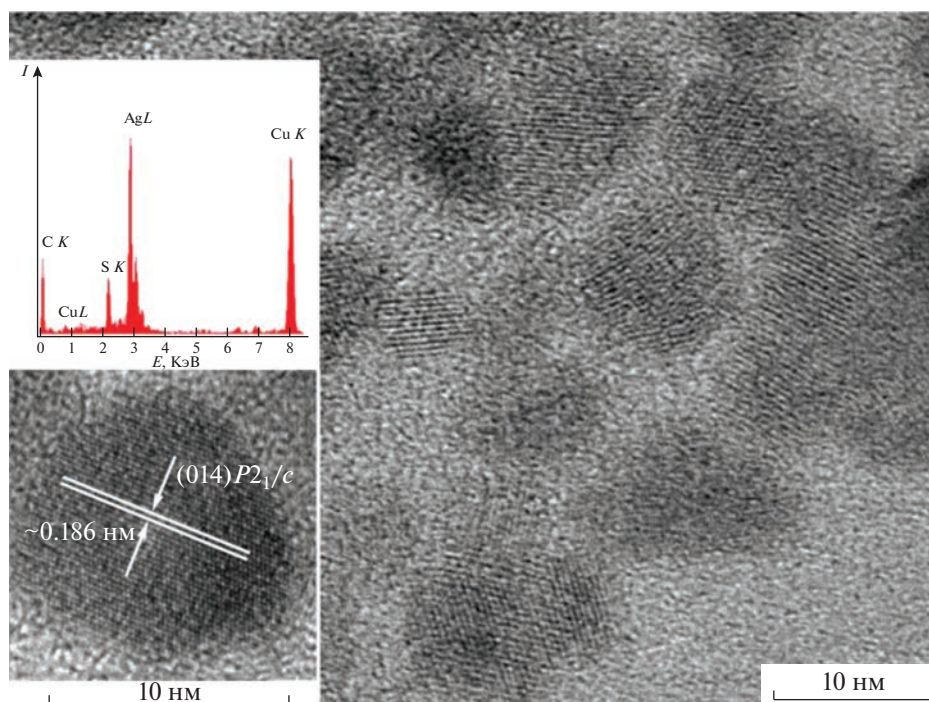


Рис. 2. ПЭМ-изображение коллоидного раствора **8**. На вставке слева внизу показано ПЭМВР-изображение наночастицы сульфида серебра размером ~ 10 нм из коллоидного раствора **8**, на вставке слева сверху показан спектр EDX этой наночастицы.

ют линии углерода и меди от медной сетки, на которую наносили коллоидный раствор.

Структуру тонкодисперсных осадков, полученных высушиванием коллоидных растворов, исследовали методом рентгеновской дифракции. На рис. 3 в качестве примера показаны рентгенограммы осадков, полученных высушиванием

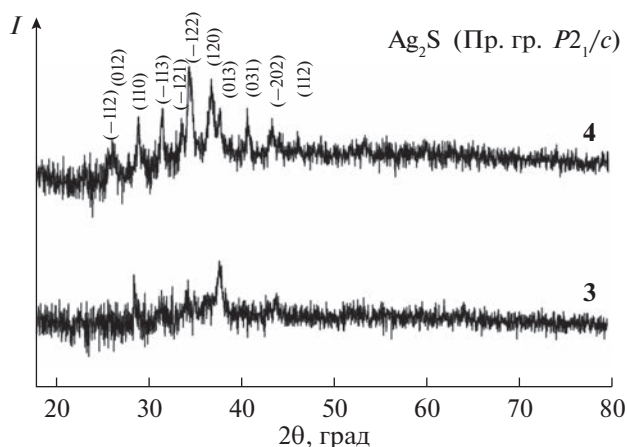


Рис. 3. Рентгенограммы тонкодисперсных осадков, полученных высушиванием коллоидных растворов **3** и **4**. Высушенные осадки содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

коллоидных растворов **3** и **4**. Содержание наночастиц Ag_2S в коллоидном растворе **3** очень мало, поэтому на рентгенограмме можно видеть лишь несколько сильно уширенных дифракционных отражений. В коллоидном растворе **4** содержание Ag_2S примерно вдвое больше, и дифракционные отражения сульфида серебра видны более отчетливо. Наблюдаемые отражения соответствуют моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [30]. Судя по уширению отражений, размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах **3** и **4** составляет $\sim 3\text{--}5$ нм.

После длительного хранения коллоидные растворы сульфида серебра, за исключением раствора **10**, были прозрачными и имели светло-коричневую окраску разных оттенков. Концентрация сульфида серебра в коллоидных растворах **1–9** очень мала. Раствор **10** по цвету был наиболее темным и содержал тонкодисперсную взвесь. Рентгенограмма осадка, полученного высушиванием коллоидного раствора **10**, содержит достаточно узкие дифракционные отражения моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [30] (рис. 4). Оцененный размер частиц Ag_2S в коллоидном растворе **10** составляет 160–170 нм. Это согласуется с рентгенограммой порошка, осевшего из раствора **10** после длительного хранения: средний размер (D) частиц в высушенном осевшем порошке Ag_2S равен 164 ± 10 нм.

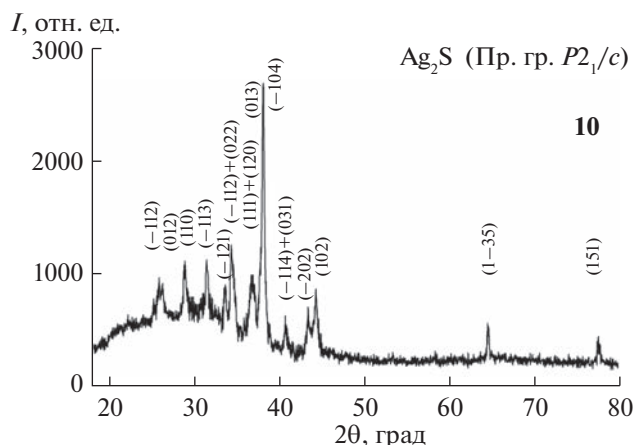


Рис. 4. Рентгенограмма тонкодисперсного осадка, полученного высушиванием коллоидного раствора **10**. Осадок содержит только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита α - Ag_2S .

Размер наночастиц Ag_2S в полученных растворах **1–9** составляет <30 нм (табл. 1). Такие малые наночастицы не осаждаются и почти не изменяют своих размеров при хранении. Измерения ДРС коллоидных растворов **1–9** подтвердили, что эти растворы остаются стабильными на протяжении более 1000 сут. При хранении раствора **10**, синтезированного с наибольшим количеством цитрата натрия, происходит частичная агрегация наночастиц. По данным ДРС, их размер достигает 160–170 нм, что согласуется с рентгеновской оценкой среднего размера (D) частиц порошка сульфида серебра (рис. 4), осевших из этого раствора. В качестве примера на рис. 5 показаны размерные распределения частиц в коллоидных растворах **1**, **5**, **9** и **10**, измеренные методом ДРС, после длительного хранения.

Электростатически стабильные коллоидные растворы имеют ζ -потенциал, равный $\pm(35 \pm 15)$ мВ [31, 32]. Величина ζ -потенциала растворов **1–10** через 3 сут после получения составляет от -49 до -23 мВ, а размер наночастиц — 2–21 нм. В области концентраций цитрата натрия <5 ммоль/л с ростом концентрации Na_3Cit в реакционных смесях при прочих равных условиях время синтеза сульфида серебра увеличивается, а размер частиц уменьшается (например, растворы **1–3** (табл. 1)). Это обусловлено повышением стабилизирующего эффекта цитрата натрия.

Размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах **1–8** после длительного хранения практически не изменился, тогда как ζ -потенциал по абсолютной величине немного уменьшился. Увеличение размера наночастиц Ag_2S от 16 до 28 нм и изменение ζ -потенциала от -40 до -18 мВ после хранения в течение 1000 сут произошло в растворе **9**. Отрицательная величина и малое изменение ζ -потенциала при длительном хранении растворов свидетельствуют об их стабильности. Наибольшее увеличение размера наночастиц Ag_2S (от 21 до 164 нм) после хранения в течение 1000 сут произошло в растворе **10**, ζ -потенциал которого изменился от -23 до -8 мВ, т.е. по абсолютной величине стал $<|20|$ мВ. Наименьший по абсолютной величине ζ -потенциал раствора **10** подтверждает его малую стабильность (по сравнению с другими растворами), приводящую к заметному укрупнению сульфидных частиц. Уменьшение ζ -потенциалов наночастиц в образцах **9** и **10** при длительном хранении обусловлено ростом наночастиц, так как в реакционных смесях **9** и **10** концентрации нитрата серебра и сульфида натрия являются наибольшими при концентрации $\text{Na}_3\text{Cit} > 5$ ммоль/л, что изначально способствует образованию более крупных наночастиц.

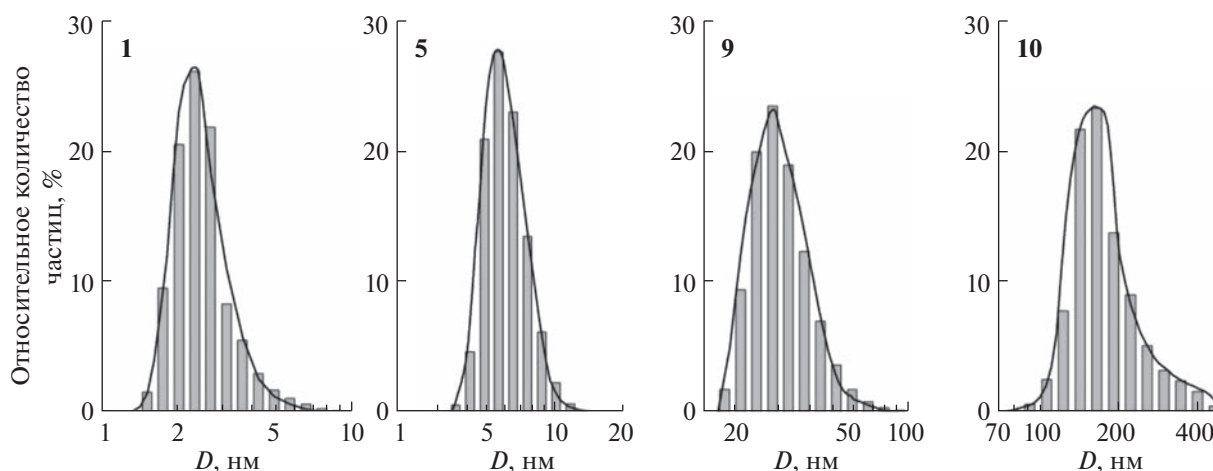


Рис. 5. Размерные распределения частиц Ag_2S , измеренные методом ДРС, в коллоидных растворах **1**, **5**, **9** и **10** с разным средним размером квантовых точек сульфида серебра.

Если размер частиц наноструктурированного сульфида меньше размера экситона, то на его оптических и электронных свойствах, включая ширину запрещенной зоны E_g , будут сказываться размерные эффекты. Согласно [33], диаметр экситона сульфида серебра равен $\sim 4.4\text{--}4.8$ нм. С учетом этого можно ожидать, что ширина запрещенной зоны квантовых точек сульфида серебра с размером < 6 нм, полученных из коллоидных растворов **1–5**, будет больше E_g крупнокристаллического сульфида серебра, равной $0.9\text{--}1.0$ эВ [34, 35]. Действительно, увеличение ширины запрещенной зоны до 1.67 и 1.82 эВ с уменьшением наночастиц Ag_2S наблюдалось ранее в работах [21, 36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые квантовые точки сульфида серебра Ag_2S в диапазоне размеров от $2\text{--}3$ до $28\text{--}30$ нм синтезированы гидрохимическим методом в водных растворах нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ как стабилизатора. Стабильность полученных квантовых точек Ag_2S подтверждается отрицательной величиной ζ -потенциала растворов, составляющей от -20 до -30 мВ после хранения в течение 1000 сут, и малым изменением размера квантовых точек Ag_2S в сохраненных растворах.

Малый размер квантовых точек Ag_2S в изученных растворах позволяет предположить, что на их оптических и электронных свойствах, включая ширину запрещенной зоны, будут сказываться размерные эффекты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Е.Ю. Герасимова и Ю.В. Кузнецову за помощь в ПЭМ- и ДРС-исследованиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № $19\text{--}79\text{--}10101\text{--}П$, <https://rscf.ru/project/19-79-10101/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 4. С. 303. <https://doi.org/10.1070/RCR4803locatt=label:RUS-SIAN>
2. Meherzi-Maghraoui H., Dachraoui M., Belgacem S. et al. // Thin Solid Films. 1996. V. 288. P. 217. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08811-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08811-6)
3. Nasrallah T.B., Dlala H., Amlouk M. et al. // Synth. Met. 2005. V. 151. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.005>
4. Karashanova D., Nihtianova D., Starbova K., Starbov N. // Solid State Ionics. 2004. V. 171. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.020>
5. El-Nahass M.M., Farag A.A.M., Ibrahim E.M., Abd-El-Rahman S. // Vacuum. 2004. V. 72. P. 453. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.10.005>
6. Prabhune V.B., Shinde N.S., Fulari V.J. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. Part 1. P. 1819. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.022>
7. Terabe K., Hasegawa T., Nakayama T., Aono M. // Nature. 2005. V. 433. P. 47. <https://doi.org/10.1038/nature03190>
8. Liang C.H., Terabe K., Hasegawa T., Aono M. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 485202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485202>
9. Xu Z., Bando Y., Wang W. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2515. <https://doi.org/10.1021/nn100483a>
10. Gubicza A., Csontos M., Halbritter A., Mihály G. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 4394. <https://doi.org/10.1039/C5NR00399G>
11. Jiang P., Zhu C.-N., Zhang Z.-L. et al. // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 5130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.03.059>
12. Li C., Zhang Y., Wang M. et al. // Biomaterials. 2014. V. 35. P. 393. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.10.010>
13. Yang H.-Y., Zhao Y.-W., Zhang Z.-Y. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 055706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055706>
14. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004>
15. Садовников С.И. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1116. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100118>
16. Садовников С.И. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1434. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20100177>
17. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. С. 511.
18. Ерёмин И.И. // Словарь нанотехнологических терминов / Под ред. Каляжного С.В. М.: Физматлит, 2010. С. 399.
19. Matusiak J., Grzadzka E. // Annal. Univer. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin, Polonia). 2017. V. 52. P. 34. <https://doi.org/10.17951/aa.2017.72.1.33>
20. Садовников С.И., Кузнецова Ю.В., Ремпель А.А. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1049. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14100145>
21. Sadovnikov S.I., Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2016. V. 7. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2016.06.004>
22. Kuznetsova Yu.V., Rempel S.V., Popov I.D. et al. // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2017.

- V. 520. P. 369.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.013>
23. Воронцова Е.С., Кузнецова Ю.В., Ремпель С.В. // Физика. Технологии. Инновации: сб. статей VII Междунар. мол. научн. конф. (Екатеринбург, 18–22 мая 2020 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2020. С. 339.
<http://hdl.handle.net/10995/91864>
24. Vorontsova E.S., Kuznetsova Yu.V., Rempel S.V. // AIP Conf. Proc. 2022. V. 2466. P. 030006.
<https://doi.org/10.1063/5.0088671>
25. Rempel S.V., Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 16826.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01994>
26. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Shalaeva E.V. et al. // J. Alloys Comp. 2017. V. 712. P. 418.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.112>
27. Blochet B., Joaquina K., Blum L. et al. // Optica. 2019. V. 6. P. 1554.
<https://doi.org/10.1364/optica.6.001554>
28. Lee P.C., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3391.
<https://doi.org/10.1021/j100214a025>
29. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
30. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 12466.
<https://doi.org/10.1039/c5cp00650c>
31. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. London: Academic, 1988. 386 p.
32. Heurtault B., Saulnier P., Pech B. et al. // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 4283.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00331-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00331-4)
33. Zhang Y., Liu Y., Li C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 4918.
<https://doi.org/10.1021/jp501266d>
34. Junod P. // Helv. Phys. Acta. 1959. V. 32. P. 567.
35. Junod P., Hediger H., Kilchör B., Wullschlegel J. // Philos. Mag. B. 1977. V. 36. P. 941.
<https://doi.org/10.1080/14786437708239769>
36. Wu Q., Zhou M., Gong Y. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 5225.
<https://doi.org/10.1039/c8cy01522h>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.592

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИКА СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ В НАНОТРУБКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

© 2023 г. Е. В. Кытина^а, Т. П. Савчук^{а, б, *}, И. М. Гаврилин^б, Е. А. Константинова^а

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

^бНациональный исследовательский университет электронной техники – МИЭТ,
Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*e-mail: wewillbe01@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

Синтезированы массивы нанотрубок диоксида титана (TiO₂) с различным химическим составом, изучены их структурные свойства и определены характеристики спиновых центров (дефектов). Обнаружено, что все образцы имеют в своем составе углерод. Установлено, что основным типом спиновых центров в нанотрубках TiO₂ являются оборванные связи углерода, концентрация которых коррелирует с содержанием углерода в полученных структурах. Под действием освещения происходит обратимый рост концентрации дефектов, обусловленный их фотоиндуцированными реакциями перезарядки в процессе примесного поглощения. Указанный процесс сопровождается увеличением концентрации фотовозбужденных электронов в зоне проводимости. Оригинальность и новизна работы определяются разработкой способа контроля плотности дефектов и, соответственно, концентрации фотоиндуцированных электронов путем термической обработки образцов в различных условиях. Полученные результаты открывают новые возможности для разработки функционирующих в видимом диапазоне спектра фотокатализаторов на основе нанотрубок диоксида титана с управляемой концентрацией электронов в зоне проводимости.

Ключевые слова: нанотрубки TiO₂, спектроскопия ЭПР, спиновые центры, дефекты, фотоиндуцированные электроны

DOI: 10.31857/S0044457X22601201, **EDN:** JBOVJY

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих десятилетий фотокаталитические процессы играют важную роль в развитии науки, техники и поэтому находятся в центре внимания мирового научного сообщества [1–3]. Диоксид титана (TiO₂) активно используется для фотокаталитического разложения вредных органических примесей в воздухе и воде, а также для фотоэлектрохимического расщепления воды благодаря присущим ему химической стабильности, фотокоррозионной стойкости, низкой стоимости и подходящему положению краев энергетических зон для образования водорода и кислорода из воды [4–8]. Основным недостатком использования TiO₂ является широкая запрещенная зона (3.2 эВ) и, как следствие, необходимость источников света УФ-диапазона [4, 6]. Кроме того, фотовозбужденные носители заряда характеризуются быстрым временем рекомбинации (~10^{–9} с), тогда как время химической реакции TiO₂ с адсорбированными загрязняющими веществами находится в

диапазоне 10^{–8}–10^{–3} с, что, в свою очередь, снижает фотокаталитическую активность TiO₂ [4]. Эффективные стратегии решения этих проблем включают легирование металлами и неметаллами [9, 10], комбинирование наноструктур TiO₂ с другими полупроводниками, обладающими малой шириной запрещенной зоны [11–14].

Важными с практической точки зрения являются иммобилизованные фотокаталитические материалы [15–19], такие как нанотрубки оксида титана (НТ-TiO₂), поскольку они сформированы на подложке. Наиболее простым способом получения таких структур является анодное окисление металлического листа титана с использованием определенных электролитов и условий анодирования. Нанотрубчатые структуры TiO₂ обладают такими преимуществами, как контролируемые геометрические размеры (диаметр, длина трубок), перпендикулярное выравнивание и задний контакт с металлическим (Ti) электродом. НТ-TiO₂ весьма перспективны для фотокатализа вследствие ко-

роткого диффузионного расстояния между центрами генерации электронов/дырок и поверхностью материала, что, в свою очередь, ограничивает рекомбинацию электронов и дырок. Кроме того, снижаются затраты энергии и материалов на отделение от подложки слоя НТ- TiO_2 , поэтому такие структуры могут быть использованы непосредственно в качестве электродов для фотоэлектрохимического расщепления воды без дополнительных клеящих подложек или органических связующих.

Использование в качестве электролита фторсодержащих растворов на основе этиленгликоля позволяет получить массивы нанотрубок оксида титана со слоистой структурой: внутренний слой представляет собой аморфный оксид титана и химические вещества, содержащие в своем составе соединения $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$, в то время как внешний слой состоит из аморфного оксида титана без примесей [19]. При термообработке в инертной атмосфере (например, в аргоне) или вакууме углерод может сохраняться в структуре НТ- TiO_2 . Например, авторы [20] после термообработки НТ- TiO_2 в аргоне обнаружили наличие связей $\text{Ti}-\text{C}$ ($\text{TiO}_x\text{C}_{2-x}$) и небольшое количество карбонизированного графита. В других работах отмечалось наличие графитоподобного тонкого углеродного слоя толщиной ~ 10 нм, покрывающего поверхность внутреннего слоя [21, 22]. В нашей предыдущей работе [19] было показано, что термическая обработка в вакууме оказывает существенное влияние на химический и фазовый состав внутреннего слоя НТ- TiO_2 . Данный слой представляет собой смесь кристаллического оксида титана в модификации рутила и углеродных включений как в аморфной, так и в кристаллической фазе. Внешний слой состоит из кристаллического оксида титана в модификации анатаза.

Для практического применения НТ- TiO_2 , в том числе для использования в сфере фотокатализа и фотоэлектрохимии, важно знать природу спиновых центров (дефектов) в структуре образцов и управлять их концентрацией, поскольку дефекты участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и, следовательно, оказывают существенное влияние на физико-химические свойства диоксида титана [23]. Учитывая вышесказанное, целью настоящей работы было изучение влияния термической обработки в различных атмосферах нанотрубок диоксида титана на характеристики спиновых центров в их структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НТ- TiO_2 формировали анодированием титановой фольги в потенциостатическом режиме при напряжении 60 В и температуре 20°C в течение 60 мин. Предварительно Ti -фольгу толщиной

50 мкм (99.7% металлической основы) обрабатывали в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, промывали в деионизированной воде (18.2 МОм) и сушили в токе аргона. В качестве противоелектрода использовали платиновое кольцо, в качестве раствора электролита для анодного окисления — 0.3 мас. % NH_4F в этиленгликоле с добавлением 2 мас. % деионизированной воды. Анодирование проводили в две стадии. Длительность первой стадии составляла 30 мин, затем сформированный слой удаляли с поверхности фольги катодной поляризацией в 5%-ном растворе H_2SO_4 . Далее фольгу промывали в деионизированной воде и сушили в потоке аргона. Длительность второй стадии составляла 60 мин. Полученные образцы очищали в этиловом спирте и сушили в токе аргона.

Одностадийную термическую обработку на воздухе образцов НТ- TiO_2 проводили в муфельной печи (Накал, Россия) при температуре 450°C в течение 60 мин. Образцы нагревали до заданной температуры со скоростью 5 град./мин. Далее такие нанотрубки будут обозначаться НТ- TiO_2 -1. Одностадийную термическую обработку в вакууме НТ- TiO_2 проводили в камере установки вакуумно-термического испарения УРМ-3279011 (Россия) при температуре 450°C в течение 60 мин (образцы НТ- TiO_2 -2). Давление остаточных газов составляло 3×10^{-5} мм рт. ст. Образцы нагревали до заданной температуры со скоростью 5°C/мин. Дополнительную термическую обработку на воздухе образцов НТ- TiO_2 -2 проводили при температурах 300°C (НТ- TiO_2 -3) и 450°C (НТ- TiO_2 -4) в течение 60 мин. Таким образом, НТ- TiO_2 -3 и НТ- TiO_2 -4 были получены в результате комбинированной термической обработки вакуум/воздух. Температуру обработок выбирали на основе предварительно выполненных исследований методами ДСК и ТГА.

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM и TEM соответственно). SEM-исследования были выполнены с использованием микроскопа Helios NanoLab 650 Dual Beam (FEI, Нидерланды), ускоряющее напряжение — 1 кВ. В методе TEM применяли микроскоп Titan Themis 200 (FEI, Нидерланды), оснащенный корректором сферической аберрации (Cs) объектива и камерой Ceta 16MTM. Исследования методом TEM проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ. Широкоугольный детектор темного поля Fischione Model 3000 использовали для получения изображений в режиме высокоугольного кольцевого темного поля (HAADF-STEM). Длина камеры в режиме сканирующей TEM (STEM) составляла 165 мм. Для микроспектрального анализа использовали детектор EDX Super-X. Анализ проводили на образцах

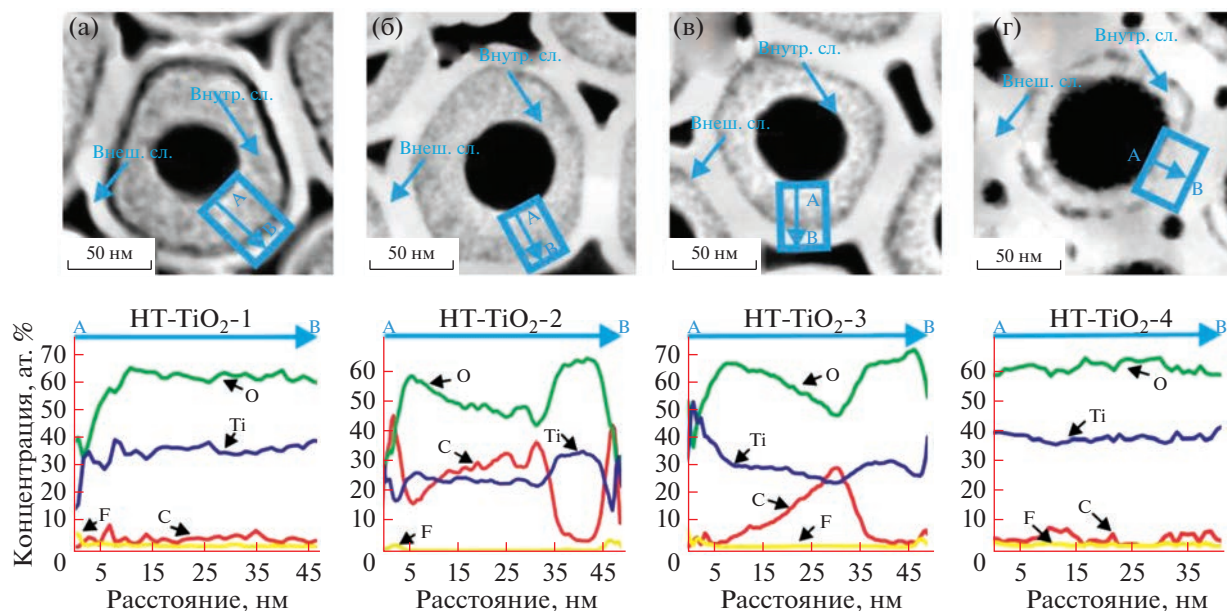


Рис. 1. Изображения HAADF-STEM и соответствующие распределения химических элементов EDX по поперечному сечению нанотрубок TiO_2 для образцов HT- TiO_2 -1 (а), HT- TiO_2 -2 (б), HT- TiO_2 -3 (в), HT- TiO_2 -4 (г).

толщиной ~ 20 нм методом Клиффа–Лоримера с коррекцией поглощения.

Для определения ширины запрещенной зоны полученных образцов использовали спектры диффузного отражения света с применением теории Кубелки–Мунка. Указанные спектры регистрировали с помощью спектрометра LS-55 Perkin Elmer (США) (спектральный диапазон от 250 до 900 нм).

Спиновые центры изучали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования проводили на спектрометре Bruker ELEXSYS-E500 (X-диапазон, чувствительность 10^{10} спин/Гс), оснащенном системой контроля температуры Bruker ER 4112HV. Концентрацию парамагнитных центров определяли, используя в качестве эталона монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным числом спиновых центров. Значения g -фактора оценивали по стандарту $\text{MgO}(\text{Mn}^{++})$. Освещение образцов осуществляли непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом ртутной лампы высокого давления Bruker Elexsys ER 202 UV (50 Вт). Световой фильтр YG-16 из желтого стекла использовали для получения видимого спектрального диапазона (от 450 до 900 нм). Интенсивность фотовозбуждения образцов составляла 40 мВт/см². Селектирование по длинам волн осуществлялось с помощью монохроматора МДР-204.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования морфологии и элементного состава всех исследуемых структур показаны на рис. 1.

Как видно из приведенных на данном рисунке изображений высокого разрешения нанотрубок оксида титана и EDX-профилей распределения элементного состава, для образцов HT- TiO_2 -1 наблюдается уменьшение толщины внутреннего слоя (IL) и его отделение от наружного слоя (OL) за счет окисления углеродистых остатков до газообразных форм (рис. 1а). В образце HT- TiO_2 -2 (рис. 1б) за счет отжига в неокислительной среде (вакуум) удалось сохранить высокое содержание ($\sim 30\%$) углерода во внутреннем слое нанотрубок и избежать отделения внутреннего слоя от внешнего. В то же время тонкие слои с высоким содержанием углерода были обнаружены также на внешних и внутренних стенках нанотрубок. После термообработки на воздухе при температуре 300°C образцов, предварительно отожженных в вакууме (образцы HT- TiO_2 -3), также не наблюдается разделения слоев нанотрубок (рис. 2в). При этом поверхностные слои с высокой концентрацией углерода исчезают за счет термообработки на воздухе. Существует также градиент концентрации углерода во внутреннем слое нанотрубки — с увеличением концентрации по направлению к границе внутреннего и внешнего слоев (рис. 2в). Если массивы нанотрубок, предварительно отожженные в вакууме, затем отжигать на воздухе при температуре 450°C (образцы HT- TiO_2 -4), то, как следует из EDX-анализа, концентрация углерода во

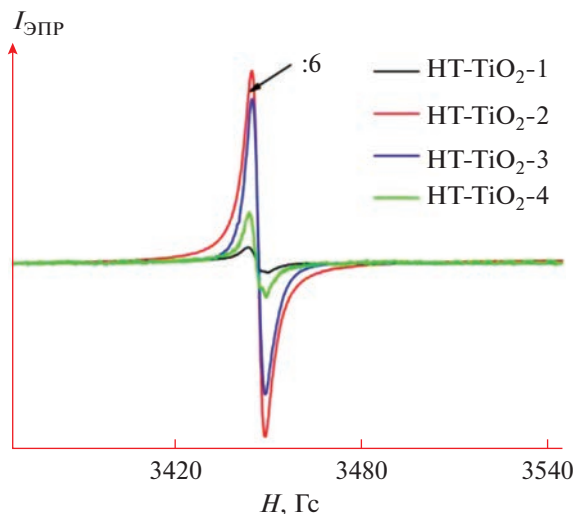


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов НТ- TiO_2 -1, НТ- TiO_2 -2, НТ- TiO_2 -3, НТ- TiO_2 -4.

всех слоях нанотрубок существенно уменьшается (рис. 2г). В табл. 1 представлены результаты EDX-анализа всех образцов. Исследована область 10 мкм.

Ширину запрещенной зоны исследуемых нанотрубок TiO_2 определяли из спектров диффузного отражения с помощью теории Кубелки–Мунка [24], в пределах погрешности она была одинаковой для всех образцов и составляла 3.20 ± 0.1 эВ.

Поскольку электронные и оптические свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются природой и свойствами дефектов, обратимся к анализу данных, полученных с помощью спектроскопии ЭПР. На рис. 2 представлены спектры ЭПР всех исследованных нанотрубок TiO_2 , нормированные на их массу. Как следует из данного рисунка, в спектрах ЭПР всех образцов доминирует интенсивная линия с шириной ~ 4 Гс и g -фактором, равным 2.0027 ± 0.0005 . Согласно литературным данным [25], такие сигналы обусловлены оборванными связями углерода. Наличие углерода в исследуемых образцах подтверждается нашими данными элементного анализа (рис. 1, табл. 1). Кроме того, по результатам рабо-

Таблица 1. Элементный состав образцов после различной термической обработки, ат. %

Образец	Ti	O	C
НТ- TiO_2 -1	37	60	3
НТ- TiO_2 -2	24	52	24
НТ- TiO_2 -3	28	60	12
НТ- TiO_2 -4	40	57	2

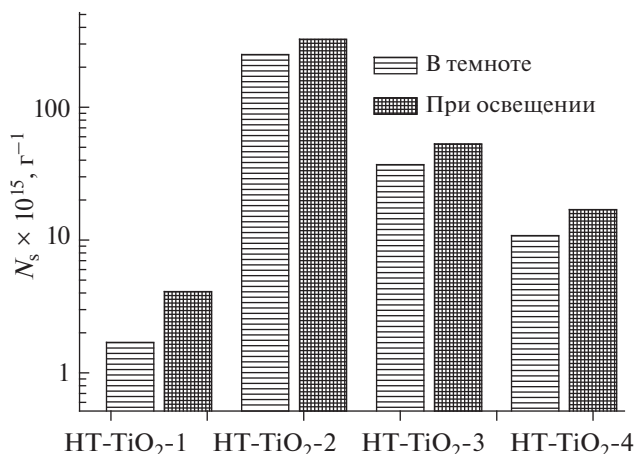


Рис. 3. Концентрация спиновых центров в структурах НТ- TiO_2 -1, НТ- TiO_2 -2, НТ- TiO_2 -3, НТ- TiO_2 -4 в темновых условиях и при освещении.

ты [19], во всех образцах (термообработанных на воздухе, в вакууме и с комбинированной термообработкой) методом времяпролетной масс-спектрометрии был зафиксирован углерод, связанный с диоксидом титана ($\text{Ti}-\text{C}$); по ионным фрагментам наиболее распространенным был TiC_2O^- . Количество TiC_2O^- резко увеличивается при переходе от образцов, термообработанных на воздухе, к образцам, отожженным в вакууме, и затем уменьшается для образцов с комбинированной термообработкой (вакуум/воздух) [19]. Указанная зависимость коррелирует с полученными в данной работе значениями концентрации дефектов. Учитывая также, что сигнал ЭПР от всех образцов является изотропным и имеет g -фактор, характерный для дефектов типа оборванных связей углерода, можно предположить, что данные дефекты обусловлены атомами углерода, внедрившимися в структуру диоксида титана и находящимися в приповерхностном разупорядоченном слое — $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{O}_z$.

Согласно [18], углеродные дефекты находятся во внутреннем слое нанотрубок, внешний слой содержит только спиновые центры типа кислородных вакансий, соседних с ионами Ti^{3+} . Их количество мало, поэтому в исследуемой серии образцов на фоне мощного сигнала ЭПР от оборванных связей углерода сигнал ЭПР от дефектов Ti^{3+} /вакансии кислорода не разрешается (рис. 2). Были рассчитаны концентрации спиновых центров (N_s) во всех исследуемых образцах. Результаты представлены на рис. 3.

Концентрация парамагнитных центров в нанотрубках диоксида титана находится в интервале $10^{15} - 3 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$ в зависимости от условий термической обработки (рис. 3). Наибольшая величина N_s наблюдается в НТ- TiO_2 -2, подвергнутых

термической обработке в вакууме, т.е. в неокислородной среде. Для образцов, термообработанных на воздухе, т.е. в кислородсодержащей среде, в том числе в процессе двухстадийной обработки, концентрация спиновых центров на порядок меньше (рис. 3). При освещении нанотрубок диоксида титана увеличивается концентрация дефектов (рис. 3).

Перейдем к сравнительному анализу результатов, полученных разными методами. По данным EDX для образцов НТ- TiO_2 -2, углерод присутствует как на поверхности нанотрубок, так и практически равномерно распределен во внутреннем слое нанотрубок (рис. 1б, EDX-профиль), в то время как для НТ- TiO_2 -3 углерод регистрируется преимущественно у границы внутреннего и внешнего слоев нанотрубок (рис. 1в, EDX-профиль). В случае образцов НТ- TiO_2 -4 углерод распределен во всех слоях нанотрубок с весьма низкой концентрацией (на уровне 3–4 ат. %, рис. 1г, EDX-профиль). По данным ЭПР-структуры, НТ- TiO_2 -2 имеет наибольшую концентрацию оборванных углеродных связей, что коррелирует с данными EDX относительно концентрации углерода (рис. 1–3, табл. 1). Максимальное значение концентрации дефектов для образцов НТ- TiO_2 -2 обусловлено их термической обработкой в среде с минимальным (остаточным) содержанием кислорода – в вакууме. Такая обработка приводит к эффективной генерации оборванных связей в полупроводниках. В случае отжига образцов в кислородсодержащей среде (НТ- TiO_2 -1 – отжиг только на воздухе, НТ- TiO_2 -3, НТ- TiO_2 -4 – отжиг на воздухе после термообработки в вакууме) наряду с генерацией оборванных связей происходит их так называемая “пассивация”, т.е. образование связей с кислородом. Поэтому в исследуемых образцах концентрация оборванных связей углерода минимальна в образцах, термообработанных только на воздухе, и имеет промежуточное значение для структур, подвергнутых двухстадийной термообработке (вакуум/воздух) (рис. 3).

Освещение нанотрубок диоксида титана приводит к росту концентрации дефектов. Данный эффект является полностью обратимым – после выключения освещения в течение нескольких минут величина N_s резко уменьшается и затем постепенно возвращается в исходное состояние. Следовательно, можно предположить, что в процессе освещения не происходит генерации новых дефектов, а имеет место перезарядка существующих. Действительно, если предположить, что наряду с парамагнитными центрами, дающими вклад в сигнал ЭПР, в образцах присутствуют непарамагнитные дефекты, имеющие два спаренных электрона (суммарный спин равен нулю), то в результате поглощения фотона электрон с таких дефектов переходит в зону проводимости, и де-

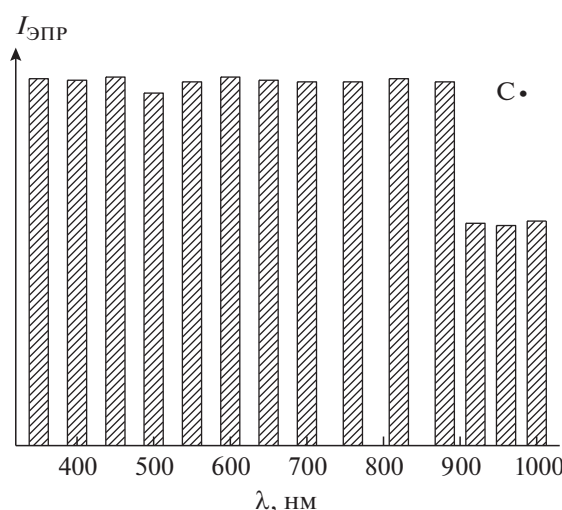


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от длины волны освещения для спиновых центров $S^\bullet$ в массивах НТ- TiO_2 -4.

фекты становятся парамагнитным, поскольку имеют неспаренный электрон. Таким образом, концентрация спиновых центров (оборванных связей углерода) увеличивается в процессе освещения. После выключения освещения имеет место обратный процесс – дефекты захватывают электроны из зоны проводимости и переходят опять в непарамагнитное состояние. Чтобы проверить данную гипотезу, мы изучили влияние освещения с фиксированной длиной волны λ (энергией кванта) на интенсивность сигнала ЭПР наших образцов. На рис. 4 в качестве примера показаны результаты данного исследования для образцов НТ- TiO_2 -4.

Как следует из рис. 4, при изменении длины волны падающего излучения происходит резкое увеличение интенсивности сигнала ЭПР, обусловленного центрами $S^\bullet$, при $\lambda = 880$ нм ($h\nu = 1.4$ эВ). Полученные данные подтверждают сделанное выше предположение о перезарядке дефектов: S^- – е (в зону проводимости) $\rightarrow S^\bullet$, что и приводит к росту величины $I_{\text{ЭПР}}$ от центров $S^\bullet$ и одновременно к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости, максимальное значение которой достигается в образцах, термообработанных в вакууме (рис. 5). Этот результат является абсолютно оригинальным и имеет принципиальное значение для разработки энергоэффективных фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне света, поскольку фотоиндуцированные электроны участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и определяют их эффективность.

Кроме того, используя результаты, полученные методом ЭПР и представленные на рис. 4, можно сделать вывод, что энергетический уро-

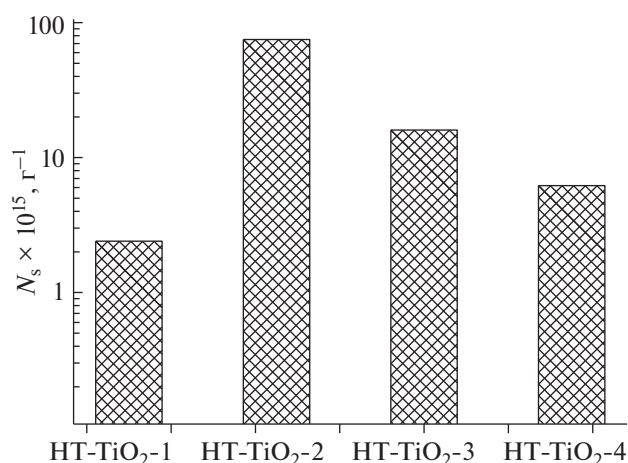


Рис. 5. Концентрация фотоиндуцированных электронов в зоне проводимости образцов HT-TiO₂-1, HT-TiO₂-2, HT-TiO₂-3, HT-TiO₂-4.

вень дефектов (оборванных связей углерода) расположен ниже дна зоны проводимости на 0.4 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы массивы нанотрубок диоксида титана и изучены их структурные свойства, химический состав и характеристики спиновых центров. Установлено, что все образцы имеют в своем составе углерод, но его концентрация и распределение по сечению нанотрубок варьируются в зависимости от типа термообработки. Углерод присутствует во внутреннем слое нанотрубок, его максимальное количество обнаружено как в образцах, отожженных в вакууме, так и в структурах, подвергнутых двухстадийной термической обработке (вакуум 450°C/воздух 300°C). Обнаружено, что основным типом дефектов в исследуемых образцах являются оборванные связи углерода. Выявлена корреляция между концентрацией дефектов и концентрацией углерода в полученных нанотрубках TiO₂. Обнаружено, что под действием освещения происходит рост концентрации спиновых центров. Данный эффект полностью обратим, объясняется перезарядкой дефектов и сопровождается увеличением концентрации электронов в зоне проводимости, наибольшая концентрация которых наблюдается в образцах, термообработанных в вакууме.

Оригинальность и новизна работы определяются возможностью контроля дефектных состояний и управления концентрацией фотоиндуцированных электронов путем варьирования условий термической обработки. Это позволяет определить параметры формирования образцов с максимальной и минимальной концентрацией дефектов. Полученные нанотрубки TiO₂ перспек-

тивны для разработки на их основе новых фотокаталитических устройств с заданной концентрацией фотоиндуцированных электронов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Формирование, а также исследование морфологии и состава образцов массивов нанотрубок диоксида титана выполнены при финансовой поддержке государственного задания на 2020–2022 гг. (соглашение FSMR-2020-0018). Определение ширины запрещенной зоны полученных образцов и исследование их методом ЭПР, а также сравнительный анализ всех полученных результатов выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00494), <https://rscf.ru/project/21-19-00494/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dongmei He, Liyong Du, Keyan Wang et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1986. <https://doi.org/10.1134/S0036023621130040>
2. Sadovnikov A.A., Nechaev E.G., Bel'tyukov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 460. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040197>
3. Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1229. <https://doi.org/10.1134/S1070363220070099>
4. Jenny Schneider, Masaya Matsuoka, Masato Takeuchi et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
5. Jingxiang Low, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
6. Martin Motola, Hanna Sopha, Miloš Krbal et al. // Electrochem. Commun. 2018. V. 97. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.015>
7. Кривобок В.С. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 8. С. 501. <https://doi.org/10.31857/S1234567820200033>
8. Zubair M., Kim H., Razzaq A. et al. // J. CO₂ Utiliz. 2018. V. 26. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.004>
9. Jaafar H., Ahmad Z.A., Ain M.F. et al. // Optik. 2017. V. 144. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.097>
10. Zhao W., Liu S., Zhang S. et al. // Catal. Today. 2019. V. 337. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.024>
11. Tang T., Yin Z., Chen J. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 417. P. 128058. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128058>
12. Константинова Е.А., Миннеханов А.А., Кытина Е.В., Трусов Г.В. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 8.

- C. 562.
<https://doi.org/10.1134/S00213640202000060>
13. Wei Y., Huang Y., Fang Y. *et al.* // Mater. Res. Bull. 2019. V. 119. P. 110571.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110571>
14. Xiao Y., Sun X., Li L. *et al.* // Chin. J. Catal. 2019. V. 40. № 5. P. 765.
[https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(19\)63286-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(19)63286-9)
15. So S., Riboni F., Hwang I. *et al.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 231. P. 721.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.094>
16. Motola M., Čaplovičová M., Krbal M. *et al.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 331. P. 135374.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135374>
17. Kar P., Zeng S., Zhang Y. *et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2019. V. 243. P. 522.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.002>
18. Savchuk T., Gavrilin I., Konstantinova E. *et al.* // Nanotechnology. 2021. V. 33. P. 055706.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac317e>
19. Gavrilin I., Dronov A., Volkov R. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 516. P. 146120.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146120>
20. Hu L., Huo K., Chen R. *et al.* // Anal. Chem. 2021. V. 83. P. 8138.
<https://doi.org/10.1021/ac201639m>
21. Zhi-Da Gao, Xu Zhu, Ya-Hang Li *et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 7614.
<https://doi.org/10.1039/c5cc00728c>
22. Yan-Yan Song, Ya-Hang Li, Jing Guo *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 23754.
<https://doi.org/10.1039/c5ta05691h>
23. Zhao H., Pan F., Li Y. *et al.* // J. Materiomics. 2017. V. 3. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.12.001>
24. Wedland W., Hecht H. Reflectance Spectroscopy. N.Y.: Interscience, 1966.
25. Minnekhanov A.A., Deygen D.M., Konstantinova E.A. *et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 333.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-333>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72.05:546.06

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--SiO}_2$

© 2023 г. А. Ф. Гусева^а, Н. Н. Пестерева^{а, *}

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

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Твердофазным методом получены композиты $(1 - x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{SiO}_2$ с мольной долей оксида кремния $x \leq 0.5$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии в совокупности с дифференциальной сканирующей калориметрией. Методом сканирующей электронной микроскопии в совокупности с энергодисперсионным анализом исследована морфология композитов. Электропроводность композитов, измеренная методом электрохимического импеданса, исследована в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе и содержания дисперсной добавки — оксида кремния. Изучены температурные зависимости суммы ионных чисел переноса композитов методом ЭДС, установлен ионный характер проводимости композитов. Обнаружен композитный эффект проводимости в исследуемой системе: добавление 30 мол. % нанодисперсного оксида кремния к вольфрамату неодима приводит к росту ионной проводимости более чем на два порядка.

Ключевые слова: гетерогенное допирование, вольфрамат неодима, нанодисперсный оксид кремния, композитный эффект проводимости, композитные твердые электролиты

DOI: 10.31857/S0044457X2260164X, **EDN:** JDTXFT

ВВЕДЕНИЕ

Вольфраматы редкоземельных металлов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) со структурой дефектного шеелита широко используются в технике как компоненты лазерных материалов и катализаторов [1–6]. Недавние исследования показали, что у этих веществ может быть еще одно интересное применение, связанное с их электрическими свойствами. В работе [7] установлено, что основными носителями заряда в этих веществах являются ионы кислорода. Однако ионная проводимость вольфраматов РЗЭ слишком низкая для практического применения. Эффективным методом увеличения ионной проводимости является гетерогенное допирование веществ высокодисперсными инертными добавками, такими как SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и т.д. [9, 10]. Композитный эффект (резкий скачок ионной проводимости гетерогенной системы при небольшом содержании гетерогенной добавки) дает возможность расширить выбор твердых электролитов с различными функциональными свойствами и решить проблему улучшения их эксплуатационных характеристик, что является актуальной задачей.

Причины высокой ионной проводимости композитов, требования, предъявляемые к составляющим композита — веществам матрицы и дисперс-

ной добавки, к настоящему времени хорошо исследованы и подробно описаны в литературе [8–11], особенно для ионных солей. Что касается вольфраматных систем, то наиболее подробно исследованы композиты на основе вольфраматов щелочноземельных металлов с дисперсной добавкой WO_3 . В работах А.Я. Неймана с соавт. показано, что добавление всего 1–2 об. % WO_3 к MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) приводит к росту кислородно-ионной проводимости на 1.5 порядка. Полученные данные были объяснены в рамках модели, представляющей композит как матричную распределенную систему, в которой роль связной матрицы выполняет поверхностная фаза MW-s с высокой концентрацией вакансий кислорода и, как следствие, высокой подвижностью ионов кислорода [12, 13]. Аналогичный эффект был обнаружен для системы $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$. Дисперсная добавка — оксид вольфрама — обладает низкой поверхностной энергией, вследствие чего легко распространяется по поверхности зерен матрицы (вольфрамата металла), образуя пленку высокопроводящей микрофазы, ответственной за высокую ионную проводимость композитов [14].

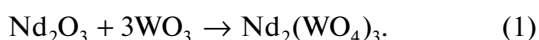
Влияние инертной дисперсной добавки с высокой поверхностной энергией (Al_2O_3 , SiO_2), не склонной к твердофазному растеканию, на ион-

ную проводимость “вольфраматных” композитов менее изучено. Имеются работы по исследованию композитного эффекта в системах $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ [15–17], $\text{CaWO}_4\text{—SiO}_2$ [18] и $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{—SiO}_2$ [19]. Во всех работах отмечен рост ионной проводимости на 0.5–1 порядок при гетерогенном допировании вольфраматов наноксидами кремния или алюминия. Концентрационная зависимость проводимости имеет куполообразный вид, характерный для композитов ионный проводник–диэлектрик, и трактуется в рамках перколяционной теории [8].

Для расширения круга объектов и углубления знаний о процессах на межфазной границе матрица/дисперсоид в настоящей работе предпринята попытка синтезировать композиты на основе вольфрамата неодима $(1 - x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{—}x\text{SiO}_2$ с мольной долей нанодисперсного оксида кремния $x \leq 0.5$ и исследовать их термодинамическую стабильность, морфологию и электротранспортные свойства. Выбор данной системы обусловлен следующими соображениями. Вольфраматы лантана и неодима изоструктурны, и поскольку в исследованной ранее системе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{—SiO}_2$ обнаружен композитный эффект проводимости [19], его можно ожидать и в системе $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{—SiO}_2$. Кроме того, электропроводность $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ выше, чем $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, что позволяет надеяться на большую ионную проводимость композитов на основе вольфрамата неодима.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольфрамат неодима $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ синтезировали твердофазным методом из Nd_2O_3 и WO_3 квалификации “ос. ч.”. Синтез проводили на воздухе по уравнению:



Смесь реагентов, взятых в стехиометрических количествах, нагревали на воздухе с постепенным повышением температуры от 700 до 1050°C в четыре приема с промежуточными перетираниями в среде этанола. Время отжига на каждом этапе варьировалось от 25 (при 700 и 800°C) до 85 ч (при 900 и 1050°C).

Композиты $(1 - x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{—}x\text{SiO}_2$, где x — мольная доля SiO_2 , получали механическим смешением порошков вольфрамата неодима и кремнезема. В качестве дисперсной добавки использовали коллоидный диоксид кремния высокой чистоты (Aerosil-300, фирма Degussa) с содержанием SiO_2 99.9%. По данным производителя [20], удельная поверхность нанодисперсного порошка составляет 300 м²/г, а средний размер частиц — 7 нм. Тщательно перетертые в среде этилового спирта смеси порошков $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и SiO_2 прессовали в дисковые таблетки диаметром 10 мм и тол-

щиной 2 мм под давлением 64 МПа и спекали в течение 24 ч при 1000°C. Относительная плотность брикетов композитов, рассчитанная по их размерам и массе, варьировалась в пределах 88–97% в зависимости от содержания SiO_2 . Для проведения электрических измерений на поверхности таблеток наносили пористые Pt-электроды, которые припекали при 1000°C в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ вольфрамата неодима и композитов на его основе выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ–ЭДА) сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ ИЕНиМ УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратнорассеянных (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE).

Синхронные термические анализы (ТГ и ДСК) проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Эквимолярную смесь порошков $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и SiO_2 нагревали до 1000°C.

Электропроводность вольфрамата неодима и композитов $(1 - x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{—}x\text{SiO}_2$ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 500–900°C. Снятие температурной зависимости электропроводности осуществляли в режиме охлаждения со скоростью 1 град/мин. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Для определения суммы ионных чисел переноса композитов использовали метод ЭДС, основанный на использовании концентрационных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывали кислородом ($P_{\text{O}_2}^{\text{II}} = 1$ атм.), а другой — воздухом ($P_{\text{O}_2}^{\text{I}} = 0.21$ атм.) с помощью микрокомпрессора. Скорость подачи газов к электродам была постоянной. Изоляции газовых пространств электродов добивались тщательной шлифовкой таблеток и прижатием образца к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса

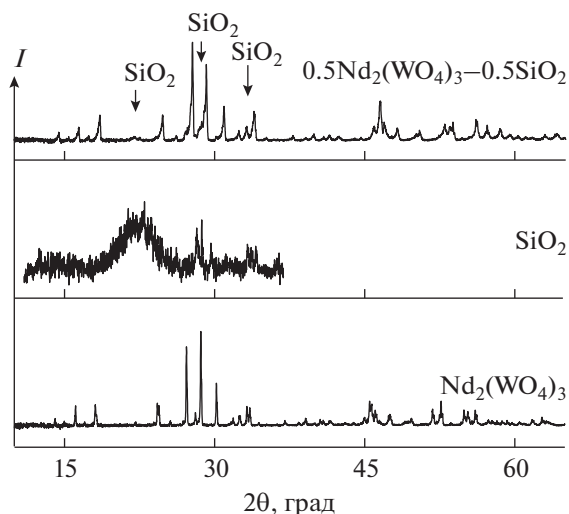


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, SiO_2 и композита $0.5\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$.

вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E = \frac{RT}{4F} \sum t_{\text{ион}} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'}, \quad (2)$$

где R — молярная газовая постоянная; T — температура, К; F — постоянная Фарадея; $\sum t_{\text{ион}}$ — сумма ионных чисел переноса; P_{O_2}'' — парциальное давление кислорода, равное 1 атм.; P_{O_2}' — парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА. По данным рентгенофазового анализа, получен однофазный вольфрамат неодима и двухфазные композиты $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$, содержащие только исходные компоненты — $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и SiO_2 (рис. 1), т.е. химического взаимодействия веществ, входящих в состав композита, не происходит.

Рентгенограмма SiO_2 представлена размытым максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$, который является характерным для аморфного SiO_2 (JCPDS № 29-0085), а также рефлексами кварца: $2\theta = 28.7^\circ$, 33.3° (JCPDS № 83-540). На рентгенограмме композита $0.5\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$ присутствуют все рефлексы вольфрамата неодима, а также размытый пик аморфного SiO_2 при 22° , остальные рефлексы SiO_2 ($2\theta = 28.7^\circ$, 33.3°) совпадают с рефлексами вольфрамата неодима: $2\theta = 27.7^\circ$, 29° , 33.12° (PDF-2 № 00-019-0829) (на рис. 1 показаны стрелками). Рефлексы посторонних фаз на рентгенограмме композита не обнаружены, что ука-

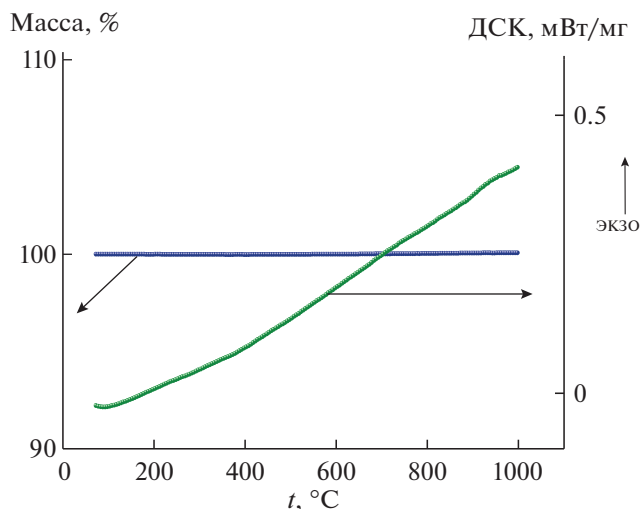


Рис. 2. Данные ТГ-ДСК смеси $0.5\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$.

зывает на отсутствие взаимодействия между компонентами композита.

ТГА и ДСК. Результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии эквимольной смеси $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и SiO_2 представлены на рис. 2, из которого видно, что во всем исследованном температурном интервале ($70-1000^\circ\text{C}$) масса смеси вольфрамата неодима и оксида кремния не изменяется и тепловые эффекты не наблюдаются. Эти данные свидетельствуют о термодинамической стабильности композитов: при температуре до 1000°C химического взаимодействия между компонентами композита не происходит.

Таким образом, двумя независимыми методами (ТГ-ДСК и РФА) установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$.

СЭМ и ЭДА. Морфология композитов и их элементный состав исследованы методом СЭМ-ЭДА. СЭМ-изображения сколов брикетов композитов различного состава и результаты ЭДА представлены на рис. 3.

На СЭМ-изображениях сколов брикетов композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ видны крупные зерна вольфрамата неодима размером $5-20$ мкм и мелкие зерна SiO_2 (или, возможно, конгломераты зерен) размером $\sim 0.1-1$ мкм. При небольшом содержании кремнезема (10 мол. %) на СЭМ-изображениях видны отдельные зерна SiO_2 или их цепи, которые они образуют вокруг зерен $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис. 3а); при большем содержании кремнезема (30 мол. %) крупные зерна $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ равномерно окружены мелкими зернами SiO_2 (рис. 3б).

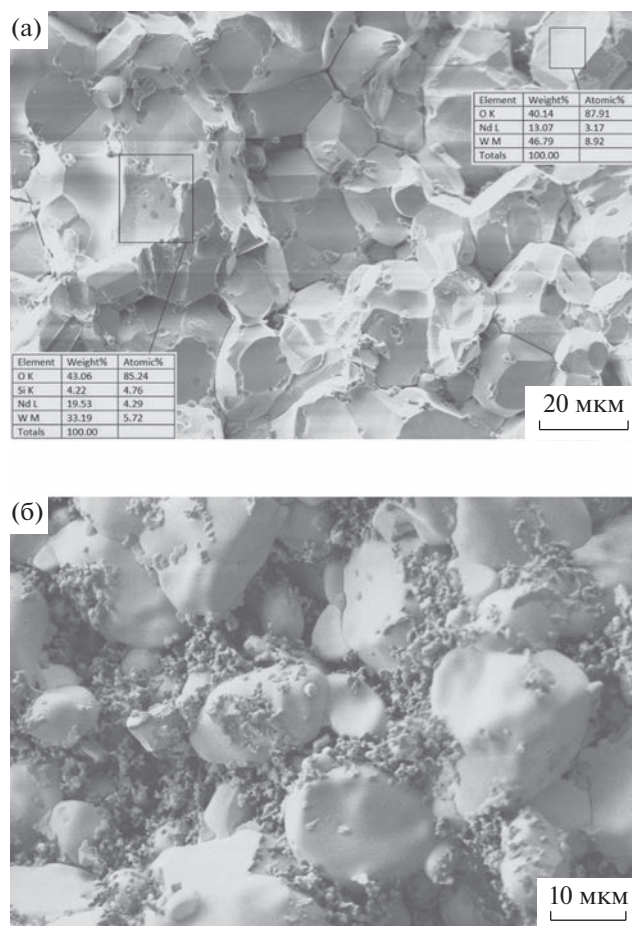


Рис. 3. СЭМ-изображение и результаты ЭДА сколов брикетов композитов: а — $0.90\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.10\text{SiO}_2$, б — $0.70\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.30\text{SiO}_2$.

Энергодисперсионный анализ (рис. 3а) показал наличие Nd, W и O и отсутствие Si на поверхности крупных зерен, что позволяет идентифицировать их как вольфрамат неодима. Спектр ЭДА мелких зерен, напротив, показывает наличие всех элементов, что с учетом рассеяния пучка позволяет их идентифицировать как SiO_2 .

На СЭМ-изображениях сколов брикетов композитов замечено, что мелкие зерна SiO_2 втягиваются (проваливаются) в крупные зерна $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$. Зерна вольфрамата неодима “обволакивают” мелкие зерна кремнезема, втягивая их в себя. Аналогичный эффект (поглощение крупными зернами вольфраматов мелких зерен дисперсной добавки) наблюдался нами ранее в системах $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [15], $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ [18] и $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$ [19].

Исследование электропроводности композитов в зависимости от температуры, содержания оксида кремния и парциального давления кислорода в газовой фазе

Политермы проводимости $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ представлены на рис. 4. Эффективная энергия активации проводимости композитов составляет 0.9–1.1 эВ во всем исследованном температурном интервале. Близость энергии активации проводимости к 1 эВ косвенно свидетельствует о кислородно-ионном характере проводимости [21].

Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ представлена на рис. 5. Она имеет вид кривой с максимумом. Такой “кулолообразный” вид концентрационной зависимости проводимости, характерный для систем

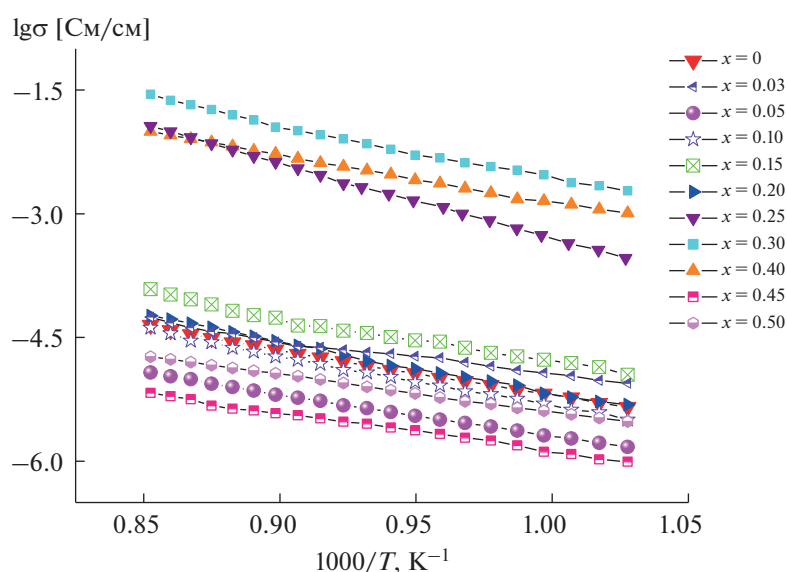


Рис. 4. Зависимость электропроводности композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ от обратной температуры.

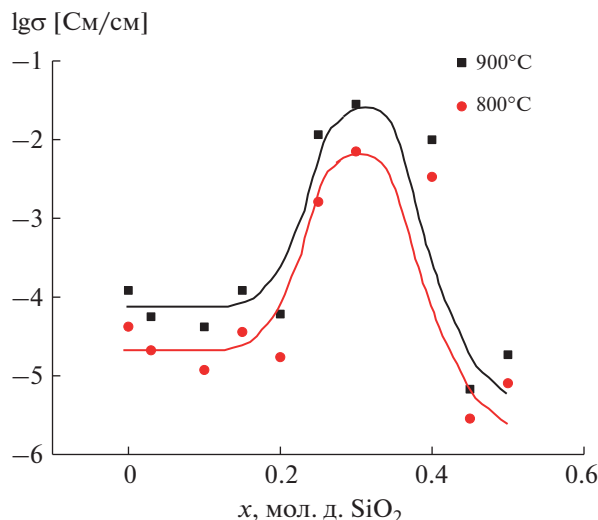


Рис. 5. Зависимость электропроводности композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ от мольной доли SiO_2 при разных температурах.

ионная соль—диэлектрик, подробно описан в литературе [8] и объясняется в рамках перколяционной модели. Однако полученная в настоящей работе зависимость имеет некоторые особенности. Так, добавление до 20 мол. % кремнезема к вольфрамату неодима не приводит к существенному изменению электропроводности. С учетом разброса, характерного для гетерогенных систем, значения электропроводности композитов, содержащих до 20 мол. % SiO_2 , близки. Резкий рост проводимости происходит при добавлении к вольфрамату неодима >20 мол. % SiO_2 . Максимум проводимости наблюдается для состава $0.7\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.3\text{SiO}_2$. Электропроводность композита, содержащего 30 мол. % кремнезема, более чем на два порядка выше электропроводности $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$.

Для установления природы проводимости композитов была исследована зависимость электропроводности композитов от парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 6).

Как видно из рис. 6, проводимость вольфрамата неодима и композита на его основе не зависит от P_{O_2} , что указывает на ее ионный характер.

Исследование суммы ионных чисел переноса методом ЭДС

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов в работе методом ЭДС были измерены ионные числа переноса композитов. Температурные зависимости $\Sigma t_{\text{ион}}$ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и композита $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$ представлены на табл. 7.

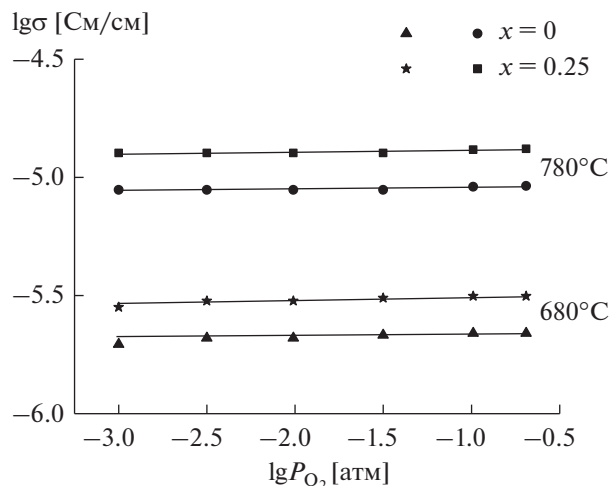


Рис. 6. Зависимость электропроводности $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и композита $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$ от парциального давления кислорода в газовой фазе при разных температурах.

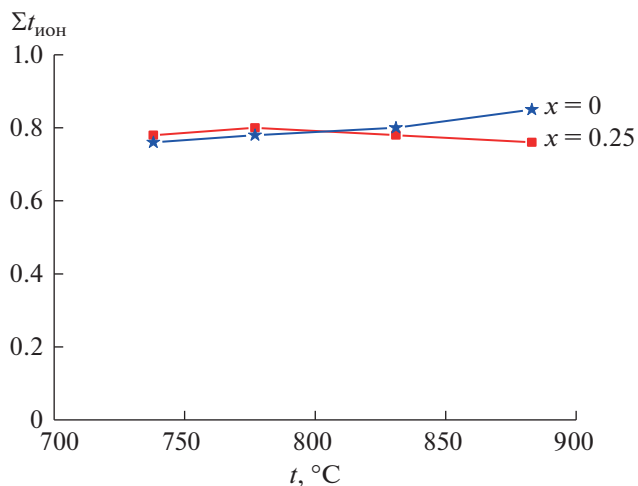


Рис. 7. Температурная зависимость суммы ионных чисел переноса $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и композита $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$.

Сумма ионных чисел переноса вольфрамата неодима и композита $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$ составляет 0.75–0.85. С учетом того, что $\Sigma t_{\text{ион}}$, измеренная методом ЭДС, всегда имеет заниженное значение для керамики (поскольку из-за открытой пористости брикетов кислород диффундирует через образец), можно полагать, что в композите, как и в вольфрамате неодима, доминирует ионный перенос.

Таким образом, двумя независимыми методами (исследование зависимости электропроводности от давления кислорода в газовой фазе и измерение чисел переноса методом ЭДС) установлен преимущественно ионный характер проводимости.

сти композитов на основе вольфрамата неодима. Поскольку матрица композитов $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, как и другие вольфраматы РЗЭ со структурой дефектного шеелита, является кислородно-ионным проводником [7], а SiO_2 — диэлектриком, можно предположить, что и в композитах $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ носителями заряда также являются ионы кислорода.

В литературе описано множество проявлений композитного эффекта: рост ионной проводимости [8–19, 22], улучшение спекания и увеличение механической прочности [8, 23, 24], возрастание сорбционных свойств [25], улучшение электрохимических характеристик катодных материалов [26, 27], рост газочувствительности полупроводниковых датчиков [28]. Существует множество теорий, объясняющих неаддитивное изменение различных физико-химических свойств композитов по сравнению с компонентами, но все они так или иначе связаны со свойствами межфазных границ матрица–дисперсоид. Так, рост ионной проводимости при гетерогенном допировании ионопроводящей матрицы инертной высокодисперсной добавкой связывают с вкладом межфазных границ в суммарную проводимость композита [8–11]. Называют следующие процессы на межфазных границах, приводящие к высокой ионной композитной проводимости: увеличение концентрации и подвижности дефектов на межфазной границе, образованной компонентами композита [8, 29], аморфизация матрицы вблизи межфазной границы [30–33], образование неавтономной поверхностной микрофазы [12, 13, 34].

Таким образом, рост электропроводности композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ с увеличением содержания кремнезема связан с высокой ионной проводимостью межфазной границы $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$, образующейся в месте контакта матрицы и дисперсной добавки. Сегрегация мелких зерен SiO_2 в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата неодима, обнаруженная в данной работе методом СЭМ-ЭДА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$. Причиной втягивания зерен оксида кремния в зерна вольфрамата неодима, по-видимому, является разница поверхностной энергии данных веществ. Кремнезем — тугоплавкое вещество с высокой поверхностной энергией ($\gamma = 68 \text{ Дж/м}^2$ [35]), поэтому для уменьшения энергии системы выгодно покрытие его поверхности другим веществом с более низкой поверхностной энергией. Мелкие частицы кремнезема проникают через поверхность зерен вольфрамата неодима, “обволакиваются” им, образуя специфический поверхностный слой, состоящий из мелких зерен SiO_2 , покрытых $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$. При последовательном увеличении содержания оксида кремния в ком-

позитах в пределах до 20 мол. % идет постепенное его накопление в приповерхностных областях зерен $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, на СЭМ-изображениях (рис. 3а) видны отдельные изолированные зерна или их цепи, сплошная пленка межфазных границ еще не образуется, поэтому проводимость композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ с $x < 0.2$ меняется слабо. По-видимому, 20 мол. % — минимальное содержание оксида кремния в композите, необходимое для образования сплошной пленки высокопроводящих межфазных границ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$. Об этом свидетельствует резкий рост проводимости композитов начиная с 20 мол. % SiO_2 , а также данные СЭМ, согласно которым в композитах, содержащих >20% кремнезема, зерна $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ полностью окружены зернами SiO_2 .

Проходя через максимум, соответствующий 30 мол. % SiO_2 , электропроводность начинает снижаться из-за разрыва сплошности межфазной границы частицами диэлектрика SiO_2 .

Таким образом, в системе $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$ имеет место композитный эффект проводимости; гетерогенное допирование вольфрамата неодима высокодисперсным кремнеземом позволило получить твердый электролит с высокой кислородной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$. Методами РФА и ТГ-ДСК установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов. Измерение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС и исследование зависимости электропроводности композитов от давления кислорода в газовой фазе показало, что они обладают преимущественно ионной проводимостью.

Концентрационные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ имеют вид кривой с максимумом. Введение 30 мол. % дисперсной добавки приводит к увеличению проводимости в системе $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$ более чем на два порядка. Таким образом, в исследуемой системе имеет место композитный эффект проводимости. Рост ионной проводимости при гетерогенном допировании вольфрамата неодима высокодисперсным кремнеземом обусловлен образованием связно-дисперсной системы проводящих межфазных границ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$ в результате сегрегации мелких зерен SiO_2 в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата неодима.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта FEUZ-2023-0016) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boulon G., Metrat G., Muhlstein N. et al. // Conference on New Laser Technologies and Applications. 2003. <https://doi.org/10.1117/12.513519>
2. Zhou Y., Yan B. // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 28. P. 5694. <https://doi.org/10.1039/c3ce40495a>
3. Kaczmarek A.M., Van Deun R. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 23. P. 8835. <https://doi.org/10.1039/c3cs60166h>
4. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 16. P. 4057. <https://doi.org/10.1039/c4tc02963a>
5. Liu J., Kaczmarek A.M., Van Deun R. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 7225. <https://doi.org/10.1039/c7cs00893g>
6. Ke J., Adnan Younis M., Kong Y. et al. // Nano-Micro Letters. 2018. V. 10. № 4. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0222-4>
7. Pestereva N., Guseva A., Vyatkin I., Lopatin D. // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.009>
8. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
9. Knauth P. // J. Electroceram. 2000. V. 5. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1023/a:1009906101421>
10. Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 11. P. 1013.
11. Mateyshina Y., Slobodyuk A., Kavun V., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.026>
12. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 680.
13. Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю., Нейман А.Я. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 1379.
14. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Востротина Е.Л. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 5. С. 475. <https://doi.org/10.31857/S0424857020050035>
15. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Востротина Е.Л. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 721.
16. Köhler J., Kobayashi Y., Imanaka N., Adachi G. // Solid State Ionics. 1998. V. 113–115. P. 553. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00321-](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00321-)
17. Köhler J., Imanaka N., Adachi G. // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 315–317. P. 537. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.315-317.537>
18. Guseva A.F., Pestereva N.N., Otcheskikh D.D., Kuznetsov D.V. // Solid State Ionics. 2021. V. 364. P. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>
19. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Пырлик Е.В., Корона Д.В. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 633.
20. Technical Bulletin Fine Particles № 11/ Basic Characteristics of Aerosil Fumed Silica. 4th ed. Essen: Evonik, 2003.
21. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
22. Veer D., Kumar P., Singh D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 2059. <https://doi.org/10.1134/S003602362114014X>
23. Titov D.D., Shcherbakova G.I., Gumennikova E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1141. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080295>
24. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Antonova O.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1223. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080192>
25. Tkachenko I.A., Panasenko A.E., Odnokov M.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1142. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080173>
26. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 829. <https://doi.org/10.1134/S003602361907012X>
27. Kaimieva O.S., Kruzhkov D.A., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 158. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020104>
28. Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 717. <https://doi.org/10.1134/S003602361906007X>
29. Uvarov N.F., Ulikhin A.S., Mateishina Yu.G. // Chemistry for Sustainable Development 20. 2012. P. 69.
30. Mateyshina Y., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2018. V. 324 P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.017>
31. Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Rabadanov K.S. et al. // Solid State Ionics. 2022. V. 378. 115889. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115889>
32. Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Kovalenko K.A., Fedin V.P. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 332. 111710. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111710>
33. Улихин А.С., Уваров Н.Ф. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 10. С. 608.
34. Neiman A.Ya., Uvarov N.F., Pestereva N.N. // Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3361. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.006>
35. Wong P.L., Li X.M., Guo F. // Tribology Int. 2013. V. 61. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.12.009>