

Том 68, Номер 5

ISSN 0044-457X

Май 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 5, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

- Новый подход к получению LuFeMgO_4
*М. Н. Смирнова, О. Н. Кондратьева,
Г. Е. Никифорова, А. В. Хорошилов* 581
- Гидротермальный синтез сульфида серебра
С. И. Садовников 589
- Исследование микроструктуры сплава $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$
В. П. Саньгин, О. Н. Пашкова 597
- $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$: Yb^{3+} , Er^{3+} : люминесцентные свойства и перспективы
использования для бесконтактной термометрии
О. А. Липина, Т. С. Спиридонова, Я. В. Бакланова, Е. Г. Хайкина 603
- Синтез смешанных оксидных систем на основе магния
и алюминия методами низкого и высокого насыщения
*В. В. Фадеев, А. П. Тронов, А. В. Толчев, Д. М. Галимов,
В. Е. Живулин, Р. С. Морозов, В. В. Авдин* 613

Теоретическая неорганическая химия

- Прогнозирование температуры плавления двойных галогенидов
*Н. Н. Киселёва, В. А. Дударев, А. В. Столяренко,
А. А. Докукин, О. В. Сенько, Ю. О. Кузнецова* 623

Физические методы исследования

- Оценка величин стандартной теплоемкости кристаллических боратов щелочных металлов
*А. А. Тупицын, С. В. Ясько, В. А. Бычинский,
С. В. Фомичев, Э. Б. Ширибазарова, О. Н. Королева* 630
- Термодинамические характеристики пивалатов щелочных металлов
(CH_3)₃CCOOM (M = Li, Na, K, Rb, Cs)
И. П. Малкерова, Е. В. Белова, Д. Б. Каюмова, А. С. Алиханян 638

Физико-химический анализ неорганических систем

- Термодинамическое моделирование процесса синтеза пленок оксидов
ванадия и его экспериментальная реализация
В. А. Шестаков, В. А. Селезнев, С. В. Мутилин, В. Н. Кичай, Л. В. Яковкина 651

Физикохимия растворов

- Экстракция актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов смесями
N-(дифенилфосфорил)-N'-пропилмочевин с ω -азотсодержащими радикалами
и динонилнафталинсульфокислоты
А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Т. В. Баулина, Е. И. Горюнов, В. К. Брель 658
- Экстракция РЗЭ(III) смесями 2,4,6-трис(диарилфосфорил)-1,3,5-триазинов
и пикролоновой кислоты
*А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, О. И. Артюшин,
Е. В. Смирнова, Г. В. Бодрин, В. К. Брель* 664

Неорганические материалы и наноматериалы

Синтез нанокластеров и наночастиц серебра в среде сверхразветвленного
полиэфирополиамиона, морфология и агрегационные свойства
металлополимерного нанокомпозита

В. А. Прытков, А. А. Ханнанов, В. Г. Евтюгин, А. Р. Гатаулина, М. П. Кутырева 672

Разработка метода химического полирования нержавеющей стали марки 08Х18Н10
с помощью наноструктурированной среды

П. Е. Тюлягин, Е. С. Мишина, А. С. Полякова, Н. М. Мурашова, А. Г. Мурадова 682

История науки

XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу

А. И. Рудской, Н. Т. Кузнецов, В. К. Иванов, А. А. Попович, В. П. Данилов 694

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+536.462

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ LuFeMgO_4

© 2023 г. М. Н. Смирнова^а, *, О. Н. Кондратьева^а, Г. Е. Никифорова^а, А. В. Хорошилов^а

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

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

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Предложен новый способ получения LuFeMgO_4 , основанный на реакции горения гелеобразного прекурсора, приготовленного из нитратов металлов и органического топлива. Исследована возможность получения этого оксида из стехиометрических композиций нитратов металлов с поливиниловым спиртом (ПВС) и глицином. Для рассматриваемых систем выполнена оценка адиабатических температур горения $T_{\text{ад}}$. Продукты горения ПВС- и глицин-нитратных композиций до и после их термической обработки изучены с помощью РФА и ИК-спектроскопии. Установлено, что продукты реакции горения ПВС-нитратной композиции представляют собой рентгеноаморфный порошок, а глицин-нитратной – смесь нанокристаллических оксидов, содержащую 52.5 мас. % LuFeMgO_4 . По данным РФА и РЭМ, четырехчасовой отжиг этой смеси при 1300°C приводит к получению однофазного порошка LuFeMgO_4 со слоистой микроструктурой и размером зерна около 1–2 мкм.

Ключевые слова: LuFeMgO_4 , метод сжигания геля, поливиниловый спирт, глицин, адиабатическая температура горения

DOI: 10.31857/S0044457X22602383, **EDN:** SODSES

ВВЕДЕНИЕ

Исследование новых сложных оксидов редкоземельных металлов и железа, обладающих потенциально высокими магнитными и электрофизическими характеристиками, и поиск простых экономических способов их получения являются неотъемлемой частью развития научно-технологического прогресса в области магнетoeлектроники и оптики. Среди таких соединений можно выделить ряд оксидов $\text{R}(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu ; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ и Zn), впервые синтезированных в 80-х гг. прошлого века [1]. Результаты нейтроно- и рентгенографических экспериментов [1, 2] показали, что при комнатной температуре эти соединения кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}m$) и имеют слоистую структуру, в которой двойные плоские гексагональные слои, образованные равным количеством статистически распределенных катионов M^{2+} и Fe^{3+} , чередуются со слоями октаэдров RO_6 (рис. 1). Авторами работ [3, 4] отмечено, что при низких температурах геометрические особенности этой структуры способствуют возникновению состояний, подобных состоянию спинового стекла.

Согласно литературным данным, в подавляющем числе работ для получения сложных оксидов

$\text{R}(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ использовали метод твердофазного взаимодействия [1, 5, 6] и зонной плавки [3, 4, 7–9]. При исследовании фазовых равновесий в системах $\text{R}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--MO}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu ; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ и Zn), авторы [1] показали, что для получения однофазных порошков $\text{R}(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ требуется длительный (до 120 ч) высокотемпературный отжиг (до 1500°C) смеси исходных простых оксидов. При более низких температурах отжига продуктами твердофазной реакции являются гексагональный ортоферрит RFeO_3 и оксид MO . На примере серии $\text{R}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu) было установлено, что с ростом массы редкоземельного катиона скорость твердофазной реакции существенно возрастает. При этом было показано, что Lu -содержащие оксиды $\text{Lu}(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$, будучи наиболее стабильными в этом ряду [1], могут быть синтезированы при максимально низких для этих соединений температурах. Одним из наиболее подробно изученных оксидов в этом ряду является LuFeMgO_4 . Благодаря высокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon(300 \text{ K}) \sim 10^3\text{--}10^4$) и удельному сопротивлению ($\rho(300 \text{ K}) \sim 10^7 \text{ Ом см}$) [6] этот материал считается перспективным для изготовления компонентов устройств долговременного хранения данных. С другой стороны,

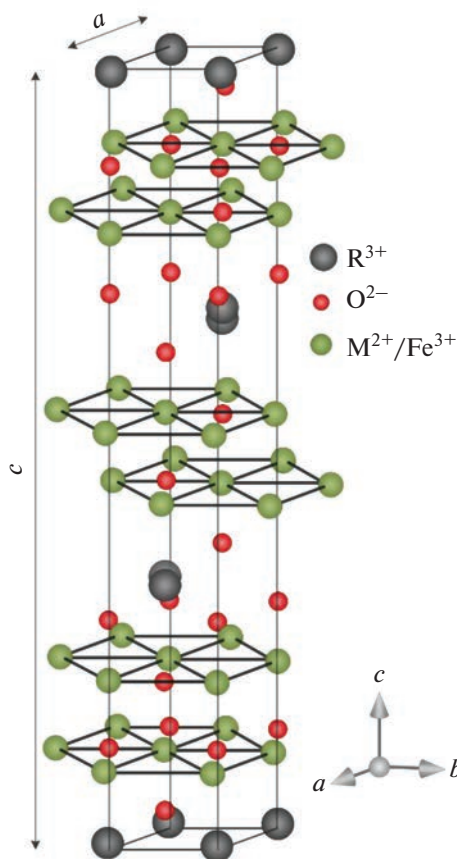


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры оксидов $R(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) при комнатной температуре.

LuFeMgO_4 относится к геометрически фрустрированным магнетикам [10], магнитные свойства которых определяются локальными магнитными взаимодействиями, возникающими вследствие хаотичного распределения катионов Mg^{2+} и Fe^{3+} в тригонально-бипирамидальных координационных полиэдрах. В этой связи очевидно, что функциональные свойства материалов на основе LuFeMgO_4 будут зависеть от способа их синтеза и условий термической обработки. Примечательно, что систематическое исследование особенностей получения сложных оксидов $R(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ методами “мягкой” химии ранее почти не проводилось и многие аспекты, включающие влияние условий синтеза на структурно-морфологические и физические свойства, а также перспективы практического применения, пока остаются слабоизученными. В связи с этим получение LuFeMgO_4 в высокодисперсном состоянии открывает дополнительные возможности для модифицирования его функциональных свойств, а также для возникновения новых, ранее неизвестных.

Одним из простых и экономичных способов, позволяющих синтезировать высокодисперсные порошки сложных оксидов, является метод сжигания геля [11]. В его основе лежит реакция термического разложения гелеобразного прекурсора, приготовленного из водных растворов солей металлов (нитратов, ацетатов и др.) и органических соединений — топлива. Такой подход обеспечивает смешение исходных компонентов на молекулярном уровне, а подбор температуры и длительности термической обработки продуктов горения позволяет варьировать размер получаемых частиц и их чистоту. Можно отметить, что ранее этот метод был успешно применен для получения ряда сложных оксидов [12, 13], содержащих в том числе железо и РЗЭ [14–16].

При получении сложных оксидов методом сжигания геля важную роль играет выбор органического топлива [17]. От его природы и количества по отношению к нитратам металлов зависит режим реакции горения (адиабатическая температура горения $T_{\text{ад}}$), а следовательно, состав и структура получаемых продуктов. Связано это с тем, что топливо может нести как функцию восстановителя, который, реагируя с нитратами металлов (окислителем), инициирует реакцию горения, так и выступать в качестве комплексобразующего агента. Формирование комплексных соединений с катионами металлов препятствует их отдельной кристаллизации в виде оксидов при испарении растворителя [18].

В данной работе исследуется возможность получения LuFeMgO_4 методом сжигания геля с использованием глицина и ПВС в качестве топлива. Несмотря на разную химическую природу, оба этих соединения наиболее часто используют в качестве топлива из-за их способности к комплексобразованию с большим количеством катионов металлов [18, 19], а также умеренно высокой экзотермичности реакций с их участием [20, 21]. Методами РФА и ИК-спектроскопии было установлено, что продукты горения, полученные в результате термического разложения ПВС- и глицин-нитратных композиций, имеют принципиально разный фазовый состав, а формирование фазы LuFeMgO_4 возможно при дополнительном отжиге при температурах выше 1300°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы нитратов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ готовили путем растворения магния (Мг-90, $\omega(\text{Mg}) = 99.90\%$), железа (ос. ч. 6–2, $\omega(\text{Fe}) = 99.96\%$) и лютеция (ЛюМ-1, $\omega(\text{Lu}) = 99.99\%$) в разбавленной дистиллированной водой ($V(\text{HNO}_3)/V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$) азотной кислоте (ос. ч. 18–4, $\omega(\text{HNO}_3) = 70\%$). Свежеприготовленные растворы солей смешивали в мольном со-

отношении $\text{Mg} : \text{Fe} : \text{Lu} = 1 : 1 : 1$. Полученный раствор делили на две части, к первой добавляли глицин (х. ч., $\omega(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = 99.8\%$), а ко второй — поливиниловый спирт $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n$, высший сорт, марка 20/1). В каждом случае соотношение нитратов металлов к топливу соответствовало стехиометрическому. Обе композиции постепенно нагревали до $\sim 90^\circ\text{C}$ и продолжали выпаривать при постоянном перемешивании до вязкого гелеобразного состояния. Реакция термического разложения композиции с добавлением глицина (глицин-нитратная композиция (**ГНК**)) сопровождалась пламенным горением, а с ПВС (ПВС-нитратная композиция (**ПНК**)) протекала в режиме тления. В обоих случаях был получен объемный темно-коричневый порошок.

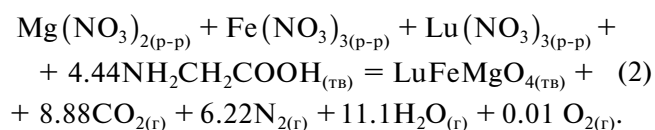
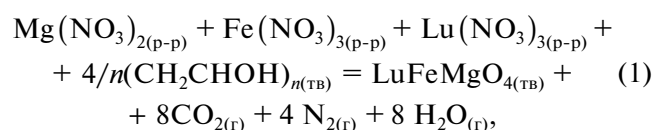
Для определения температуры, достаточной для получения однофазного порошка LuFeMgO_4 , продукты горения обеих композиций отжигали на воздухе при различных температурах (от 500 до 1300°C). Время отжига при каждой температуре составляло 4 ч. Фазовый состав полученных порошков изучали методом РФА на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), оснащенном линейным детектором LynxEye и никелевым фильтром. Рентгенограммы регистрировали при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° . Для обработки и интерпретации результатов РФА использовали программное обеспечение Bruker Topas v. 4.2 и электронную базу данных ICDD PDF-2. ИК-спектральное исследование образцов выполняли на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65. Съемку спектров проводили в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Содержание остаточного углерода в порошке LuFeMgO_4 определяли с помощью CHNS-элементного анализатора EA 3000 Eurovector. Особенности морфологии и размерные характеристики порошка LuFeMgO_4 изучали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на двухлучевом сканирующем электронно-ионном комплексе FIB-SEM TESCAN AMBER X. Тепловое поведение продуктов горения, подвергнутых промежуточной термообработке, изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) на установке Netzsch DSC 404 F1 Pegasus. Измерения проводили в Pt–Rh-тиглях в атмосфере сухого аргона марки 5.5 (99.9995 об. % Ar) в диапазоне температур от 40 до 1450°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез LuFeMgO_4 путем твердофазного взаимодействия между оксидами металлов требует длительного (48 ч) отжига при температуре 1440°C [1]. Снизить длительность высокотемпературного отжига можно за счет применения ре-

акций горения композиций, приготовленных из нитратов металлов и органического топлива [22]. Высокая экзотермичность таких процессов обеспечивается за счет стехиометрического соотношения окислителя к восстановителю [22], а небольшое количество органических примесей, содержащееся в порошке-прекурсор после реакции горения, полностью удаляется путем его дополнительной термической обработки [12, 13].

Гипотетические реакции взаимодействия нитратов металлов с глицином и ПВС (при условии полного превращения исходных реагентов в конечные продукты) выглядят следующим образом:



Максимальную температуру ($T_{\text{ад}}$), до которой могут нагреться рассматриваемые реакционные системы (при условии протекания процесса в адиабатических условиях), можно оценить из уравнения:

$$Q = -\Delta_r H_m^\circ = \int_{298.15 \text{ K}}^{T_{\text{ад}}} n_j C_{p,j} dT, \quad (3)$$

где Q — тепловой эффект реакции, Дж/моль; $C_{p,j}$ — мольная теплоемкость продуктов реакции, Дж/(моль К). Стандартная энтальпия такой реак-

ции ($\Delta_r H_m^\circ$, кДж/моль) рассчитывается как разность стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль) продуктов горения и исходных реагентов:

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_j n_j \Delta_f H_{m,j}^\circ - \sum_i n_i \Delta_f H_{m,i}^\circ, \quad (4)$$

где индексы i и j относятся к исходным реагентам и продуктам реакции соответственно, а n_i и n_j соответствуют количеству каждого из них.

Термодинамические характеристики продуктов реакции горения и исходных реагентов [23–27], необходимые для оценки $T_{\text{ад}}$, приведены в табл. 1. Данные о величинах теплоемкости $C_{p,m}^\circ$ (298.15 K) и стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_m^\circ$ (298.15 K) LuFeMgO_4 в литературных источниках не найдены. Поэтому их приближенная оценка при $T = 298.15 \text{ K}$ была выполнена по правилу аддитивности с использованием данных для оксидов MgO , Fe_2O_3 и Lu_2O_3 из [27]. Значения $\Delta_r H_m^\circ$ (298.15 K) для реакций горения ПНК и ГНК, рас-

Таблица 1. Термодинамические данные для оценки $T_{ад}$ и $\Delta_f H_m^\circ$ для реакций (1) и (2)

Соединение	Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_m^\circ$ (298.15 К), кДж/моль	Теплоемкость $C_{p,m}^\circ$, Дж/(К моль)	Литература
$Mg(NO_3)_{2(p-p)}$	–882.87		[23]
$Fe(NO_3)_{3(p-p)}$	–668.56		[23]
$Lu(NO_3)_{3(p-p)}$	–1291.6		[23]
$NH_2CH_2COOH_{(тв)}$	–528.5		[24]
$(-CH_2CH_2OH)_{n(тв)}$	–515.64		[25]
$LuFeMgO_{4(тв)}$	–1952.5 ^a	139.9 ^b	Наст. работа
$CO_{2(г)}$	–393.5	$43 + 0.011 T$	[26]
$H_2O_{(г)}$	–241.8	$30 + 0.015 T$	[26]
$N_{2(г)}$	0	$27 + 0.004 T$	[26]
$O_{2(г)}$	0	$25 + 0.015 T$	[26]

^a, ^bХарактеристики рассчитаны по правилу аддитивности с использованием величин $C_{p,m}^\circ$ (298.15 К) и $\Delta_f H_m^\circ$ (298.15 К) для MgO , Fe_2O_3 и Lu_2O_3 из [27].

считанные по уравнениям (1) и (2), составляют –2129.5 и –2941.4 кДж/моль соответственно. Очевидно, что применение глицина увеличивает экзотермичность протекающего процесса приблизительно на одну треть. Эти данные коррелируют с экспериментальными наблюдениями, согласно которым интенсивность реакции горения ПНК (тление) заметно ниже, чем ГНК (пламенное горение). Как следует из результатов термодинамических расчетов, максимальные температуры $T_{ад}$, теоретически достижимые в реакциях горения ПНК и ГНК, равны 1938 и 2110°C соответственно. Очевидно, что в обоих случаях они заметно выше по сравнению с температурой, необходимой для получения $LuFeMgO_4$ твердофазным способом.

Рассмотрим результаты рентгенодифракционных (рис. 2) и ИК-спектральных (рис. 3 и 4) исследований продуктов горения ПНК и ГНК, отожженных при 500, 700, 1000 и 1300°C. По данным РФА, продукты горения ПНК (рис. 2а, спектр 1) находятся в рентгеноаморфном состоянии. При этом их ИК-спектр (рис. 3, спектр 2) содержит широкие полосы поглощения, которые относятся к колебаниям $-OH$ ($\nu(OH)_{H_2O}$, $\nu(OH)_{COOH}$ ~3700–3100 cm^{-1}), HCO_3^- ($\nu(OH)_{COOH}$ 1634; $\delta(OCO)_{асим}$ 1330 cm^{-1}) (асимметричные колебания $C=O$ -групп) и групп NO_3^- ($\nu(NO)$ 1395; $\delta(ONO)$ 846 cm^{-1}) [28, 29]. Наличие таких полос характерно для колебаний связей в молекулах органических соединений, адсорбированных на поверхности образовавшегося порошка. Как видно из рис. 2а (спектр 3), полученный порошок остается рентгеноаморфным даже после четырехчасовой термо-

обработки при 700°C, а в его ИК-спектре (рис. 3, спектр 4) сохраняются слабые полосы поглощения ($\nu(COH)_{CO_3}$ в области 1300–1500 cm^{-1} , характерные для карбонатных групп [29]. ДСК-кривая для этого порошка приведена на рис. 5. Ее анализ показал, что в интервале температур 40–700°C наблюдается серия слабых эндотермических эффектов с максимумами при 123, 358 и 583°C. Их наличие связано с термоокислительной деструкцией и удалением органического остатка из порошка.

Экзотермический эффект, наблюдаемый при 726–816°C, связан, по-видимому, с образованием новой фазы. Это подтверждают результаты РФА продуктов горения ПНК, термообработанных при 1000°C (рис. 2а, спектр 4). На рентгенограмме появляются интенсивные рефлексы, относящиеся к ортоферриту лютеция $LuFeO_3$ со структурой перовскита, а также наблюдается небольшое количество оксидов магния и лютеция (табл. 2). С увеличением температуры отжига до 1000°C полосы поглощения в высокочастотной области ИК-спектров (рис. 3, спектры 3–5) полностью исчезают, что свидетельствует о полном удалении углеродсодержащих остатков из этого порошка.

Наличие небольших эндоэффектов на кривой ДСК в интервалах 995–1048°C и 1088–1177°C (рис. 5) связано, по-видимому, с последовательным протеканием твердофазных реакций между оксидами $LuFeO_3$, Lu_2O_3 и MgO . Образование $LuFeMgO_4$ происходит при температурах 1270–1450°C и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при ~1350°C. Появление этой фазы после термообработки продуктов горе-

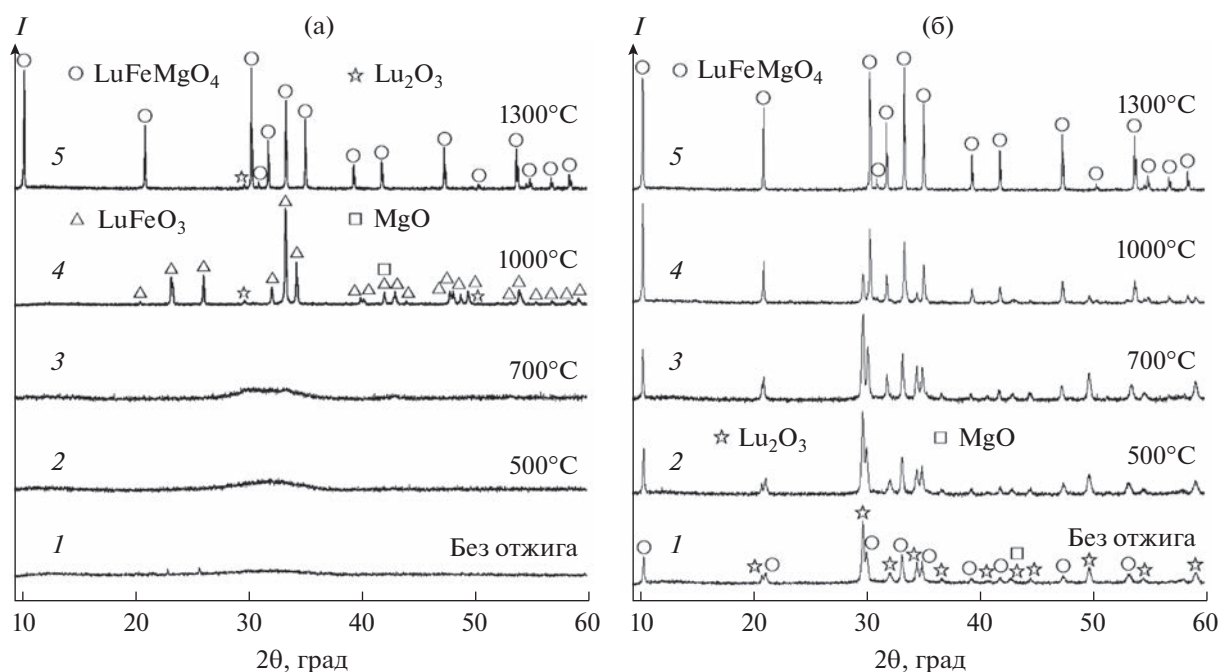


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термического разложения ПНК (а) и ГНК (б) до (спектр 1) и после их отжига (спектры 2–5) на воздухе при разных температурах.

ния ПНК при 1300°C подтверждается результатами РФА (табл. 2). Однако наряду с основной фазой в порошке присутствует небольшая примесь Lu_2O_3 . Очевидно, применяющиеся условия отжи-

га оказались недостаточными для получения однофазного LuFeMgO_4 .

Примечательно, что в случае ГНК продукты реакции горения уже на 52.5 мас. % состояли из

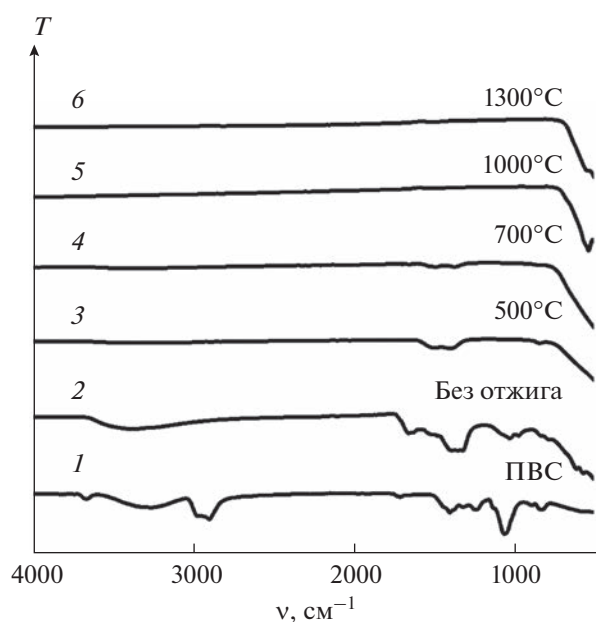


Рис. 3. ИК-спектры ПВС (1) и продуктов термического разложения ПНК (2–6), отожженных на воздухе при разных температурах.

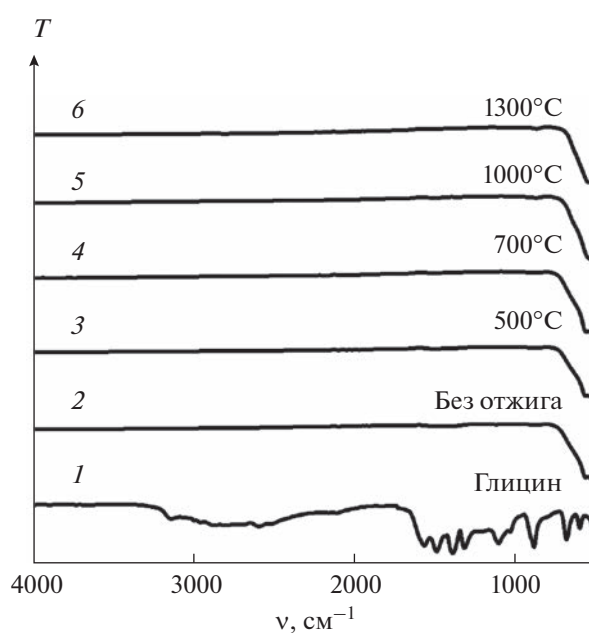


Рис. 4. ИК-спектры глицина (1) и продуктов термического разложения ГНК (2–6), отожженных на воздухе при разных температурах.

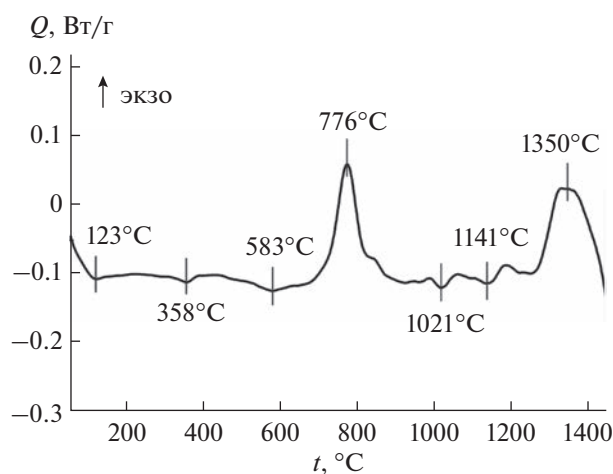


Рис. 5. Кривая ДСК продуктов горения ПНК, отожженных при 700°C.

LuFeMgO_4 . В качестве вторичных фаз в полученном порошке были обнаружены оксиды LuFeO_3 , Lu_2O_3 и MgO (табл. 2). При этом в ИК-спектре этой смеси фаз (рис. 4, спектр 2) отсутствовали какие-либо полосы, относящиеся к колебаниям связей органических соединений. Следовательно, реально достигнутой в системе температуры оказалось достаточно не только для полного выгорания органических остатков, но и для частичного образования наноразмерного оксида LuFeMgO_4 . Как видно из данных количественного РФА (табл. 2), термообработка полученного порошка при 500 и 700°C не влияет на фазовый состав смеси. Заметное увеличение содержания LuFeMgO_4 наблюдается лишь после отжига при 1000°C, при этом суммарное количество вторич-

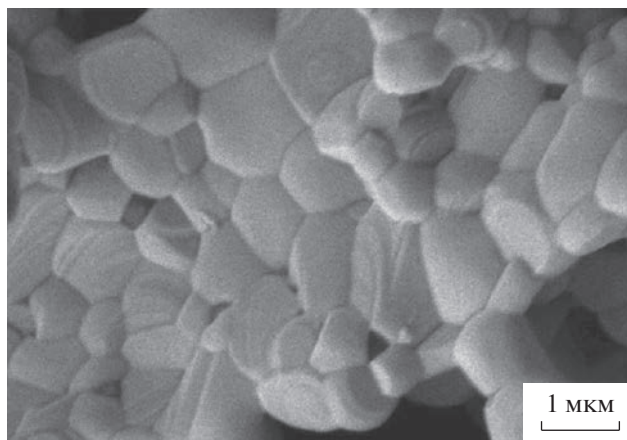


Рис. 6. РЭМ-изображение порошка LuFeMgO_4 .

ных фаз постепенно уменьшается в результате твердофазного взаимодействия между ними. Четырехчасовой отжиг порошка, полученного в результате горения ГНК, при 1300°C приводит к получению однофазного оксида LuFeMgO_4 (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Z = 3$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.41313(4) \text{ \AA}$, $c = 25.2324(4) \text{ \AA}$, $V = 254.562(7) \text{ \AA}^3$. По данным CHNS-анализа, содержание остаточного углерода в этом порошке составляет 0.02 мас. %, что согласуется с данными ИК-спектроскопии (рис. 4, спектр 6). На рис. 6 показана характерная микроструктура однофазного порошка LuFeMgO_4 . Видно, что размер зерен варьируется в пределах 1–2 мкм, и на них отчетливо прослеживаются грани роста. Примечательно, что похожие морфологические особенности были обнаружены и у родственных слоистых оксидов $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, \dots, n$) [12, 30].

Таблица 2. Фазовый состав продуктов реакции горения ПНК и ГНК, отожженных при разных температурах

Температура отжига, °C	Содержание фаз в порошке, мас. %			
	LuFeMgO_4	LuFeO_3	Lu_2O_3	MgO
ПНК				
—	—	—	—	—
500	—	—	—	—
700	—	—	—	—
1000	—	84.0(7)	1.9(2)	14.1(7)
1300	98.8(1)	—	1.2(1)	—
ГНК				
—	52.5(8)	5.6(5)	28.8(5)	13.1(1)
500	53.6(7)	6.0(5)	29.9(5)	10.5(1)
700	52.6(7)	6.5(5)	30.5(4)	10.4(9)
1000	72.4(1)	9.2(5)	9.3(2)	9.1(1)
1300	100.0	—	—	—

Сравнительный анализ данных РФА и ИК-спектроскопии для исследуемых ПНК- и ГНК-композиций показал, что фазовый состав и структура продуктов реакции зависят как от температуры горения, так и от природы используемого топлива. Как следует из данных РФА (табл. 2), термическое разложение обеих композиций не привело к образованию беспримесной кристаллической фазы LuFeMgO_4 . Это указывает на то, что реальные температуры горения $T_{\text{ад}}$ были ниже расчетных, и объясняется тем, что в протекающих процессах не удается избежать частичного рассеяния тепла в окружающую среду. В случае ПВС столь существенную разницу в значениях $T_{\text{ад}}$ можно объяснить тем, что реакция горения ПНК протекала в режиме тления, для которого характерны невысокие температуры $T_{\text{ад}}$ ($<1000^\circ\text{C}$) [22]. Поскольку продуктом этой реакции является углеродсодержащий рентгеноаморфный порошок, а кристаллизация низкотемпературной фазы LuFeO_3 , как свидетельствуют данные РФА и ДСК, происходит при $726\text{--}816^\circ\text{C}$, можно предположить, что эта температура была ниже $\sim 700^\circ\text{C}$. С другой стороны, термическое разложение ГНК, в результате которого частично образовался LuFeMgO_4 , протекало в режиме пламенного горения. В таком режиме температура достигает 1500°C [22], что заметно ниже $T_{\text{ад}}$, рассчитанной для ГНК, но сопоставимо с температурой твердофазного синтеза LuFeMgO_4 . В совокупности с малой продолжительностью горения (~ 1 мин) и возникающим в реакционной зоне градиентом температур это не позволяет получить полностью однофазный порошок LuFeMgO_4 при выбранных условиях, однако его содержание в полученной смеси оксидов достигает 52.5 мас. % (табл. 2).

Несмотря на то, что использование глицина и ПВС приводит к реализации различных режимов горения, оба этих топлива имеют склонность к образованию комплексных соединений с катионами металлов [18, 19, 31]. Анализируя состав продуктов горения (табл. 2), можно предположить, что в случае ГНК образование таких соединений произошло лишь частично. По-видимому, их совместное термическое разложение с нитратами металлов привело к раздельной кристаллизации в виде смеси LuFeMgO_4 , LuFeO_3 , Lu_2O_3 и MgO . В случае ПНК рентгеноаморфный продукт, содержащий органический остаток, мог образоваться из-за неполной термической деструкции полимерной сетки, образованной ПВС и распределенными в нем катионами металлов [18]. В этом случае отщепление углеродсодержащих фрагментов сетки прекращается при термообработке продуктов реакции только при температурах выше 700°C , а образование LuFeMgO_4 ($\sim 1300^\circ\text{C}$) происходит через образование низкотемпературной фазы LuFeO_3 ($\sim 800^\circ\text{C}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что оба топлива можно использовать в составе композиций для синтеза LuFeMgO_4 , однако в случае ПВС могут потребоваться более высокие температуры ($>1300^\circ\text{C}$) и/или длительность термообработки. По сравнению с твердофазным способом [1] подход, основанный на методе сжигания геля, позволяет не только сократить длительность термообработки с 48 до 4 ч, но и снизить ее температуру с 1440 до 1300°C . Одним из направлений его дальнейшего совершенствования может стать поиск путей увеличения температуры реакции горения. Добиться этого можно при использовании композиций, обогащенных глицином, или за счет добавления сильных окислителей типа нитрата аммония.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-73-00185).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimizuka N., Takayama E. // J. Solid State Chem. 1981. V. 40. P. 109.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90368-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90368-6)
2. Wiedenmann A., Gunsser W., Rossat-Mignod J. et al. // J. Magn. Mater. 1983. V. 31–34. P. 1442.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90962-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90962-9)
3. Ikeda N., Kohn K., Himoto E. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1995. V. 64. P. 4371.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.4371>
4. Todate Y., Kikuta C., Himoto E. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 4057.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/18/015>
5. Tanaka M., Siratori K., Kimizuka N. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. P. 4113.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.53.4113>
6. Qin Y., Wang Z., Chen X.M. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 084111.
<https://doi.org/10.1063/1.3500309>
7. Tanaka M., Himoto E., Todate Y. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1995. V. 64. P. 2621.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.2621>
8. Todate Y., Ohnishi N., Tanaka M. et al. // Hyperfine Interact. 1997. V. 104 P. 375.
<https://doi.org/10.1023/A:1012689507474>

9. *Iida J., Takekawa Sh., Kimizuka N. et al.* // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. P. 398.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90397-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90397-4)
10. *Todate Y., Himoto E., Kikuta C. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 485.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.485>
11. *Lackner M.* Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials. Bentham Science Publishers Ltd., 2010.
12. *Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 6559.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.063>
13. *Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.326>
14. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Shevchenko E.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 4. P. 11390.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.169>
15. *Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 210.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>
16. *Popkov V.I., Martinson K.D., Kondrashkova I.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 859. Article 157812.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157812>
17. *Carlos E., Martins R., Fortunato E. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
18. *Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 93. P. 251.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05189-8>
19. *Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D. et al.* // Mater. Lett. 1990. V. 10. P. 6.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5)
20. *Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Nipan G.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 978.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070221>
21. *Zhuravlev V.D., Dmitriev A.V., Vladimirova E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66 P. 1895.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120226>
22. *Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T.* Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications, 1st ed., Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
23. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
24. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N.* // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V. 41. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.001>
25. *He Z., Xia Z., Hu J. et al.* // J. Polym. Res. 2019. V. 26. Article 219.
<https://doi.org/10.1007/s10965-019-1894-2>
26. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
27. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, third ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
28. *Larkin P.* Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Amsterdam: Elsevier, 2011.
29. *Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.* Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
30. *Кондратьева О.Н., Смирнова М.Н., Никифорова Г.Е.* // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тез. докл. конф. М., 2021. 312 с.
31. *Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.654

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ 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 21.11.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Гидротермальным методом при температуре от 373 до 453 К в водных и спиртовых растворах нитрата серебра, сульфида и цитрата натрия, серы и тиокарбамида синтезированы порошки сульфида серебра с субмикрон- и микрометровым размером частиц. Кристаллическая структура синтезированных порошков, морфология, состав и размер частиц сульфида серебра проанализированы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа и газовой адсорбции. Частицы порошков имеют сходную морфологию в виде прямоугольных параллелепипедов и кубов со сглаженными ребрами, размер частиц порошков зависит от условий синтеза и составляет от ~500 до 2000 нм.

Ключевые слова: сульфид серебра, гидротермальный синтез, размер и морфология частиц, EDX-анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22602000, **EDN:** SNAAWI

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется получению сульфида серебра как перспективного полупроводникового материала. Большие усилия направлены на разработку методов синтеза наноструктурированного сульфида серебра в виде нанокристаллических порошков, тонких пленок, коллоидных растворов [1]. Основным методом синтеза разных форм наноструктурированного сульфида серебра является осаждение из водных растворов, хотя этот метод при достаточно больших концентрациях исходных реагентов позволяет получать и крупнокристаллические порошки Ag_2S [1]. Принципиальным отличием гидротермального синтеза от других методов является возможность получения как нанокристаллических, так и крупнокристаллических сульфидов с разной регулируемой морфологией частиц.

В последнее пятилетие в литературе опубликованы десятки работ по гидротермальному синтезу нано- и крупнокристаллических частиц сульфида серебра с различной морфологией, а также работ по синтезу композитов на основе сульфида серебра [2–8]. Гидротермальный метод является одним из наиболее перспективных методов синтеза порошков с контролируемыми размерами и морфологией. Важным преимуществом гидротермального синтеза является ускоренное взаимодействие между твердыми и жидкими частицами, а также образование чистых и однородных одно-

фазных сульфидных материалов. Благодаря использованию повышенных температур и давления достигается ускоренная кинетика реакций сульфидообразования. Это особенно важно для сульфида серебра, который обладает фазовыми превращениями в достаточно узком температурном интервале. Согласно [4, 5], гидротермальный синтез композитных сульфидных наночастиц с контролируемым размером и морфологией обеспечивает получение сульфидных $\text{Ag}/\text{Au}/\text{Si}$ -материалов, обладающих стабильными и регулируемыми флуоресцентными эмиссионными свойствами с желто-зеленым свечением в области 400–580 нм. Покрытые кремнеземом нанокластеры серебра $\text{SiO}_2@\text{AgNCs}$ были созданы для флуоресцентного обнаружения ионов S^{2-} [9].

В результате исследований, проведенных в работах [10, 11], были успешно получены многогранные частицы, включая гранецентрированные кубические сульфидные кристаллы. В частности, в работе [11] термическим разложением металлоорганического прекурсора $\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) получены кристаллы Ag_2S . Гидротермальный метод [11] был усовершенствован в работе [12] путем изменения соотношения концентраций AgNO_3 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в водных растворах и добавления бромида цетилтриметиламмония $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$. Согласно [12], совместное действие бромида цетилтриметиламмония и тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ отвечает за формирование специфиче-

ской морфологии получаемых кристаллов Ag_2S — от сферической до кубической. Большинство частиц Ag_2S , полученных в работе [12], выглядело шестиугольными.

Авторы работы [13] получили листовидные нанопластины Ag_2S гидротермальным методом в смеси спиртового раствора CS_2 с водным раствором AgNO_3 и NH_3 . Сероуглерод CS_2 был использован как источник серы.

Монодисперсные наночастицы Ag_2S с контролируемым размером были успешно синтезированы с помощью такого варианта гидротермального синтеза как термолиз ксантатов серебра, служащих источником серебра и серы [14]. В работе [14] термолиз проводили без использования поверхностно-активных веществ и растворителей.

В работе [15] частицы Ag_2S в форме зерен риса были получены реакцией между $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и Na_2S в присутствии поливинилпирролидона с помощью гидротермального метода. Смесь растворов подвергали термообработке при температуре 433 К в течение 10 ч. Согласно [15], образование рисообразных частиц Ag_2S зависит в основном от типа источника серебра, влияния пирролидоновых колец, продолжительности реакции и температуры.

Крупные частицы Ag_2S в форме зерен риса были также синтезированы гидротермальным химическим осаждением из водной реакционной смеси нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия с концентрацией 0.05, 0.4 и 0.005 моль/л соответственно [16]. Реакционную смесь нагревали в закрытом сосуде при температуре 373 К под давлением $\sim 2 \times 10^5$ Па в течение 2 ч. Синтезированный порошок Ag_2S содержал отдельные рисообразные частицы длиной ~ 2000 нм и шириной ~ 400 нм.

Крупнокристаллический порошок Ag_2S получен гидротермальным синтезом в закрытом сосуде при 453 К в течение 4 ч из водного раствора AgNO_3 и тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ как источника серы. Давление насыщенного пара над раствором достигало $\sim 1 \times 10^6$ Па [17].

В последнее время гидротермальным синтезом применяется для получения композитных материалов на основе сульфида серебра. Например, в работе [18] композитные наночастицы AgBiS_2 на основе сульфида серебра были приготовлены гидротермальным методом при температуре 473 К в течение 12, 48 и 72 ч. Для синтеза использовали водный раствор AgNO_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и L-цистеин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ как источник ионов серы.

Жидкофазный синтез частиц сульфида серебра в диапазоне размеров от 40–50 до ~ 1000 и более нм осуществлен в работе [19] путем изменения соотношения между концентрациями нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия.

В работе [20] наноструктуры Ag_2S были синтезированы в таких растворителях, как олеиламин $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ и смесь октадецена $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ и додекантиола $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ с использованием диэтилдитиолкарбамата серебра $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}$ как источника ионов серебра с помощью термического разложения реакционной смеси при температуре от 398 до 498 К при пропускании азота через смесь в течение 1 ч. Гидротермальный метод в совокупности с капиллярным эффектом был использован для получения сэндвичевой структуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgVO}_3$ @графен, предназначенной для фотокатализа [21]. Благодаря примененному гидротермальному синтезу, в этой композитной структуре слой сульфида серебра, закрепленный на внешней стенке графенового слоя, обеспечивает ее высокую фотокаталитическую активность. В работе [22] гидротермальный метод был использован при синтезе наночастиц сульфида серебра из водных растворов нитрата серебра AgNO_3 и сульфида натрия Na_2S , взятых в соотношении 2 : 1. Реакционную смесь нагревали до 408 К в течение 24 ч.

Гидротермальный и сольвотермальный синтез являются самыми многообещающими методами получения сульфида серебра в виде достаточно больших объектов с различной морфологией (листовидные нанопластины, пластинчатые или звездобразные кристаллиты, ограненные кристаллы, тетраэдрические и гексагональные частицы, пустотелые частицы и т.д.). Такие объекты имеют размер от сотен нанометров до десятков микрометров.

В настоящей работе изучен гидротермальный синтез крупнокристаллических порошков сульфида серебра с использованием реакционных смесей из нитрата серебра как источника ионов серебра и сульфида натрия, элементарной серы или тиокарбамида как источников ионов серы. Полученный гидротермальным синтезом сульфид серебра может быть использован для повышения фотокаталитического выделения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный синтез сульфида серебра проводили в водных или спиртовых реакционных смесях. В спиртовых смесях в качестве растворителя использовали этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, во всех случаях в качестве источника ионов серебра — нитрат серебра AgNO_3 . Источником ионов серы S^{2-} служили сульфид натрия Na_2S , элементарная сера S или тиокарбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, выполняющий также роль комплексообразователя. При синтезе в водном растворе применяли цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Na_3Cit) в качестве стабилизато-

Таблица 1. Состав реакционных смесей, температура (T) и длительность (τ) гидротермального синтеза сульфида серебра, удельная поверхность (S_{sp}) и средний размер частиц ($D_{БЭТ}$ и $D_{СЭМ}$) синтезированных порошков

№ порошка	Растворитель	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль/л					Условия синтеза		S_{sp} (m^2/g)	Размер D частиц, нм	
		AgNO ₃	Na ₂ S	Na ₃ Cit	S	(NH ₂) ₂ CS	T , К	τ , ч		$D_{БЭТ}$	$D_{СЭМ}$
1	Вода	0.05	0.4	0.005	—	—	373	2	0.9305	890	1000
2*	ЭГ***	0.05	—	—	0.05	—	423	4	0.5835	1420	1200–1500
3**	ЭГ	0.05	—	—	0.05	—	423	16	1.6274	510	600–900
4	Вода	0.05	—	—	0.05	—	453	4	1.0272	810	1000–2000
5	Вода	0.05	—	—	—	0.05	453	4	0.4501	1840	1500–1700

*Двухфазный порошок наряду с α -Ag₂S содержит 8 вес. % металлического серебра.

**Двухфазный порошок наряду с α -Ag₂S содержит 9 вес. % металлического серебра.

***ЭГ — этиленгликоль C₂H₆O₂.

ра. Состав реакционных смесей приведены в табл. 1.

Для того, чтобы реакция сульфидообразования в спиртовом растворе не протекала при нормальных условиях, а начиналась только в автоклаве, в качестве источника ионов серы S²⁻ была выбрана элементарная сера S. В спиртовых растворах для снижения температуры сульфидообразования в качестве среды синтеза использовали этиленгликоль C₂H₆O₂.

Сливание и последующее перемешивание исходных реагентов проводили с помощью магнитной мешалки ЭКРОС-6100 в течение 1 ч в темноте при красном освещении. Подготовленную реакционную смесь переливали в вакуум-плотный тefлоновый стакан объемом 50 мл, в котором непосредственно проводили гидротермальный синтез. Для этого закрытый тefлоновый стакан с реакционной смесью помещали в специально изготовленный по размерам тefлонового стакана толстостенный стальной реактор с закручивающейся стальной крышкой. Такая закрытая система исключала контакт с внешней средой и возможное испарение раствора, обеспечивала полное сохранение реакционного раствора во время гидротермального синтеза. Стальной реактор с тefлоновым стаканом, заполненным реакционной смесью, в течение 1 ч нагревали до требуемой температуры синтеза и затем выдерживали при температуре от 373 до 453 К на протяжении 2, 4 или 16 ч (табл. 1).

Все полученные порошки изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре STADI-P (STOE, Germany) в CuK_{α1}-излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20^\circ$ – 95° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$. Время сканирования при рентгеновских измерениях подбиралось индивидуально для каждого синтезированного порошка и составляло 50 с в точке

для порошка 1, 20 с для порошков 2, 3 и 4 и 15 с для порошка 5. Качественный и количественный фазовый состав порошков оценивали с помощью программного пакета Match! Version 1.10 [24]. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [25].

Удельную поверхность порошков S_{sp} определяли газовой-адсорбционным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [26] с помощью анализатора площади поверхности Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03.t) и по ней оценивали средний размер D неагломерированных частиц осажденных порошков. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц средний размер частиц $D = 6/\rho S_{sp}$ ($\rho = 7.25$ г/см³ — плотность сульфида серебра). Такая оценка дает размер частиц, усредненный по объему (табл. 1).

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав порошков Ag₂S изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer.

Температуру и энтальпию фазового перехода акантит–аргентит определяли методом ДТА–ДТГ на термоанализаторе Setaram SETSYS Evolution 1750. Измерения проводили в потоке аргона Ar 20 мл/мин в области температур 293–493 К со скоростью нагрева 5 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы порошков сульфида серебра, полученных гидротермальным синтезом, показаны на рис. 1. Количественное уточнение дифракционных результатов и сравнение с данными [16]

показали, что порошки **1**, **4** и **5**, синтезированные в водных растворах, содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Кристаллическая решетка моноклинного сульфида серебра имеет следующие параметры: $a = 0.4224\text{--}0.4226$ нм, $b = 0.6922\text{--}0.6928$ нм, $c = 0.9524\text{--}0.9532$ нм, $\beta = 125.54^\circ\text{--}125.57^\circ$.

Порошки **2** и **3** являются двухфазными и наряду с моноклинным сульфидом серебра содержат кубическое (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) металлическое серебро Ag в количестве 8 и 9 вес. % соответственно. Серебро имеет период кристаллической решетки $a = 0.4085\text{--}0.4086$ нм. Порошки **2** и **3** синтезировали в спиртовом растворе этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ с использованием элементарной серы как источника ионов S^{2-} . По-видимому, температура синтеза этих порошков (150°C) была недостаточна для полного протекания реакции сульфидообразования.

Отсутствие уширения дифракционных отражений порошков **1–5** свидетельствует о крупном (субмикро- или микрометровом) размере частиц порошков. Крупный размер частиц синтезированных порошков подтверждают данные электронной микроскопии и метода БЭТ.

На рис. 2 и 3 показаны СЭМ-изображения синтезированных порошков **1** и **3** сульфида серебра и их элементный EDX-анализ. По электронно-микроскопическим данным, размер частиц порошка **1** сульфида серебра составляет ~ 1000 нм (рис. 2). Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа EDX, сделанного в точке на частице порошка **1**, синтезированный образец помимо S (25.05 ат. %) и Ag (46.57 ат. %) содержит также Na (10.24 ат. %), углерод C и кислород O (рис. 26), т. е. элементы, входящие в состав сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, использованные при синтезе порошка **1** (табл. 1). Избыточное относительное содержание серы по сравнению со стехиометрическим сульфидом серебра и наличие натрия обусловлены синтезом порошка **1** из реакционной смеси с переизбытком Na_2S . Присутствие C и O связано с образованием на поверхности частиц Ag_2S тонкого слоя из цитрата натрия, что было обнаружено ранее в работе [27].

Размер частиц сульфида серебра в порошке **3**, по данным СЭМ, составляет $600\text{--}900$ нм (рис. 3а). Согласно EDX-анализу, частицы содержат только серебро (70.18 ат. %) и серу (29.82 ат. %) (рис. 3б). По рентгеновским данным, этот порошок содержит ~ 91 вес. % Ag_2S и ~ 9 вес. % металлического Ag. Именно наличием в порошке **3** металлического серебра обусловлено повышенное общее содержание серебра по данным EDX. По-видимому, синтез этого порошка при температуре 423 К

не обеспечил полное протекание сульфидообразования.

По данным СЭМ, частицы всех синтезированных порошков имеют сходную морфологию в виде прямоугольных параллелепипедов и кубов со сглаженными ребрами, но отличаются по размеру.

Размер $D_{\text{БЭТ}}$ частиц порошков, усредненный по их объему, оценивали по величине удельной поверхности S_{sp} , измеренной методом БЭТ. На рис. 4 показаны изотермы адсорбции $1/\{Q[(P_0/P) - 1]\}$ азота при 77 К порошками **1–5** сульфида серебра, полученными гидротермальным синтезом из разных реакционных смесей (P/P_0 — относительное давление азота). Удельная поверхность S_{sp} пропорциональна количеству Q адсорбированного азота [26], а абсолютная величина наклона изотерм адсорбции в первом приближении обратно пропорциональна величине удельной поверхности S_{sp} . Величины удельной поверхности S_{sp} и среднего размера $D_{\text{БЭТ}}$ частиц порошков **1–5** приведены в табл. 1.

Результаты определения среднего размера частиц синтезированных порошков, найденные по данным СЭМ и БЭТ, удовлетворительно согласуются между собой (табл. 1).

По данным EDX-анализа, порошок **4** содержит только серебро и серу в количестве 31.18 и 68.82 ат. %. Дифференциальная сканирующая калориметрия порошка **4** сульфида серебра, совмещенная с термогравиметрическим измерением, обнаружила, что при нагреве порошка **4** до ~ 350 К наблюдается небольшая потеря массы $\Delta m \sim 0.07\%$ (рис. 5). Это обусловлено испарением незначительного количества влаги, адсорбированной поверхностью порошка, которая сохраняется после обычного просушивания. Абсолютная величина изменения массы синтезированного крупнокристаллического порошка сульфида серебра пренебрежимо мала (~ 0.03 мг) и находится в пределах ошибки измерений.

Проведенные исследования порошка **4** сульфида серебра в атмосфере синтетического воздуха на масс-спектрометре, связанном с термоанализатором STA 449 C, показали, что в области температур $350\text{--}400$ К на температурных зависимостях ионного тока I_{ion} наблюдаются пики для массовых чисел 64 и 48, соответствующих SO_2 [18, 29]. По-видимому, наблюдаемая в этой температурной области слабая потеря массы ($\sim 0.07\%$) связана также с выделением серы в виде газообразного SO_2 . Выделение серы из Ag_2S приводит к высвобождению малого количества серебра из поверхностного слоя сульфида серебра. Поэтому при последующем нагреве порошка **4** до ~ 490 К (рис. 5) наблюдается слабое увеличение массы на $\sim 0.1\%$ в результате окисления этого серебра адсорбированной остаточной примесной влагой.

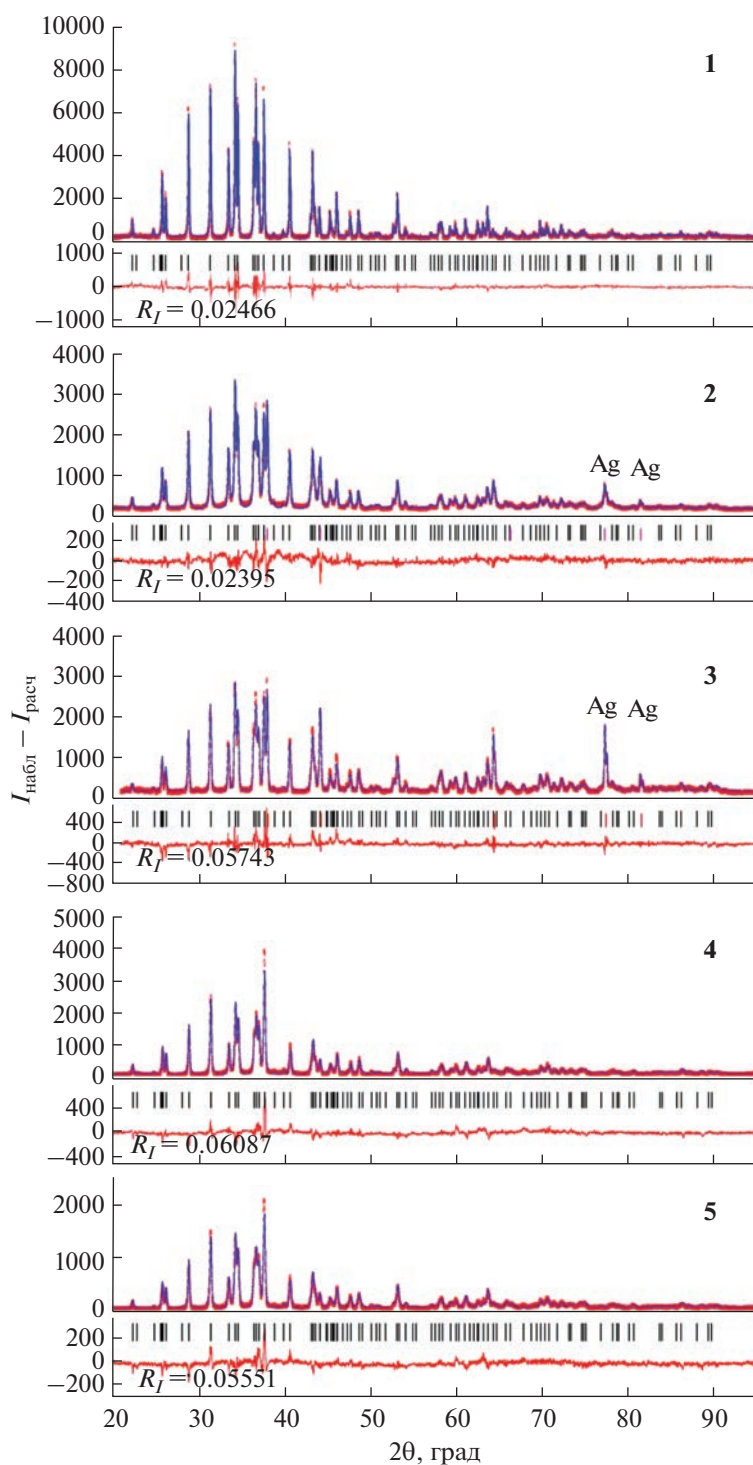


Рис. 1. Экспериментальные (×) и расчетные (—) рентгенограммы синтезированных порошков 1–5 сульфида серебра. В нижней части рисунков показаны разности ($I_{\text{набл}} - I_{\text{расч}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Порошки 1, 4 и 5 содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, порошки 2 и 3 наряду с сульфидом серебра содержат кубическое (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) серебро в количестве 8 и 9 вес. % соответственно. Длинные и короткие штрихи на рентгенограммах соответствуют отражениям моноклинного сульфида серебра Ag_2S и кубического металлического Ag соответственно. Нумерация указана в соответствии с табл. 1.

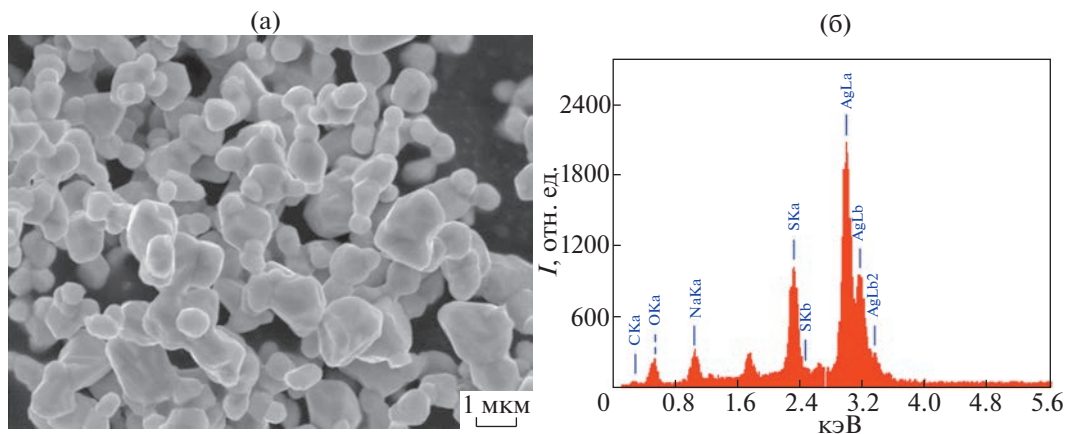


Рис. 2. СЭМ-изображение порошка 1 сульфида серебра (а) и данные EDX-анализа (б).

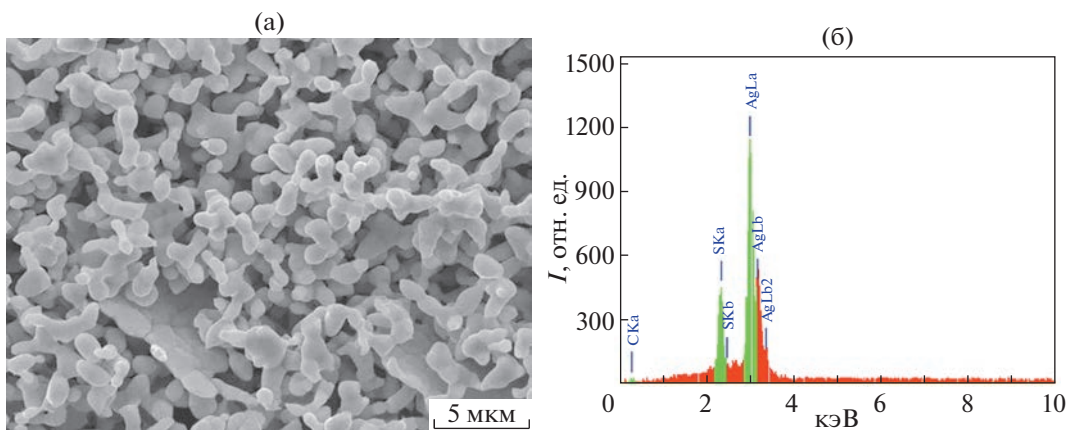


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка 3 сульфида серебра (а) и данные EDX-анализа (б).

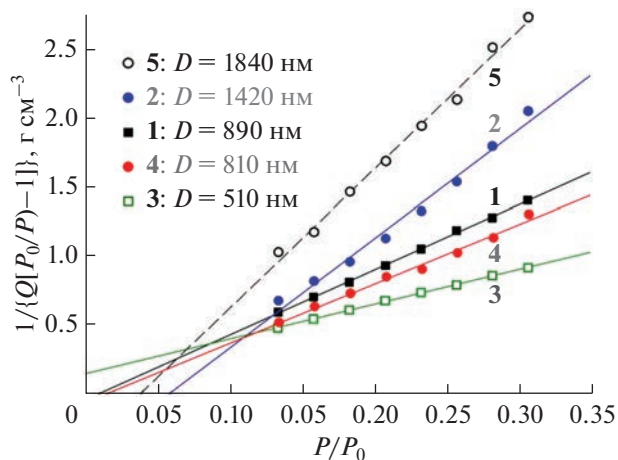


Рис. 4. Изотермы адсорбции ($T = 77$ K) молекулярного азота N_2 поверхностью порошков 1–5 сульфида серебра, синтезированных гидротермальным методом из реакционных смесей 1–5. Нумерация указана в соответствии с табл. 1.

Для уточнения температуры фазового превращения акантит–аргентит порошки сульфида серебра исследовали методом ДТА–ДТГ как при нагреве, так и при охлаждении (рис. 5). При нагреве на кривых ДТА наблюдается один эндотермический пик при температуре ~ 451.3 K, соответствующий фазовому переходу $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит)– $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит). При охлаждении от 495 K до комнатной температуры на зависимостях ДТА наблюдается экзотермический пик при температуре ~ 434.9 K, соответствующий фазовому переходу аргентита в акантит и смещенный в область пониженных температур на ~ 16 K. Наличие температурного гистерезиса T_{trans} указывает на первый род обратимого превращения акантит–аргентит. Найденная энтальпия фазового превращения составляет $\sim 3.8\text{--}3.9$ кДж/моль, что близко к величине $\Delta H_{\text{trans}} = 4.0 \pm 0.5$ кДж/моль, определенной на крупнокристаллическом сульфиде серебра в работах [30–33]. Сходные результаты были получены при измерениях ДТА–ДТГ других синтезированных порошков сульфида серебра.

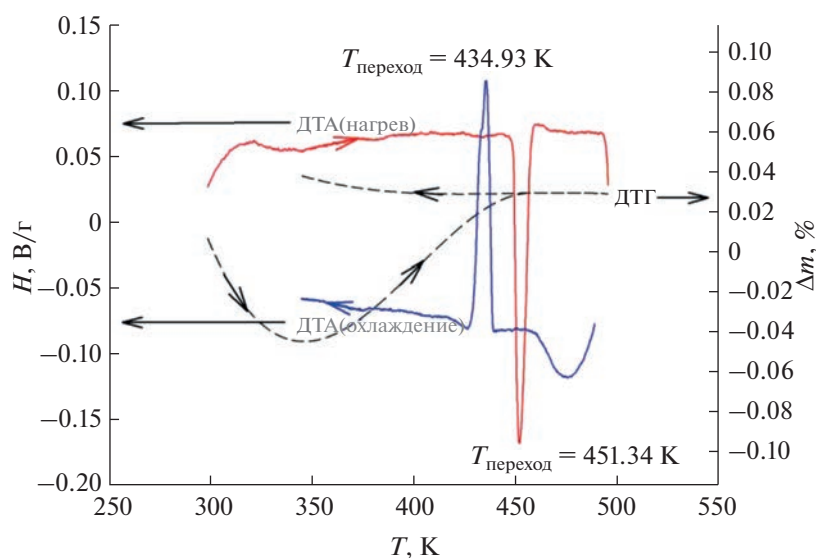


Рис. 5. Зависимости ДТА–ДТГ, измеренные при нагреве и охлаждении синтезированного порошка 4 сульфида серебра. Направления изменения температуры при измерениях ДТА–ДТГ показаны стрелками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Крупнокристаллические порошки сульфида серебра Ag_2S разного размера синтезированы гидротермальным методом из водных растворов нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ или AgNO_3 и элементарной серы S или тиокарбамида как источников ионов S^{2-} . Порошки сульфида серебра получены гидротермальным методом также в спиртовых растворах AgNO_3 и элементарной серы с использованием этиленгликоля как растворителя.

Порошки сульфида серебра, синтезированные в водных растворах, содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Порошки, синтезированные в среде этиленгликоля как растворителя, наряду с моноклинным (пр. гр. $P2_1/c$) акантитом $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ содержат примесную фазу металлического серебра.

Частицы всех полученных порошков имеют сходную морфологию в виде прямоугольных параллелепипедов и кубов со сглаженными ребрами, но отличаются по размеру. Размер частиц синтезированных порошков сульфида серебра, определенный методами СЭМ и БЭТ, составляет от ~ 500 до ~ 2000 нм.

По данным ДТА–ДТГ, в синтезированных гидротермальным методом крупнокристаллических порошках сульфида серебра в области температур 435–451 К происходит обратимый фазовый переход акантит–аргентит.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А19-119031890029-7 (0397-2019-0001) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 34. P. 17676. <https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
2. Wang X., Yang S., Ma S. et al. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 1. P. 242. <https://doi.org/10.1039/C5CY00787A>
3. Gao L., Li Z., Liu J. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 44. P. 27515. <https://doi.org/10.1039/C7RA03955G>
4. Yang Y., Ashraf M.A., Fakhri A. et al. // Spectrochim. Acta A. 2021. V. 249. P. 119324. 7 pp. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119324>
5. Yang C., Li T., Guo Y. et al. // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 273. P. 121048. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121048>
6. Ren Z., Shen C., Yuan K. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 31. P. 103719. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103719>
7. Igbal M.W., Faisal M.M., Hassan ul H. et al. // J. Energy Stor. 2022. V. 52. Part A. P. 104847. 8 pp. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104847>

8. *Hassan H.U., Igbal M.W., Afzal A.M. et al.* // Intern. J. Energy Res. 2022. V. 46. № 8. P. 11346. <https://doi.org/10.1002/er.7932>
9. *Li C.V., Ding S.-N.* // Anal. Methods. 2015. V. 7. № 10. P. 4348. <https://doi.org/10.1039/C5AY00685F>
10. *Lim W.P., Zhang Z., Low H.Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 42. P. 5685. <https://doi.org/10.1002/anie.200460566>
11. *Wang X.B., Liu W.M., Hao J.C. et al.* // Chem. Lett. 2005. V. 34. № 12. P. 1664. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.1664>
12. *Dong L.H., Chu Y., Liu Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 317. № 2. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.055>
13. *Chen M.H., Gao L.* // Mater. Lett. 2006. V. 60. № 8. P. 1059. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.077>
14. *Zhang C.L., Zhang S.M., Yu L.G. et al.* // Mater. Lett. 2012. V. 85. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.112>
15. *Lv L.Y., Wang H.* // Mater. Lett. 2014. V. 121. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.121>
16. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A.* // Superlat. Microstr. 2015. V. 83. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
17. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Chukin A.V. et al.* // Phys. Chem. 2016. V. 18. № 6. P. 4617. <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>
18. *Kaowphong S.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 189. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.010>
19. *Sadovnikov S.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1309. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100115>
20. *Khaleelullah M.M.S.I., Dheivasigamani T., Natarajan P. et al.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 468. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.081>
21. *Chen Y., Liang Y., Li T. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 555. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.026>
22. *Munaro J., Dolceta P., Nappini S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 514. P. 145856. 9 pp. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145856>
23. *Sadovnikov S.I., Kozlova E.A., Gerasimov E.Yu. et al.* // Int. J. Hydrogen. Energy. 2017. V. 42. № 40. P. 25258. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.145>
24. Match! Version 1.10. Phase Identification from Powder Diffraction © 2003–2010 Crystal Impact.
25. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
26. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
27. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 17. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004>
28. *Greg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Acad. Press, 1982. 304 p.
29. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
30. *Perrott C.M., Fletcher N.H.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2344. <https://doi.org/10.1063/1.1671386>
31. *Thompson W.T., Flengas S.N.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 9. P. 1550. <https://doi.org/10.1139/v71-252>
32. *Okazaki H., Takano A.* // Z. Naturforsch. A. 1985. V. 40. № 10. P. 986. <https://doi.org/10.1515/zna-1985-1004>
33. *Grønvald F., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 4. P. 381. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90084-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90084-4)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.4:620.186

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА $\text{InSb}\langle\text{Ni, Mn}\rangle$

© 2023 г. В. П. Саныгин^а, *, О. Н. Пашкова^а

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

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

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии исследован сплав $\text{InSb} + 1 \text{ ат. \% Ni} + 1 \text{ ат. \% Mn}$. Установлено наличие фазы Гейслера на основе NiMnSb в виде микровключений на дислокациях InSb . Химический состав микровключений на скоплении дислокаций лежит в интервале от $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$ до $\text{Ni}_{1,2}\text{MnSb}$, а на отдельных дислокациях приближается по составу к $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$. Однако возникающие в процессе синтеза объемные структурные дефекты в виде микропор и упругие деформации вокруг них являются основными проблемами при создании когерентного материала с беспрепятственным движением поляризованных электронов по всему объему.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, дислокации, сегрегация примесей

DOI: 10.31857/S0044457X22601961, **EDN:** SMSYCA

ВВЕДЕНИЕ

Структурные параметры сплавов Гейслера близки к параметрам полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, а температура Кюри у многих из них выше комнатной, в результате чего материалы в виде кластеров сплавов в полупроводниковых матрицах являются перспективными потенциальными материалами спинтроники [1, 2].

В связи с этим последнее десятилетие методом зонной теории на основе первых принципов интенсивно изучаются границы раздела сплавов Гейслера с полупроводниками [3–6]. Продemonстрировано, что на границе раздела может сохраняться высокая степень спиновой поляризации.

Наиболее изученными являются свойства сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga . В сплавах этой системы было найдено мартенситное превращение – фазовый переход I рода [7]. В дальнейшем превращения данного типа были открыты в сплавах системы Ni–Mn–Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) [8–10].

Наличие мартенситного перехода приводит к появлению целого ряда эффектов, таких как колоссальное магнитосопротивление, магнитная и немагнитная память формы, отрицательный магнитокалорический эффект, эффект обменного смещения и т.д. [11–13]. В частности, это касается сплава Гейслера NiMnSb .

Поликристаллические образцы ферромагнитного сплава Гейслера NiMnSb с температурой Кюри $T_c = 730 \text{ K}$ в основном получали методом дуговой плавки из высокочистых составляющих

элементов [14–16]. К тому же NiMnSb является одним из первых полуметаллических сплавов, в котором теоретически была предсказана 100%-ная спиновая поляризация носителей заряда [17]. Однако экспериментальные исследования показывают спиновую поляризацию в пределах 35–50% [15, 18, 19].

Чтобы повысить спиновую поляризацию, следует использовать кристаллические структуры, образованные идентичными кристаллическими решетками на основе одной и той же элементарной ячейки Бравэ. В результате появляется возможность возникновения плавного перехода из кристаллической решетки матрицы в кристаллическую решетку включения и наоборот.

В данном случае кристаллические структуры полупроводниковой матрицы InSb и сплавов Ni–Mn–Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) образованы идентичными кристаллическими решетками на основе гранцентрированной элементарной ячейки Бравэ F. В результате возникает возможность плавного перехода из решетки сплавов Ni–Mn–Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) в решетку InSb . Возникающая при этом упругая деформация, называемая когерентной, обеспечивает условия для беспрепятственного движения поляризованных электронов по всему объему спинового материала [20].

В работе [21] представлены результаты исследования полупроводника InSb , совместно легированного Ni и Mn. Рентгенофазовый анализ порошка полученного образца показал, предпо-

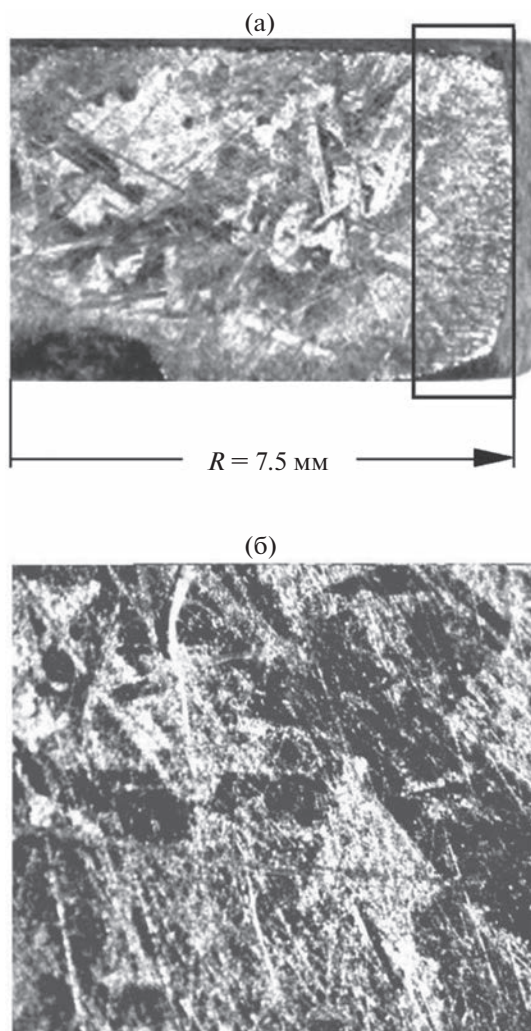


Рис. 1. Микроструктура образца $\text{InSb} + 1 \text{ ат. \% Ni} + 1 \text{ ат. \% Mn}$: а – внешний вид образца (область внешней столбчатой микроструктуры выделена прямоугольником); б – микроструктура внутренней крупноблочной области образца с многочисленными ямками травления.

жительно, содержание малых количеств сплава Гейслера $\text{Ni}_{1.1}\text{MnSb}$ с соответствующей ему $T_c = 680\text{--}690 \text{ K}$.

В настоящей работе исследована микроструктура закаленного сплава $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$, в котором образуются магнитные микровключения. Определено расположение микровключений в матрице полупроводника и проведен их химический анализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для получения образцов антимонида индия, совместно ле-

гированного Ni (1 ат. %) и Mn (1 ат. %), использовали антимонид индия марки ИСЭ-2 “в”, высокочистый Ni с общим содержанием примеси $< 10^{-4}$ мас. % и двукратно пересублимированный Mn. Компоненты перетирали для получения смеси, затем помещали в кварцевую ампулу, которую после вакуумной откачки до $p = 10^{-3}$ Па запаивали. Синтез сплавов $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$ проводили при $T = 1100 \text{ K}$, выдерживали при этой температуре в течение 40 ч, а затем закаливали в воде со льдом.

Для проведения исследований из средней части слитка изготавливали поперечный металлографический шлиф.

Исследование поверхности шлифа проводили методом оптической микроскопии (ОМ) на микроскопах МССО и БИОЛАМ-М с регистрацией изображения цифровой камерой Levenhuk C-Series и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 (ЦКП ИОНХ РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [22, 23] установлено, что ~80% поверхности металлографических шлифов, изготовленных из закаленных образцов антимонида индия, легированных Mn, заняты зернами столбчатой микроструктуры – одной из трех зон неравновесной кристаллизации сплавов [24].

Согласно данным ОМ (рис. 1а), поперечный металлографический шлиф из слитка закаленного расплава $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$ состоит в основном из различающихся по контрасту крупных кристаллических блоков, опоясанных тонким слоем столбчатых микрокристаллов.

На рис. 1б приведена микроструктура внутренней зоны кристаллизации, на которой видно, что светлые и темные блоки микроструктуры испещрены вертикальными выходами дислокаций в виде ямок травления.

По данным СЭМ (рис. 2а), распределение интенсивности рентгеновского излучения Mn и Ni (рис. 2б) вдоль линии сканирования электронным зондом области столбчатой микроструктуры происходит плавно и постепенно. Согласно проведенному анализу, во внешнем слое столбчатой микроструктуры растворены сотые доли ат. % Ni и Mn.

Методом СЭМ были исследованы также области центральной части металлографического шлифа с наибольшей плотностью ямок травления. На рис. 3 приведен результат сканирования электронным зондом по линии, содержащей ямки травления, согласно которому интенсивность рентгеновского излучения Ni и Mn имеет резкие выбросы в одних и тех же точках сканирования, в

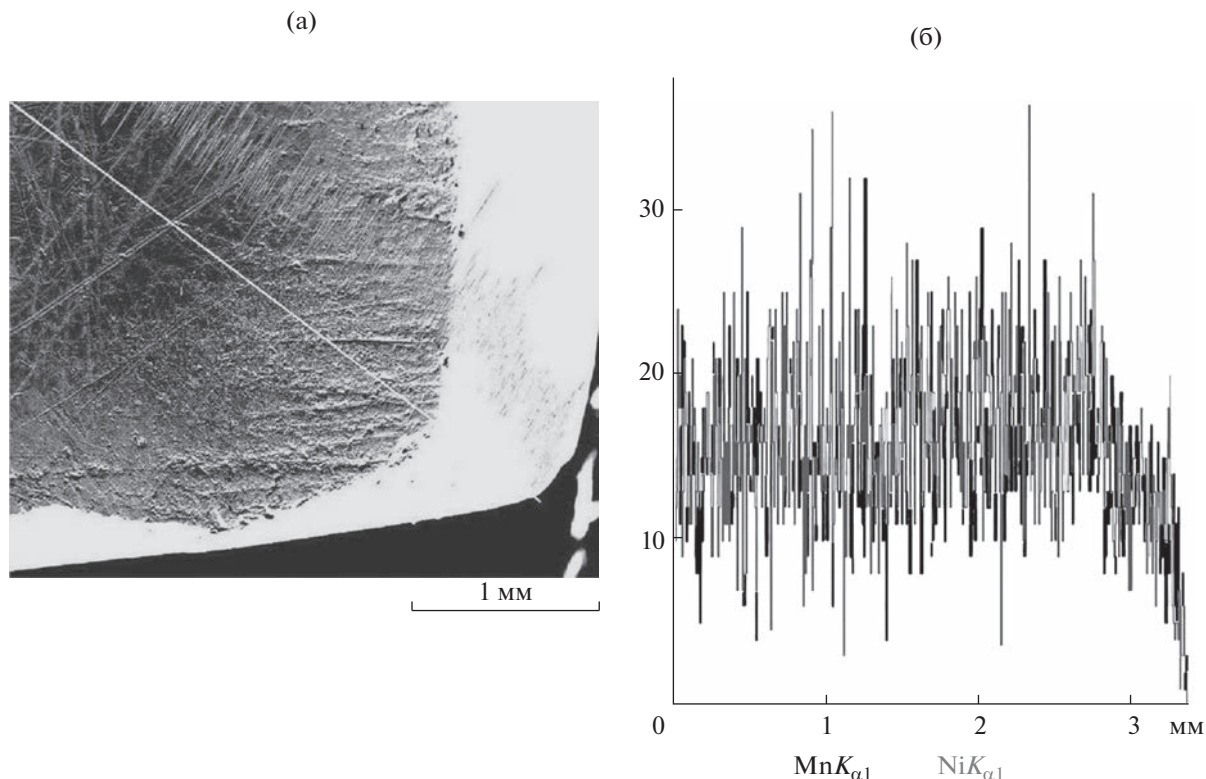


Рис. 2. Микроструктура внешней столбчатой области образца (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения Ni и Mn вдоль линии сканирования электронным зондом (б).

то время как в промежутках между ними интенсивность излучения не превышает фоновых значений.

На основании рис. 3 сделан вывод о том, что основной объем материала свободен от примесей. При этом атомы Ni и Mn в основном сегрегируют попарно на дислокациях — линейных дефектах кристаллической решетки антимонида индия, образуя включения химических соединений с участием обоих примесных элементов.

Для уточнения фазового состава соединений в точках с максимальной интенсивностью излучения Ni и Mn был выполнен элементный анализ на In, Sb, Ni и Mn.

На рис. 4. приведена микроструктура внутренней области шлифа и распределение элементов In, Sb, Ni и Mn по площади сканирования.

На карте распределения элементов присутствует микропора (кольцо в центре) и микровключения фазы Гейслера на скоплении дислокаций (участки 1, 3, 4) и на отдельных дислокациях (участки 5, 6). Элементный состав микровключений на скоплении дислокаций включает участки с содержанием Ni—Mn—Sb и Ni—Mn—Sb со следами In. Химический состав этих фаз лежит в ин-

тервале от $\text{Ni}_{1.1}\text{MnSb}$ до $\text{Ni}_{1.2}\text{MnSb}$. Например, микровключение (точка на участке 3) имеет следующий состав: Ni — 36.46 ат. %, Mn — 33.47 ат. %, Sb — 30.08 ат. % ($\text{Ni}_{1.15}\text{MnSb}$).

Также виден участок выхода дислокаций полупроводника InSb, свободных от примесных элементов (участок 2). Микровключения на отдельных дислокациях в основном состоят из фаз, близких по составу к $\text{Ni}_{1.1}\text{MnSb}$.

В точке 6 видно единичное микровключение, обогащенное Mn и Ni. Недостаток атомов элемента V группы (Sb) приводит к сегрегации на дислокации излишков атомов Mn и Ni, не нашедших связи с атомами Sb.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено наличие фазы Гейслера в матрице полупроводника. Ее существование объясняется тем, что кристаллические структуры NiMnSb и InSb образованы идентичными кристаллическими решетками на основе гранецентрированной элементарной ячейки Браве F, но имеющими разные размеры: $a = 5.944$ [25] и $6.47937 \text{ \AA}$ [26] соответственно.

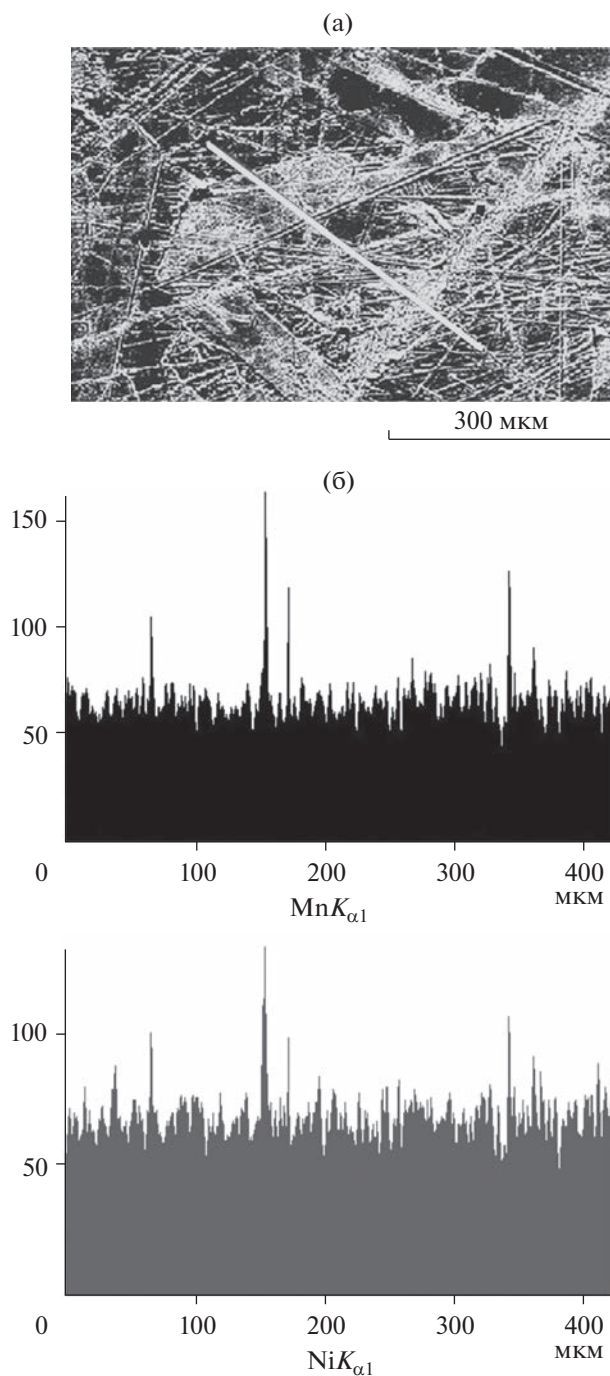


Рис. 3. Микроструктура внутренней крупноблочной области образца (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения Ni и Mn вдоль линии сканирования электронным зондом (б).

Учитывая, что по мере приближения к микропорам напряжения в скоплениях дислокаций меняются, меняются и условия для выпадения микровключений того или иного состава. На всем протяжении скопления дислокаций могут возникать как условия, благоприятные для плавного перехода решетки InSb в решетку фазы Гейслера, так и условия для срабатывания обыкновенного

механизма сегрегации атомов примеси за счет гидростатического сжатия и растяжения в области лишней полуплоскости.

В результате на отдельных участках скопления дислокаций возникают условия для беспрепятственного движения поляризованных электронов по объему синтезированного материала.

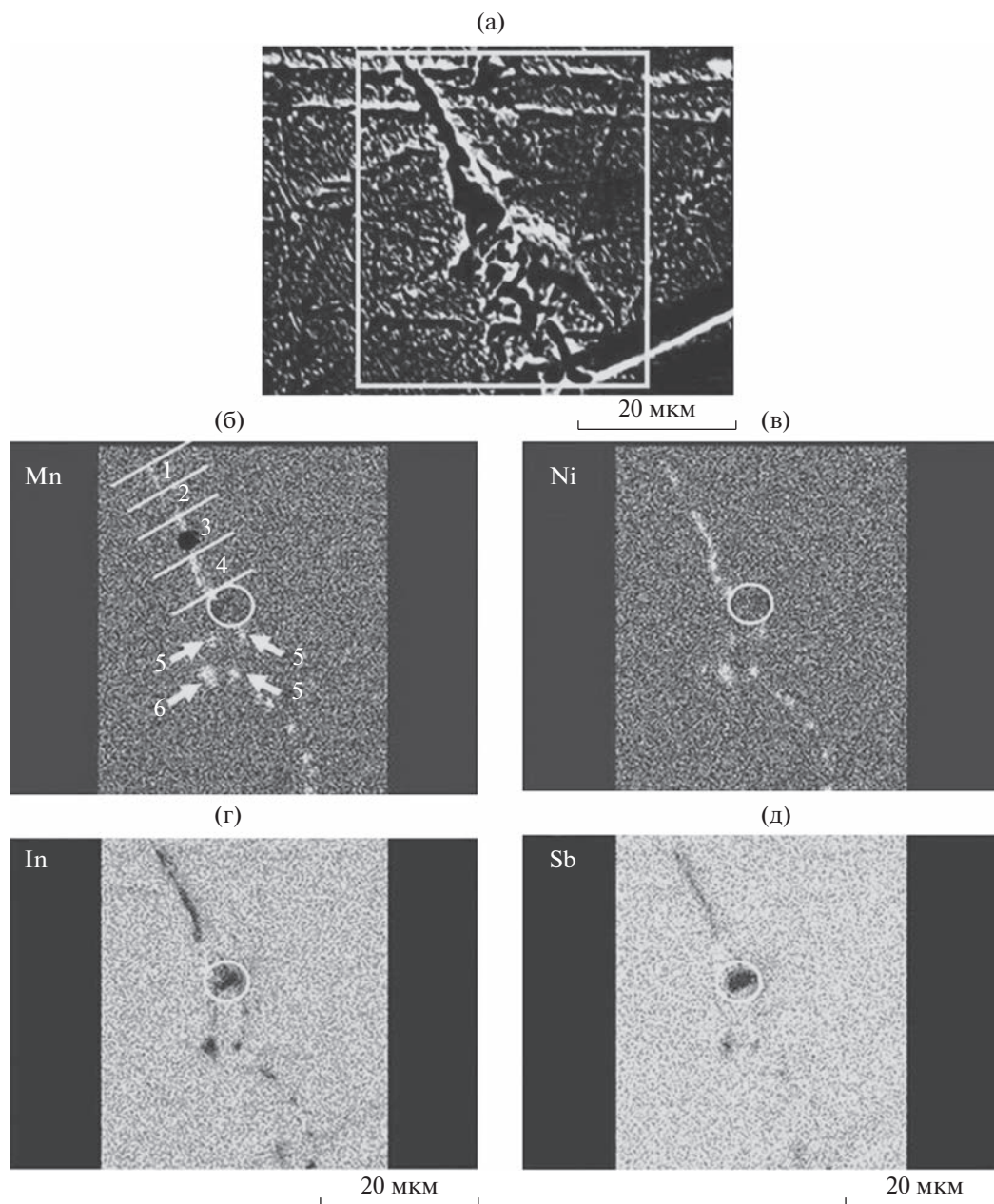


Рис. 4. Микроструктура внутренней крупноблочной области образца (а) и распределение элементов Mn (б), Ni (в), In (г) и Sb (д) по площади.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ОМ и СЭМ исследован металлографический шлиф образца $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$. Подтверждено наличие фаз Гейслера в образце, выпадающих в виде микровключений на дислокациях крупноблочного поликристалла InSb .

Вместе с тем в синтезированном материале обнаружены микропоры, являющиеся препятствием движению дислокаций в InSb . В местах скопления дислокаций у микропоры сегрегирующие

на них атомы примеси образуют участки различных элементных составов, а именно: Ni-Mn-Sb и Ni-Mn-Sb со следами In . На отдельных дислокациях выпадают микровключения, близкие по составу к $\text{Ni}_{1.1}\text{MnSb}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Acet M., Manosa L., Planes A.* // Handbook of Magnetic Materials. 2011. V. 19. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53780-5.00004-1>
2. *Ril A.I., Marenkin S.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 13. P. 2113.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601684>
3. *Еремеев С.В., Бакулин А.В., Кулькова С.Е.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. № 2. С. 393.
4. *Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 2. С. 250.
5. *Galanakis I., Lezaik M., Bihlmayer G., Blugel S.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 21. P. 214431.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214431>
6. *Wijs G.A., Groot R.A.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 020402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.020402>
7. *Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 10. P. 1746.
<https://doi.org/10.1063/1.1458075>
8. *Khan M., Dubenko I., Stadler S., Ali N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. № 23. P. 235204.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/23/235204>
9. *Chatterjee S., Giri S., Majumdar S. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 34. P. 346213.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346213>
10. *Krenke T., Duman E., Acet M. et al.* // Nature Materials. 2005. T. 4. № 6. P. 450.
<https://doi.org/10.1038/nmat1395>
11. *Du J., Zheng Q., Ren W. J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 18. P. 5523.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/001>
12. *Sutou Y., Imano Y., Koeda N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 19. P. 4358.
<https://doi.org/10.1063/1.1808879>
13. *Dubenko I., Pathak A., Stadler S. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 092408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.092408>
14. *Gardelis S., Androulakis J., Migiakis P. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 12. P. 8063.
<https://doi.org/10.1063/1.1739293>
15. *Gardelis S., Androulakis J., Monnereau O. et al.* // J. Phys.: Conference Series. Second Conference on Microelectronics, Microsystems and Nanotechnology. 2005. V. 10. P. 167.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/041>
16. *Wang F.F., Fukuhara T., Maezawa K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. № 2. P. 25502.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.025502>
17. *Groot R.F., Mueller F.M.* // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024.
18. *Ryba T., Vargova Z., Varga R. et al.* // Acta Phys. Pol., A. 2014. V. 126. № 1. P. 206.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.206>
19. *Ritchie L., Xiao G., Ji Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 10. P. 104430.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104430>
20. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978. 392 с.
21. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 941.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090148>
22. *Пашкова О.Н., Саныгин В.П., Иванов В.А. и др.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 519.
23. *Саныгин В.П., Лобанов Н.Н., Изотов А.Д. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 968.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14090139>
24. *Кащенко Г.А.* Основы металловедения. М.: Металлургиздат, 1950. 640 с.
25. *Webster P.J., Mankikar R.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 1984. V. 42. № 3. P. 300.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90113-6)
26. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник.* М.: Наука, 1979.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 535.373.1

Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉: Yb³⁺, Er³⁺: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

© 2023 г. О. А. Липина^а, Т. С. Спиридонова^{б, *}, Я. В. Бакланова^а, Е. Г. Хайкина^{б, с}

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

^бБайкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

^сБурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

*e-mail: spiridonova-25@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тригональных твердых растворов Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉ ($x = 0.0025-0.0375$) и Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉ ($y = 0.005-0.015$) на основе тройного вольфрамата Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉, полученных по керамической технологии. Возбуждение порошков инфракрасным излучением лазерного модуля ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 45$ мВт/мм²) приводит к возникновению яркого свечения зеленого цвета. Наибольшая интенсивность полос в области 515–540 нм ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 540–575 нм ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и 645–680 нм ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) наблюдается для образца Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉. Для данного состава изучены мощностные и температурные зависимости оптических характеристик, предложен механизм переноса энергии между оптическими центрами, определены координаты цветности. На основании полученных данных сделан вывод о возможности применения Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ в качестве материала для бесконтактной люминесцентной термометрии.

Ключевые слова: люминесценция, вольфрамат, эрбий, иттербий, бесконтактная термометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22601973, **EDN:** SMUCYJ

ВВЕДЕНИЕ

Широкая гамма составов и структур вольфраматов предопределяет разнообразие их функциональных (лазерных, сцинтилляционных, сегнетоактивных, теплофизических, каталитических, электрохимических, магнитных и др.) свойств и областей применения [1–19], что способствует все более возрастающему интересу исследователей к этому классу неорганических соединений. Многие из данных фаз обладают химической, термической и радиационной устойчивостью, не токсичны и могут быть получены традиционным методом твердофазного спекания стехиометрических смесей. К основным достоинствам вольфраматов следует также отнести относительно низкие по сравнению с другими кислородсодержащими соединениями значения фоновой энергии решетки ($h\nu \leq 900$ см⁻¹) [11, 20], что позволяет создавать на их основе эффективные оптические материалы, люминесцирующие как в стоксовой, так и в антистоксовой области спектра относительно частоты возбуждающего излучения [21–30].

Использование антистоксовых (ап-конверсионных) люминофоров позволяет конвертировать несколько фотонов с низкой энергией в фотоны с более высокой энергией, в частности преобразовывать инфракрасное излучение коммерческого светодиода в излучение видимого диапазона длин волн. Данная группа материалов находит широкое применение в фотовольтаике, биомедицине, при создании элементов защиты ценных бумаг, люминесцирующих покрытий для бесконтактного измерения температуры и в других областях [31–37]. При синтезе люминофоров нередко в оптическую матрицу вводят ионы Yb³⁺ в качестве иона-сенситизатора, способного эффективно поглощать энергию излучения коммерческого светодиода и передавать ее иону-активатору, в качестве которого могут выступать Er³⁺, Tm³⁺ или Ho³⁺ [38–45].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению спектрально-люминесцентных свойств тройного вольфрамата Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉, содопированного ионами иттербия и эрбия. По результатам проведенных исследований определен оптимальный состав люминофора, позволяющий

наиболее эффективно преобразовывать излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм в видимый диапазон длин волн. На заключительном этапе работы проведены высокотемпературные исследования оптических характеристик, рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура и чистота цвета, определены значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности, на основании чего сделан вывод о возможности применения $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной термометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$: Yb^{3+} , Er^{3+} использовали коммерчески доступные WO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Rb_2CO_3 , Sc_2O_3 (ос. ч.), оксиды эрбия и иттербия с содержанием основного компонента не менее 99.9%. Безводный Na_2WO_4 получали прокаливанием кристаллогидрата при 550–600°C, вольфрамат Rb_2WO_4 – высокотемпературным отжигом стехиометрической смеси Rb_2CO_3 и WO_3 (450–550°C, 80 ч), $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ – Sc_2O_3 и WO_3 (500–850°C, 80 ч). $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}$, Yb) синтезировали многостадийным прокаливанием стехиометрических количеств Ln_2O_3 и WO_3 (начальная температура отжига составляла 450°C, конечная – 850°C, общее время термической обработки 80–100 ч, через каждые 15–20 ч проводили промежуточные перетиравания). Однофазность синтезированных средних вольфраматов контролировали рентгенографически. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с литературными данными [46] и материалами базы данных ICDD PDF-2 [47].

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$, вторичный монокроматор, шаг сканирования 0.02079°). Определение параметров элементарной ячейки выполняли методом Ритвельда [48] с использованием программы TOPAS 4.2 [49].

Спектры ап-конверсионной люминесценции получены методом синхронной съемки с использованием монохроматора МДР-204 (ООО “Ломо Фотоника”) и счетчика фотонов на основе ФЭУ R928 (Hamamatsu). Внешним источником возбуждения служил ИК-лазерный модуль с $\lambda = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 45$ мВт/мм² (KLM-H980-200-5, ФТИ-Оptronik). При проведении высокотемпературных измерений в диапазоне 298–498 К порошок $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ помещали в термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd). Цветовые координаты рассчитывали из спектров люминесценции с помощью кривых сложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ является представителем выявленного ранее семейства тригональных (пр. гр. $R32$) тройных вольфраматов и

молибдатов общей формулы $\text{M}'_5\text{M}''_7\text{R}_2(\text{XO}_4)_9$ ($\text{M}' = \text{Ag}$, Na , $\text{M}'' = \text{Rb}$, $\text{R} = \text{Sc}$, $\text{X} = \text{Mo}$, W ; $\text{M}' = \text{Ag}$, $\text{M}'' = \text{Cs}$, $\text{R} = \text{Sc}$, $\text{X} = \text{Mo}$; $\text{M}' = \text{Na}$, $\text{M}'' = \text{Cs}$, $\text{R} = \text{Tm}$, Yb , Lu , Sc , $\text{X} = \text{Mo}$) [50–53], формирующих собственный структурный тип, не имеющий аналогов среди других соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Структура двух членов этого семейства (тройного молибдата натрия-цезия-иттербия и тройного вольфрамата серебра-рубидия-скандия) определена методом РСА по монокристалльным данным, строение $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{XO}_4)_9$ ($\text{X} = \text{Mo}$, W) уточнено по порошковым данным методом Ритвельда [50–52].

Согласно [51], в структуре $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$, общий вид которой представлен на рис. 1, восемь из девяти базисных атомов металлов располагаются в частных, а W1 и все шесть базисных атомов кислорода – в общих позициях. Атомы вольфрама имеют тетраэдрическое, атомы скандия, а также Na1 и Na3 – октаэдрическое кислородное окружение. Атом Na2 обладает тригонально-призматической координацией, КЧ атомов Rb1 и Rb2 равно 9, Rb3 – 8.

Рентгенографически изучена возможность образования содопированных иттербием и эрбием твердых растворов на основе тройного вольфрамата $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ и по стандартной керамической технологии отжигом стехиометрических количеств средних вольфраматов при 500–550°C в течение 120–150 ч получены в однофазном состоянии две серии образцов состава $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ ($x = 0.0025$ – 0.0375) и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ ($y = 0.005$ – 0.015). С увеличением содержания эрбия, обладающего наибольшим размером из трехзарядных катионов, входящих в состав рассматриваемых фаз (для КЧ = 6 значения ионных радиусов Er^{3+} , Yb^{3+} и Sc^{3+} равны 0.89, 0.868 и 0.745 Å соответственно [54]), параметры и объемы элементарных ячеек незначительно возрастают, а положение рефлексов на дифрактограммах закономерно смещается в сторону меньших углов (рис. 2, табл. 1).

При возбуждении ИК-излучением ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) лазерного модуля вольфраматы $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ люминесцируют в области 400–700 нм. На рис. 3а представлен спектр ап-конверсионной люминесценции образца $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$. Порошок данного состава обладает наибольшей интенсивностью люминесценции в серии $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ с фиксированным суммарным содержанием ионов

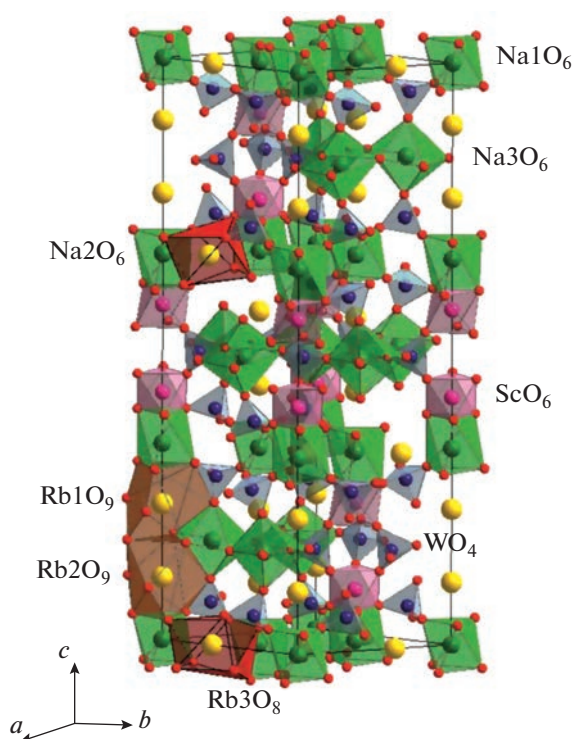


Рис. 1. Общий вид структуры Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉ [51].

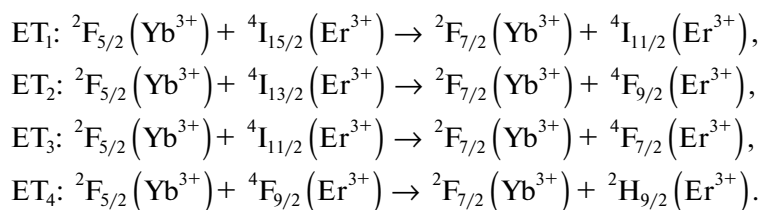
Yb³⁺ и Er³⁺ (рис. 3б). Определенное в данном случае оптимальное соотношение между ионами (*R*) составило 2/3 и в дальнейшем было зафиксировано при синтезе образцов Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉, необходимых для определения оптимального соотношения ионов скандия и допантов. Рентгенографически установлено, что область существования данных твердых растворов достаточно ограничена ($0 \leq y \leq 0.015$), однако, как видно из рис. 3в, введение люминесцирующих ионов в больших концентрациях и не требуется: выявленный ранее состав

Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ оказался оптимальным и для серии Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉.

Наиболее интенсивные линии в спектрах люминесценции Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ находятся в диапазоне 515–575 нм (рис. 3а) и обусловлены переходами ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} в ионах Er³⁺. Менее интенсивные полосы при 403–417 и 645–680 нм связаны с переходами ²H_{9/2} → ⁴I_{15/2} и ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} соответственно. Наличие пика в высокоэнергетической части спектра свидетельствует о высокой эффективности процессов передачи энергии в рассматриваемом вольфрамите. Отметим, что, согласно литературным данным, люминесценцией с $\lambda_{\text{em}} \sim 411$ нм обладает ограниченное количество кислородсодержащих соединений, среди которых NaLaMgWO₆: Yb³⁺, Er³⁺ [27], Ca₃Al₂Ge₃O₁₂: Yb³⁺, Er³⁺ [55], Gd₂O₃: Yb³⁺, Er³⁺ [56], La₂O₃: Yb³⁺, Er³⁺ [57], M₂O₂S: Yb³⁺, Er³⁺ (M = Gd, La, Y) [58], La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄: Yb³⁺, Er³⁺ [59], BaZrO₃: Yb³⁺, Er³⁺ [60] и CaYb_{2-x}Er_xGe₃O₁₀ [61].

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности основных эмиссионных линий в спектрах Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ от плотности мощности возбуждающего ИК-излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P = 6.5\text{--}45.0$ мВт/мм²). Показано, что в исследуемом диапазоне плотностей зависимости близки к квадратичным, что указывает на протекание двухфотонных процессов для линий, обусловленных переходами с уровней ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} и ⁴F_{9/2} ионов Er³⁺ [62].

Механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в образцах Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉ и Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉, приведенный на рис. 5, подразумевает протекание четырех процессов переноса энергии (ЕТ):



Согласно данной модели, энергия падающего излучения в большей степени поглощается Yb³⁺, что приводит к переходу ионов в возбужденное состояние ²F_{5/2}. Последующий процесс передачи энергии (ЕТ₁) способствует заполнению ⁴I_{11/2}-уровня ионов Er³⁺. Далее в результате ЕТ₃ возможен переход ионов Er³⁺ с данного состояния на уровень ⁴F_{7/2}. Последующий процесс многофотонной релаксации способствует заполнению со-

стояний ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}, являющихся начальными для люминесценции в области 515–575 нм, а также нижележащего уровня ⁴F_{9/2}, ответственного за появление свечения в области 645–680 нм. Отметим, что заполнение состояния ⁴F_{9/2} может происходить также и за счет переноса энергии ЕТ₂. Четвертый процесс переноса энергии, обеспечивающий заселение состояния ²H_{9/2}, является наименее изученным и спорным. Согласно традици-

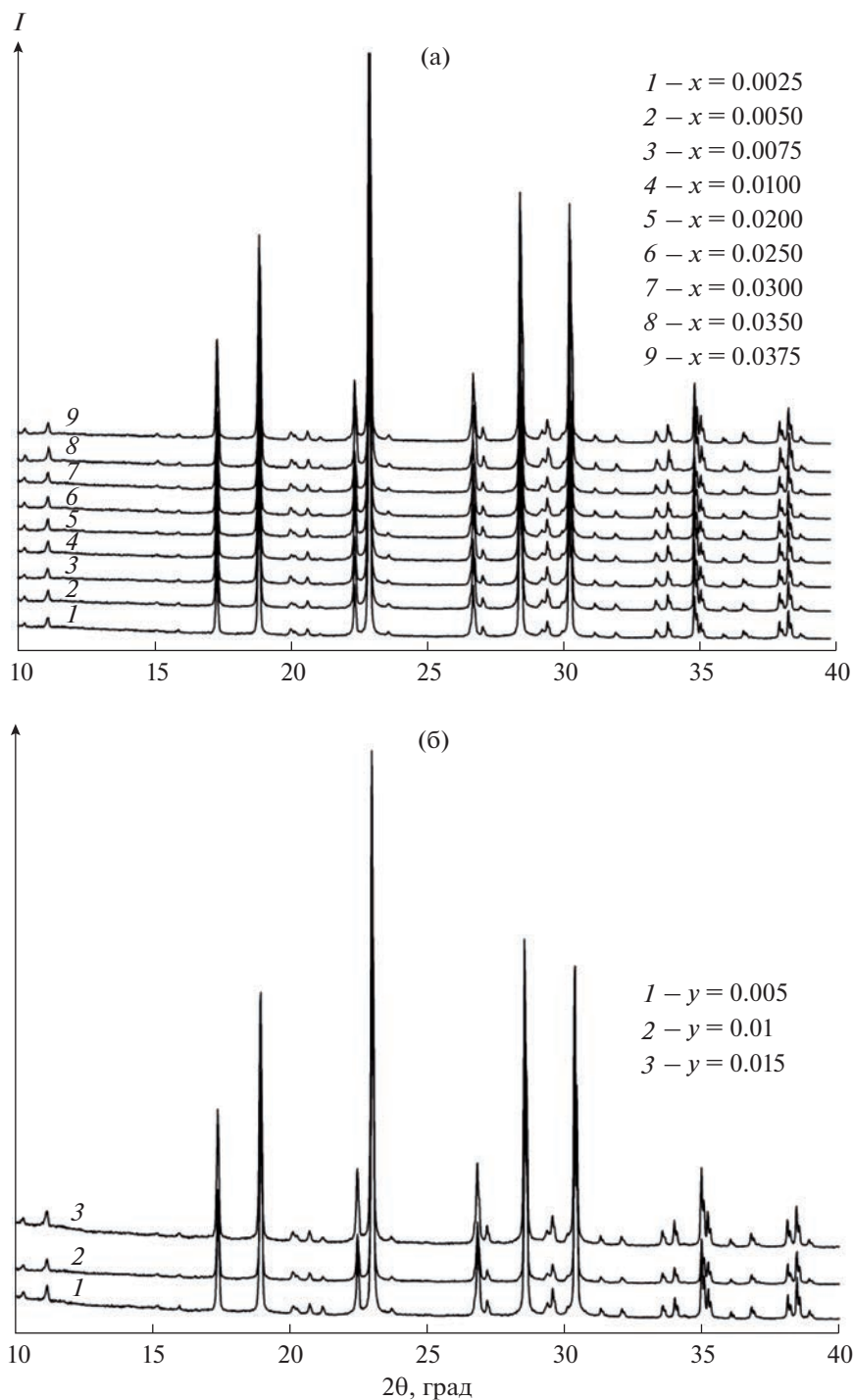


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ ($x = 0.0025-0.0375$) (а) и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ ($y = 0.005-0.015$) (б).

онной модели, предложенной F. Auzel в 1966 г. [63], в нем принимает участие $^4\text{F}_{9/2}$ -состояние Er^{3+} , тогда как в более поздних работах авторы говорят о возможности поглощения энергии возбужденным состоянием $^4\text{S}_{3/2}$ с последующим переходом на $^4\text{G}/^2\text{K}$ -уровни [64].

Для вольфрамата состава $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ дополнительно проведены высокотемпературные измерения оптических характеристик в диапазоне 298–498 К. Спектры ап-конверсионной люминесценции образца, снятые в режиме ступенчатого нагрева, представлены на рис. 6а.

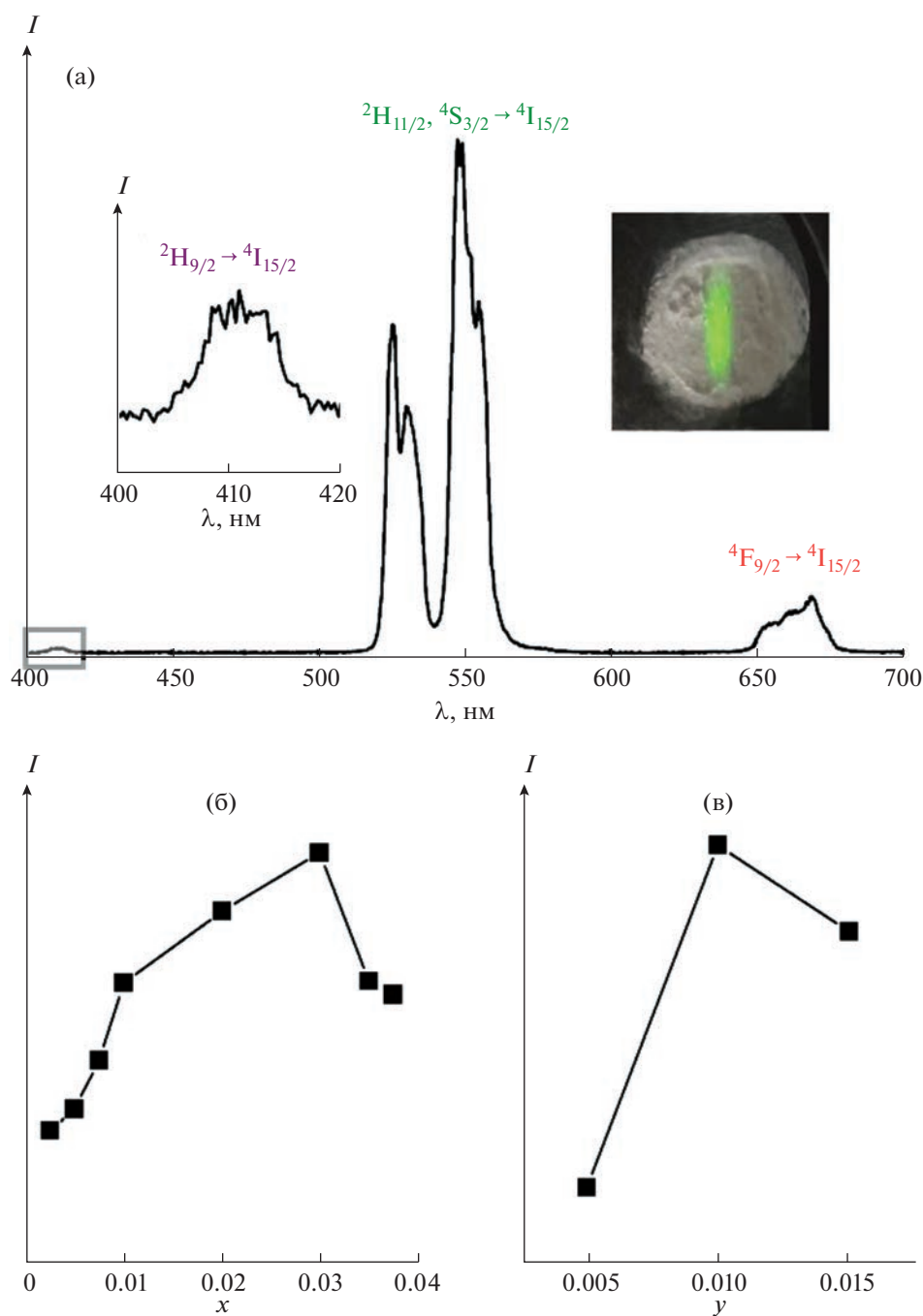


Рис. 3. Спектр ап-конверсионной люминесценции и фотография свечения образца Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉, $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P = 45$ мВт/мм² (а), зависимости интегральной интенсивности люминесценции от концентрации допантов в Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉ (б) и Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉ (в).

Обращает на себя внимание неравномерное снижение интенсивности основных люминесцентных линий. Наибольшее снижение интенсивности (~84%) наблюдается для пиков, расположенных в области 540–575 нм (переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), в то время как для полос в диапазоне 515–540 нм (переход $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) спад не такой существенный: $I_{498 \text{ К}} = 0.59 \times I_{298 \text{ К}}$. Основная причина этого

явления — частичный температурно-индуцированный переход ионов Er³⁺ из возбужденного состояния $^4S_{3/2}$ в более высокоэнергетическое состояние $^2H_{11/2}$, что приводит к изменению заселенности данных уровней и, следовательно, соотношения между интенсивностями полос, расположенных в области 515–575 нм (FIR). Со-

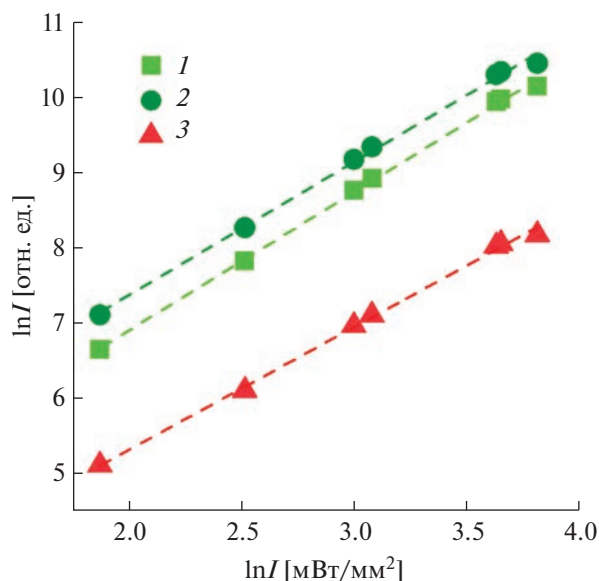


Рис. 4. Зависимости интенсивности основных люминесцентных линий в спектре $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ от мощности возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм): $\lambda_{\text{em}} = 515\text{--}540$ нм, переход $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{tg}\alpha = 1.84$ (1); $\lambda_{\text{em}} = 540\text{--}575$ нм, переход $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{tg}\alpha = 1.77$ (2); $\lambda_{\text{em}} = 645\text{--}680$ нм, переход $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{tg}\alpha = 1.63$ (3).

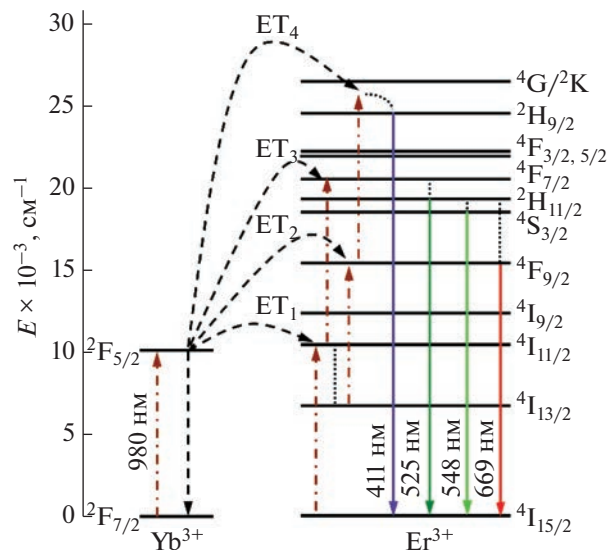


Рис. 5. Схема, демонстрирующая механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в образцах $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм. Пунктирными линиями изображены процессы переноса энергии, пунктирными с точкой – процессы возбуждения, точками – процессы мультифононной релаксации, непрерывными линиями – излучательные переходы.

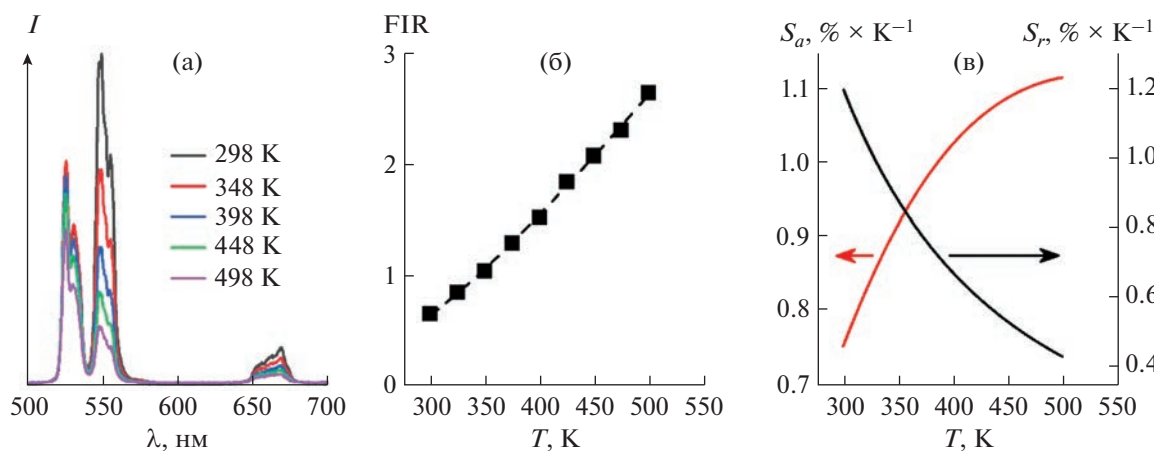


Рис. 6. Спектры люминесценции вольфрамата $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$, измеренные при различных температурах (а); температурная зависимость отношения интенсивностей (FIR) двух аналитических линий при 525 и 548 нм (б); абсолютная (S_a) и относительная (S_r) чувствительность измерения температуры (в).

гласно [36, 37], взаимосвязь $\text{FIR} = f(T)$ может быть описана уравнением:

$$\text{FIR} = I_{525 \text{ нм}} / I_{548 \text{ нм}} = A \exp(-\Delta E_{21} / k_B T), \quad (1)$$

где A – константа, ΔE_{21} – энергетический зазор между уровнями $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$, эВ; k_B – константа Больцмана, равная 8.617×10^{-5} эВ К $^{-1}$; T – температура, К.

Изменение величины FIR при нагреве $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ до температуры 498 К иллюстрирует рис. 6б. Экспериментальные точки хорошо описываются экспоненциальной зависимостью $\text{FIR} = 21.85 \times \exp(-1057.12/T)$, коэффициент детерминации R^2 составляет 99.88%. На основании полученных данных была рассчитана величина энергетического зазора ΔE_{21} , равная 0.091 эВ

Таблица 1. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05}–_xEr_x(WO₄)₉, где $x = 0.0025$ – 0.03 (пр. гр. $R32$, $Z = 3$)

x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0.0025	10.1978(1)	35.6302(5)	3208.99(9)
0.005	10.1994(1)	35.6327(4)	3210.18(6)
0.0075	10.2005(1)	35.6384(6)	3211.38(9)
0.01	10.2009(1)	35.6383(5)	3211.63(8)
0.02	10.2023(1)	35.6445(5)	3213.08(9)
0.03	10.2033(1)	35.6484(6)	3214.05(10)

(734 см^{–1}). Определенное значение согласуется с ранее опубликованными данными для других соединений, содержащих Er³⁺ [27, 39, 42].

Наличие температурно-зависимой оптической характеристики позволяет говорить о возможности дальнейшего применения Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ в качестве материала для бесконтактной флуоресцентной термометрии (FIR-термометрии) [36, 37]. Одной из важнейших характеристик FIR-датчика температуры является чувствительность, показывающая относительное изменение отношения интенсивностей флуоресценции при изменении температуры на один градус. Значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности определения температуры для Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ оценены из уравнений:

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

$$S_r = (1/FIR) \times (dFIR/dT) = \Delta E_{21}/k_B T^2. \quad (3)$$

Согласно полученным данным, максимальное значение S_a увеличивается от 0.75 до 1.12% × K^{–1} в диапазоне 298–498 K, в то время как величина S_r , постепенно уменьшается от 1.19 до 0.43% × K^{–1} (рис. 6в). Определенные максимальные значения S_a и S_r представлены в табл. 2 совместно с ранее опубликованными данными для ряда других неорганических соединений, активированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺ [27, 28, 38–43].

На заключительном этапе работы для люминофора состава Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура (CCT) и чистота цвета (CP) в сравнении с Международным стандартом CIE 1931 года. Формулы, по которым проводили расчет перечисленных величин, представлены ниже [65]:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33, \quad (4)$$

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e}, \quad (5)$$

$$CP = \sqrt{\frac{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (6)$$

где ($x_e = 0.332$, $y_e = 0.1858$), ($x_i = 0.333$, $y_i = 0.333$), ($x_d = 0.290$, $y_d = 0.700$) – координаты “эпицентра” на диаграмме цветности белого источника света и излучения с доминирующей длиной волны ($\lambda_{em} = 548$ нм).

Согласно диаграмме цветности, предложенной K.L. Kelly в 1943 г. [66], вольфрамат Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ во всем исследованном температурном интервале обладает желто-зеленым (yellowish-green) излучением с коор-

Таблица 2. Значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности для соединений, активированных ионами Yb³⁺ и Er³⁺

Соединение	S_a (max), % × K ^{–1}	S_r (max), % × K ^{–1}	Литература
Na ₅ Rb ₇ Sc ₂ (WO ₄) ₉ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	1.12 (498 K)	1.19 (298 K)	Наст. работа
NaLaMgWO ₆ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	1.07 (508 K)	1.14 (298 K)	[27]
LiGd(WO ₄) ₂ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.95 (402 K)	2.51 (202 K)	[28]
NaLa(MoO ₄) ₂ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	2.3 (490 K)	1.58 (280 K)	[38]
Ba ₂ LaNbO ₆ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.13 (473 K)	1.10 (293 K)	[39]
β-Ga ₂ O ₃ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.356 (478 K)	1.08 (298 K)	[40]
LiLa ₉ Si ₆ O ₂₆ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.407 (470 K)	1.06 (298 K)	[41]
CaY ₂ Ge ₃ O ₁₀ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.51 (498 K)	1.09 (298 K)	[42]
BaY ₂ Ge ₃ O ₁₀ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.81 (498 K)	1.43 (298 K)	[43]

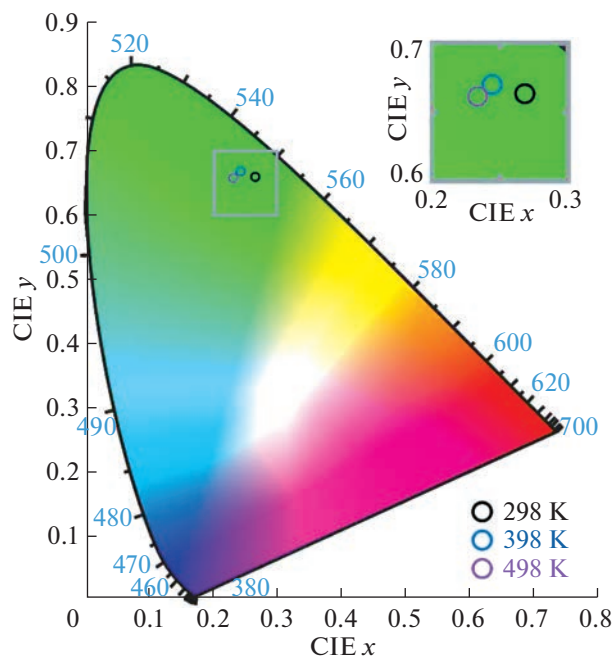


Рис. 7. Диаграмма цветности для люминофора $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$.

динатами $x = 0.267$, $y = 0.663$ при $T = 298$ К и $x = 0.235$, $y = 0.664$ при $T = 498$ К (рис. 7). Значение коррелированной цветовой температуры при этом варьируется в диапазоне 6508–7045 К, а чистота цвета достигает 96%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ ($x = 0.0025-0.0375$) и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ ($y = 0.005-0.015$) на основе тригонального тройного вольфрамата $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ (пр. гр. $R32$, $Z = 3$) синтезированы по керамической технологии. Спектры ап-конверсионной люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) состоят из полос в области 403–680 нм, обусловленных переходами $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . По результатам исследования концентрационных зависимостей установлено, что максимальной интенсивностью эмиссии обладает вольфрамат состава $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$, 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 абсолютной ($1.12\% \times \text{K}^{-1}$) и относительной ($1.19\% \times \text{K}^{-1}$) чувствительности позволяют говорить о перспективности дальнейшего использования $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной термометрии. Полученный результат стимулирует прове-

дение работ по изучению спектрально-люминесцентных свойств других представителей семейства тригональных тройных молибдатов и вольфраматов общей формулы $\text{M}'_5\text{M}''_7\text{R}_2(\text{XO}_4)_9$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00533).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminskii A.A. // *Laser Photon. Rev.* 2007. V. 1. № 2. P. 93. <https://doi.org/10.1002/lpor.200710008>
2. Yu Y., Wu S., Zhu X. et al. // *Opt. Mater.* 2021. V. 111. P. 110653. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110653>
3. Zhang L., Sun S., Lin Z. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 203. P. 676. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.016>
4. Xiao B., Huang Y., Zhang L. et al. // *PLoS ONE*. 2012. V. 7. P. e40229. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040229>
5. Li H., Zhang L., Wang G. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 478. P. 484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.079>
6. Belli P., Bernabei R., Borovlev Yu.A. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. 2019. V. 935. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
7. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R. et al. // *J. Instrumentation*. 2011. V. 6. P08011. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/6/08/P08011>
8. Isupov V.A. // *Ferroelectrics*. 2005. V. 321. P. 63. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>
9. Isupov V.A. // *Ferroelectrics*. 2005. V. 322. P. 83. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>
10. Lind C. // *Materials*. 2012. V. 5. P. 1125. <https://doi.org/10.3390/ma5061125>
11. Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.M., Ganjali M.R. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 12860. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5421-5>
12. Mishra S., Choudhary R.N.P., Parida S.K. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 17020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.257>
13. Kaimieva O.S., Sabirova I.E., Buyanova E.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1348. [Каймиева О.С., Сабирова И.Э., Буянова Е.С. и др. // *Журн. неорганич. химии*. 2022. Т. 67. P. 1211.] <https://doi.org/10.1134/S0036023622090054>
14. Muthamizh S., Suresh R., Giribabu K. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 619. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.049>

15. Assis M., Tello A.C.M., Abud F.S.A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 600. P. 154081.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154081>
16. Huang B., Wang H., Liang S. et al. // Energy Stor. Mater. 2020. V. 32. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.014>
17. Patil U., Khandare L., Late D.J. // Mater. Sci. Eng.: B. 2022. V. 284. P. 115874.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115874>
18. Hosseinpour M., Abdoos H., Mirzaee O. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 3. P. 4722.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.362>
19. Bravina S.L., Morozovsky N.V., Solodovnikov S.F. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 635.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.137>
20. Dkhilalli F., Megdiche Borchani S., Rasheed M. et al. // R. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 172214.
<https://doi.org/10.1098/rsos.172214>
21. Durairajan A., Suresh Kumar J., Thangaraju D. et al. // Superlattices Microstruct. 2016. V. 93. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.025>
22. Morozov V.A., Batuk D., Batuk M. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 8811.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03155>
23. Morozov V., Deyneko D., Basovich O. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 4788.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02029>
24. Keil Ja.-N., Paulsen Ch., Florian R. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 9225.
<https://doi.org/10.1039/d1dt00795e>
25. Wei B., Liu Zh., Xie Ch. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 12322.
<https://doi.org/10.1039/C5TC03165F>
26. Yang Y., Li F., Lu Y. et al. // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119234.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119234>
27. Zhang J., Jin C. // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.281>
28. Yun R., He J., Luo L. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 16062.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.180>
29. Lim Ch.S., Aleksandrovsky A., Molokeev M. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 228. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.032>
30. Bin X., Lin Zh., Zhang L. et al. // PLoS One. 2012. V. 7. № 7. e40631.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040631>
31. Van der Ende B.M., Aarts L., Meijerink A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 11081.
<https://doi.org/10.1039/B913877C>
32. Khare A. // J. Alloys Compd. 2020. V. 821. P. 153214.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153214>
33. Xiang G.T., Liu X.T., Xia Q. et al. // Talanta. 2021. V. 224. P. 121832.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121832>
34. Rafique R., Baek S.H., Phan L.M.T. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 99. P. 1067.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.046>
35. Bai. X., Cun Y., Xu Z. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 429. P. 132333.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132333>
36. 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>
37. 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.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102029-6.00006-3>
38. Wu Y., Suo H., He D. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 106. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.019>
39. Peng S., Lai F., Xiao Z. et al. // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118569.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118569>
40. Chen L., He K., Bai G. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 846. P. 156425.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156425>
41. Zhang J., Chen J., Jin C. // J. Alloys Compd. 2020. V. 846. P. 156397.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156397>
42. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.035>
43. Lipina O.A., Surat L.L., Melentsova A.A. et al. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. P. 1036. [Липина О.А., Сура-
рат Л.Л., Меленцова А.А. и др. // ФТТ. 2021. Т. 63. С. 944.]
<https://doi.org/10.1134/S1063783421070143>
44. Lim Ch.S., Atuchin V.V., Aleksandrovsky A.S. et al. // Mater. Lett. 2016. V. 181. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.121>
45. Zhou Y., Yan B., He X.-H. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 848.
<https://doi.org/10.1039/c3tc31880j>
46. Jain A., Ong Sh. P., Hautier G. et al. // APL Materials. 2013. V. 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323>
47. ICDD PDF-2 Data Base, Cards ## 01-074-2369, 01-073-2342, 01-089-4691
48. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
49. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
50. Spiridonova T.S., Solodovnikov S.F., Molokeev M.S. et al. // J Solid State Chem. 2022. V. 305. P. 122638.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>
51. Spiridonova T.S., Savina A.A., Kovtunets E.V. et al. // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. P. 20218412.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.4.12>
52. Basovich O.M., Uskova A.A., Solodovnikov S.F. et al. // Vest. Buryats Gos. Univ. Khim. Fiz. 2011. V. 3. P. 24. In Russian. [Басович О.М., Ускова А.А., Солодовни-
ков С.Ф. и др. // Вестник Бурятского государствен-
ного университета. 2011. Т. 3. С. 24.]
53. Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Basovich O.M. et al. // Chimica Techno Acta. 2015. V. 2. № 4. P. 356.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2015.2.4.032>

54. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* 1976. V. A32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
55. *Huang L., Liu X., Hu W. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 5550.
<https://doi.org/10.1063/1.1413494>
56. *Singh S.K., Kumar K., Rai S.B.* // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2009. V. 94. P. 165.
<https://doi.org/10.1007/s00340-008-3261-6>
57. *Singh S.K., Singh A.K., Kumar D. et al.* // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2010. V. 98. P. 173.
<https://doi.org/10.1007/s00340-009-3711-9>
58. *Pokhrel M., Kumar G.A., Sardar D.K.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 11595.
<https://doi.org/10.1039/C3TA12205K>
59. *Georgescu S., Voiculescu A.M., Matei C. et al.* // *Phys. B.* 2013. V. 413. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.045>
60. *Singh V., Rai V.K., Al-Shamery K. et al.* // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013. V. 108. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.073>
61. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* // *Opt. Mater.* 2016. V. 61. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.031>
62. *Pollnau M., Gamelin D.R., Lüthi S.R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 61. P. 3337.
63. *Auzel F.* // *C.R. Acad. Sci.* 1966. V. 263. P. 819.
64. *Anderson R.B., Smith S.J., May P.S. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 36.
<https://doi.org/10.1021/jz402366r>
65. *McCamy C.S.* // *Color Res. Appl.* 1992. V. 17. P. 142.
<https://doi.org/10.1002/col.5080170211>
66. *Kelly K.L.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1943. V. 33. P. 627.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.33.000627>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+544.023.57

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ НИЗКОГО И ВЫСОКОГО НАСЫЩЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Фадеев^{а, *}, А. П. Тронов^а, А. В. Толчев^а, Д. М. Галимов^б,
В. Е. Живулин^б, Р. С. Морозов^б, В. В. Авдин^б

^аЧелябинский государственный университет, ул. Молодогвардейцев, 70Б, Челябинск, 454136 Россия

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

*e-mail: vladislav_fadeev98@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

Методами высокого и низкого насыщения синтезированы и проанализированы слоистые двойные гидроксиды магния-алюминия и смешанные оксиды на их основе. Показано, что существенное влияние на фазовый состав и формирование наноразмерных частиц с большой площадью поверхности оказывает скорость введения магний-алюминиевых систем в среду осаждаемого вещества. Все полученные образцы исследованы методами термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, рентгеновской дифрактометрии, электронно-растровой микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской и инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: слоистый двойной гидроксид, смешанный оксид, магний, алюминий, наночастицы, активная площадь поверхности

DOI: 10.31857/S0044457X22602036, EDN: SNEVVM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время смешанные оксиды магния-алюминия на основе слоистых двойных гидроксидов привлекают все большее внимание исследователей с целью создания экологически безопасных катализаторов вследствие их большой площади поверхности [1, 2], кислотно-основных свойств [3–5], структурной стойкости, простоте и дешевизне синтеза и способности к легкой регенерации после эксплуатации [6]. Эти материалы содержат высокодисперсные компоненты, способствующие проведению сложных бифункциональных реакций. Существует множество источников, в которых сообщалось, что смешанные оксиды Mg–Al способны катализировать различные органические реакции с высокой селективностью и выходом продукта. К таким превращениям можно отнести конденсацию Клайзена–Шмидта [7], конденсацию Кнёвенагеля [8], альдольную конденсацию [9], различные процессы изомеризации олефинов [10], алкилирование [11] и реакцию Мервейна–Пондорфа–Верлея, в которой происходит восстановление альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов [12–14]. Кислотно-основные свойства смешанных оксидов Mg–Al, которые, как известно, важны для каталитической активности и селективности, сильно зависят от их химического состава и способов получения. На дан-

ный момент изучено множество механизмов синтеза смешанных оксидов из слоистых двойных гидроксидов (СДГ) соответствующих металлов, но одними из перспективных за счет простоты и дешевизны получения являются методы низкого (НН) и высокого насыщения (ВН) смеси [15]. Эти методы отличаются друг от друга мольными соотношениями добавляемых реагентов, концентрацией и природой щелочного агента, в котором происходит осаждение, временем полного осаждения и “старения”, температурой прокаливания и др.

Цель настоящей работы – сравнение и анализ полученных соединений на всех этапах синтеза смешанных оксидных систем магния-алюминия методами высокого и низкого насыщения с целью получения высокопористых материалов с большой площадью поверхности как перспективных сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования проводили по двум методикам. По методу ВН готовили раствор, содержащий соли магния и алюминия, взятые в мольных соотношениях 3 : 1. Для этого в мерной колбе на 25 мл растворяли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 7.692 г (0.03 моль) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

массой 3.751 г (0.01 моль). Далее раствор солей прибавляли по каплям к 75 мл раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 1.5 моль/л со скоростью 5.0 мл/мин. В ходе добавления раствора солей происходило изменение pH. Для поддержания pH системы в диапазоне 9.5–10.0 использовали раствор NaOH с концентрацией 1.6 моль/л. Процесс осаждения осуществляли при перемешивании со скоростью 400 об/мин и температуре 60°C. После внесения раствора солей полученную суспензию выдерживали при 80°C в течение 4 ч при постоянном перемешивании. После выдержки суспензию разделяли центрифугированием со скоростью 3500 об/мин, промывая осадок теплой дистиллированной водой до достижения нейтральной среды (pH 7.0–7.5) маточного раствора. Осадки сушили при пониженной влажности воздуха (в эксикаторе с CaCl_2) в течение 96 ч (образец ВН), а затем подвергали прокаливанию в муфельной печи в течение 4 ч при 500°C (образец ВН-500).

По методу НН готовили раствор, содержащий соли магния и алюминия, взятые в тех же мольных соотношениях 3 : 1. В данном случае в мерной колбе на 75 мл растворяли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 19.2 г (0.075 моль) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 9.4 г (0.025 моль). Раствор солей прибавляли по каплям со скоростью 0.5 мл/мин в колбу, наполненную 50 мл $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0.2 моль/л. Условия поддержания pH, промывания осадка, сушки и прокалывания образцов проводили по аналогии с предыдущей методикой. Полученные образцы обозначили как НН – осадок после сушки и НН-500 – после прокалывания при 500°C.

Рентгенофазовый анализ слоистых двойных гидроксидов и продуктов их прокалывания проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение). Средний размер кристаллитов и величину микронапряжений вычисляли по стандартным методикам [16]. Удельную площадь поверхности и поровые характеристики образцов измеряли методом капиллярной конденсации азота на приборе ASAP-2020. Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали с помощью электронно-растрового микроскопа высокого разрешения Jeol JSM-7001F, снабженного рентгеновским флуоресцентным анализатором EDS Oxford INCA X-max 80. Термический анализ образцов проводили с предварительным двукратным предвакуумированием в атмосфере воздуха (30 мл/мин) в корундовых микротиглях (85 мкл) с держателем для ТГ/ДСК типа S на синхронном термическом анализаторе Netzsch Jupiter STA 449 F3. Газообразные продукты термолитиза анализировали в квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos. ИК-спектроскопию проводили на аппарате Shimadzu IRAffinity-1S.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение массы образцов ВН и НН при термической обработке и анализ газообразных продуктов термолитиза регистрировали при скорости нагрева 1 град/мин в диапазоне температур от 30 до 950°C. Полученные кривые ТГ–ДСК–МС изображены на рис. 1. По ним видно, что у образцов имеются три последовательных этапа разложения, на которых происходит потеря массы. Первый этап наблюдается в интервале 80–220°C, он соответствует удалению воды, адсорбированной на поверхности вещества, а также находящейся в межслоевом пространстве СДГ. Потеря массы составляет 13.04% для образца ВН и 12.58% для образца НН. Второй этап наблюдается в интервале температур 220–460°C. Он характеризуется удалением гидроксильных групп, координированных с катионами металлов Mg^{2+} и Al^{3+} в межслоевом пространстве. Также на этом этапе образовывались газообразные продукты термолитиза – CO_2 и NO_2 . Это позволяет предположить, что СДГ в своей структуре имел смешанные анионы как карбонатов, так и нитратов, находящихся в межслоевом пространстве молекулы. Количество нитратных групп по сравнению с остальными группами существенно мало. Можно заметить, что удаление в образце НН карбонат- и нитрат-анионов проходит в две стадии. Первая стадия фиксируется при температуре 260°C, а вторая, наибольшая по количеству удаляемых анионов, – при 325°C. Потеря массы образцами на втором этапе составляет 22.81 и 21.96% соответственно. Третий этап, протекающий при температурах выше 460°C, характеризуется фазовыми переходами в образцах, в ходе которых образуются смешанные оксидные системы [3]. Следует отметить, что у образца ВН при 580°C наблюдается второй этап удаления карбонатов и нитратов в небольших количествах. Потеря массы на этом этапе составляет 2.77 и 2.41% для образцов ВН и НН соответственно. Суммарная потеря массы в ходе термолитиза образцов ВН и НН составила 38.62 и 36.95%.

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм образцов ВН и НН. На них можно наблюдать набор дифракционных максимумов, которые соответствуют фазе слоистого двойного гидроксида магния-алюминия (СДГ Mg–Al) [17, 18]. Для рефлексов фазы СДГ Mg–Al приведены индексы Миллера. Образец НН, в отличие от образца ВН, имеет острые симметричные максимумы. Образец, полученный методом ВН, является двухфазным и содержит фазу СДГ Mg–Al, а также фазу минерала шелковита, имеющего формулу $\text{Mg}_7(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ICCD card № 47-1880) [19].

На рис. 3 представлены фрагменты рентгенограмм образцов ВН и НН, прокаленных при 500°C, на которых наблюдается только набор

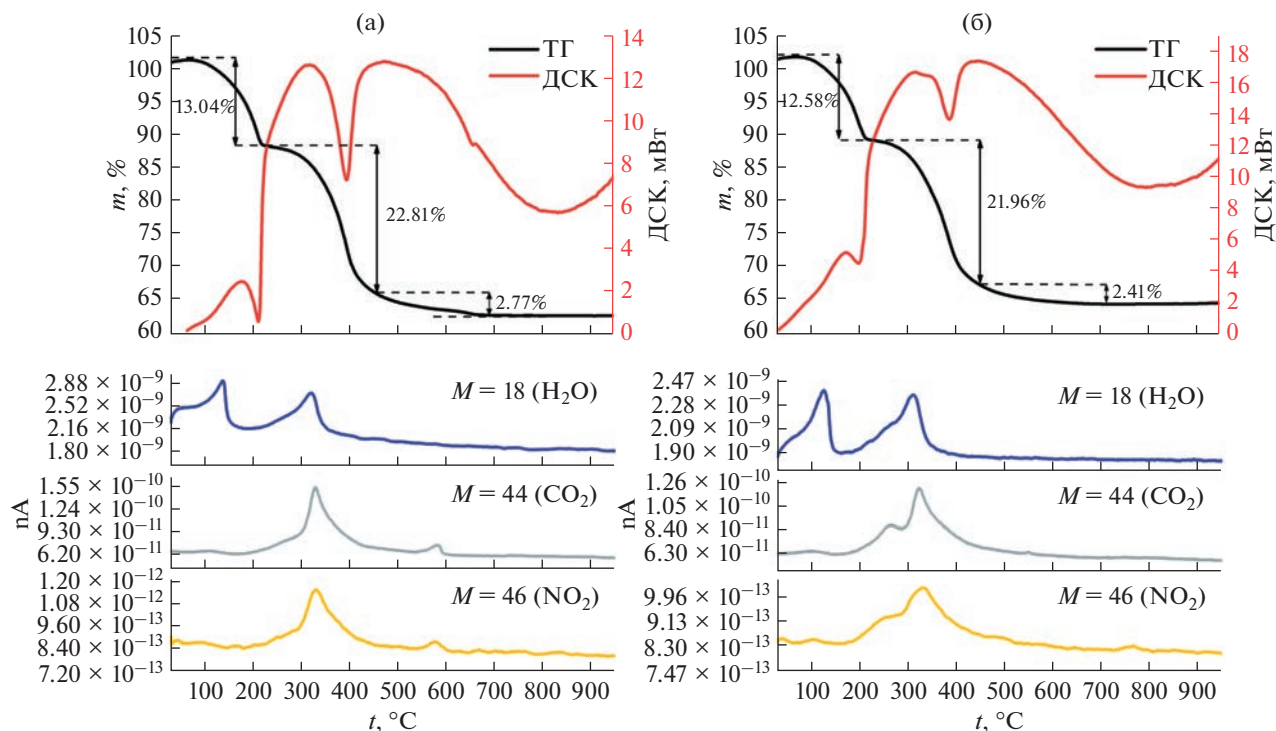


Рис. 1. Кривые ТГ–ДСК–МС образцов ВН (а) и НН (б).

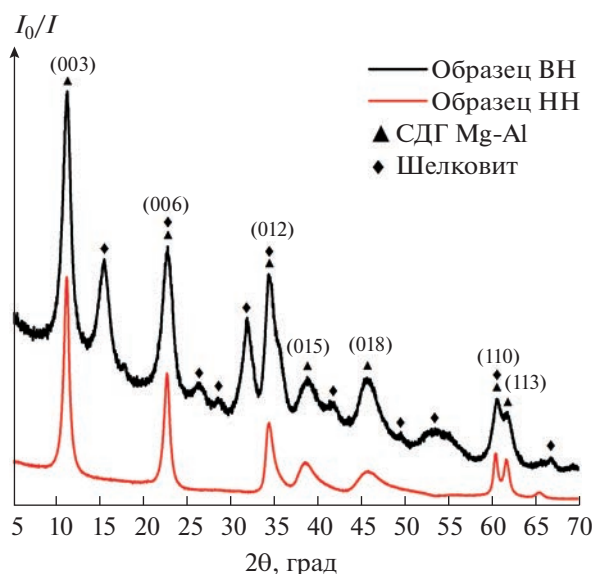


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов ВН и НН.

уширенных дифракционных максимумов, характерных для фазы минерала периклаза MgO [20] со средним размером кристаллов $D_{(200)} = 33 \pm 3 \text{ \AA}$. Рефлексы, относящиеся к оксидным соединениям Al_2O_3 , не наблюдаются, что свидетельствует об их рентгеноаморфном состоянии. В литературе

[21, 22] указывается на возможность образования твердого раствора, в котором катионы Al^{3+} находятся в кристаллической решетке MgO . Нами по рефлексу (220) был рассчитан параметр кубической элементарной ячейки MgO для образцов НН-500 и ВН-500, который в обоих случаях со-

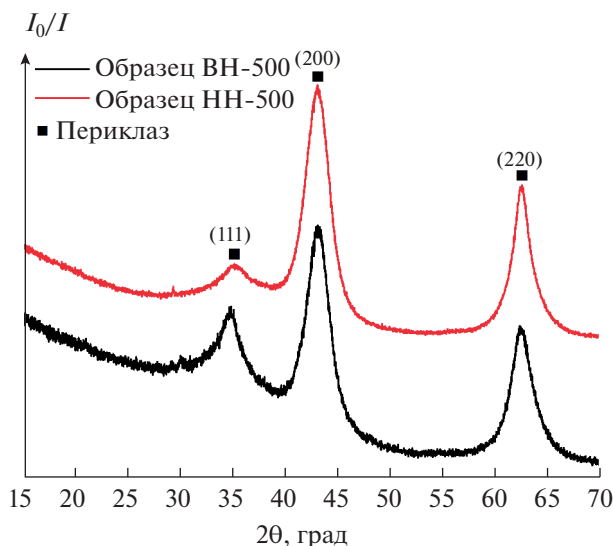


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм образцов ВН-500 и НН-500.

ставил $a = 4.18 \pm 0.05$ Å. Следует отметить, что полученное значение отличается от такового для чистого MgO, которое составляет $a = 4.21$ Å (ICCD card № 45-946). Таким образом, изменение параметров элементарной ячейки MgO в образцах НН-500 и ВН-500 свидетельствует в пользу образования твердого раствора, о котором упоминается в литературе [21, 22].

В табл. 1 представлены результаты рентгенографических исследований образцов, средний размер кристаллитов и величина микронапряжений. Проведена оценка среднего размера кристаллитов этих фаз, откуда следует, что эти фазы близки к нанокристаллическим.

Морфологию частиц полученных образцов изучали с помощью электронно-растровой микроскопии. На рис. 4 представлены электронные изображения исходных образцов ВН и НН и прокаленных при 500°C. Так, у образца ВН наблюдаются крупные агрегаты различной формы, размер которых варьируется от 0.5 до 5 мкм. Те, в свою очередь, состоят из более мелких частиц, размер которых изменяется в диапазоне от 150 до 800 нм.

В случае образца НН также наблюдаются крупные агрегаты различной формы, размер которых варьируется от 1 до 15 мкм. Они состоят из более мелких чешуйчатых частиц, имеющих тенденцию к гексагональной огранке. Их размер изменяется от 500 до 700 нм в поперечнике, толщина варьируется в интервале 50–100 нм.

По данным электронной микроскопии, существенных изменений в морфологии и размерах частиц в результате прокалывания образцов ВН и НН при 500°C не наблюдается. Стоит отметить, что в работе [23] прокалывание СДГ Mg-Al при 500°C в течение 3 ч приводило к заметным изме-

нениям в морфологии — полному исчезновению чешуйчатых частиц в образце.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав прокаленных образцов. Результаты приведены в табл. 2, из которой можно сделать вывод, что образец ВН-500 имеет состав $\text{Mg}_{1.82}\text{AlO}_{4.71}$, а образец НН-500 — $\text{Mg}_{2.56}\text{AlO}_{5.71}$. Отношение элементов Mg : Al для образца ВН-500 изменилось до 2 : 1, а для НН-500 осталось неизменным — 3 : 1. Избыточную атомную массу кислорода можно объяснить большим количеством поверхностных дефектов, на что указывается в работе [19].

Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов представлены на рис. 5, 6. Так, в спектрах образцов ВН и НН наблюдается широкая полоса с максимумом при 3450 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей О—Н, которые можно отнести как к гидроксильным группам, так и к молекулам воды, адсорбированным на поверхности, а также находящимся в межслоевом пространстве СДГ. Интенсивные полосы поглощения в области $1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ в спектрах обоих образцов относятся к валентным симметричным колебаниям связей С—О и N—О, которые характеризуют карбонат- и нитрат-анионы в межслоевом пространстве [24–27]. Полоса поглощения при 1096 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи С—О [25, 28, 29]. Соседний максимум в интервале $1560\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания связи О—Н [30–32]. Предположительно, он перекрывается полосой поглощения валентной асимметричной связи С—О [25, 26]. Максимумы в области низких частот ($550\text{--}960\text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о наличии колебаний в решетках октаэдрических про-

Таблица 1. Рентгенографические данные образцов

Образец	2θ, град	d, Å	hkl	I/I ₀ , %	Кристаллическая фаза. Средний размер кристаллитов D, Å. Величина микронапряжений ε, %
ВН	11.4	7.80	003	100	[Mg ²⁺] _{1-x} [Al ³⁺] _x (OH) ₂ (An) _{x/n} · nH ₂ O (СДГ Mg-Al) D ₍₀₀₃₎ = 85 ± 5 ε = 3.44 * Mg ₇ (CO ₃) ₅ (OH) ₄ · 24H ₂ O (Шелковит)
	15.5	5.72*	100	58	
	22.8	3.90	006	61	
	26.2	3.39*	041	28	
	28.8	3.10*	131	25	
	32.1	2.77*	013	44	
	34.6	2.59	012	55	
	35.5	2.52*	233	40	
	38.8	2.32	015	30	
	42.5	2.12*	123	25	
	46.1	1.97	018	31	
	53.4	1.71*	145	18	
	60.8	1.52	110	25	
	61.7	1.50	113	21	
НН	11.4	7.80	003	100	[Mg ²⁺] _{1-x} [Al ³⁺] _x (OH) ₂ (An) _{x/n} · nH ₂ O (СДГ Mg-Al) D ₍₀₀₃₎ = 85 ± 5 ε = 3.44
	22.8	3.90	006	58	
	34.6	2.59	012	36	
	38.9	2.32	015	18	
	45.5	1.99	018	15	
	60.4	1.53	110	22	
	61.8	1.50	113	19	
ВН-500	34.7	2.58	111	72	MgO (Периклаз) D ₍₂₀₀₎ = 33 ± 3 ε = 3.00
	43.0	2.10	200	100	
	62.6	1.48	220	64	
НН-500	35.1	2.56	111	37	MgO (Периклаз) D ₍₂₀₀₎ = 33 ± 3 ε = 2.98
	43.2	2.09	200	100	
	62.6	1.48	220	65	

странств СДГ. К ним относятся различные колебания связей Mg–O и Al–O.

ИК-спектры прокаленных при 500°C образцов (рис. 6) фиксируют ослабление максимумов при 1430 см^{–1}, все еще указывающих на наличие нитратов и карбонатов в молекуле смешанного оксида. Учитывая данные масс-спектрометрии при термолитизе (рис. 1), следует отметить, что полное удаление анионов возможно лишь при более высоких температурах (~600°C). Похожий вывод сформулирован в работе [33]. Максимумы в областях 3450 и 1630 см^{–1}, характеризующие колебания связи O–H, также заметно ослабевают, что объясняется частичным удалением молекул воды в ходе прокаливании.

На рис. 7 приведены кривые изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение мезопор и микропор для всех полученных образцов. По классификации ИЮПАК, изотермы можно отнести к кривым физической сорбции типа IV(a) с петлей гистерезиса типа НЗ, что свидетельствует о наличии в структуре пластинчатых слоев, сеть

Таблица 2. Элементный состав образцов

Образец	Атомная масса, %			
	Mg	Al	O	сумма
ВН-500	24.1(8)	13.2(7)	62.5(5)	100
НН-500	27.6(2)	10.7(8)	61.6(0)	100

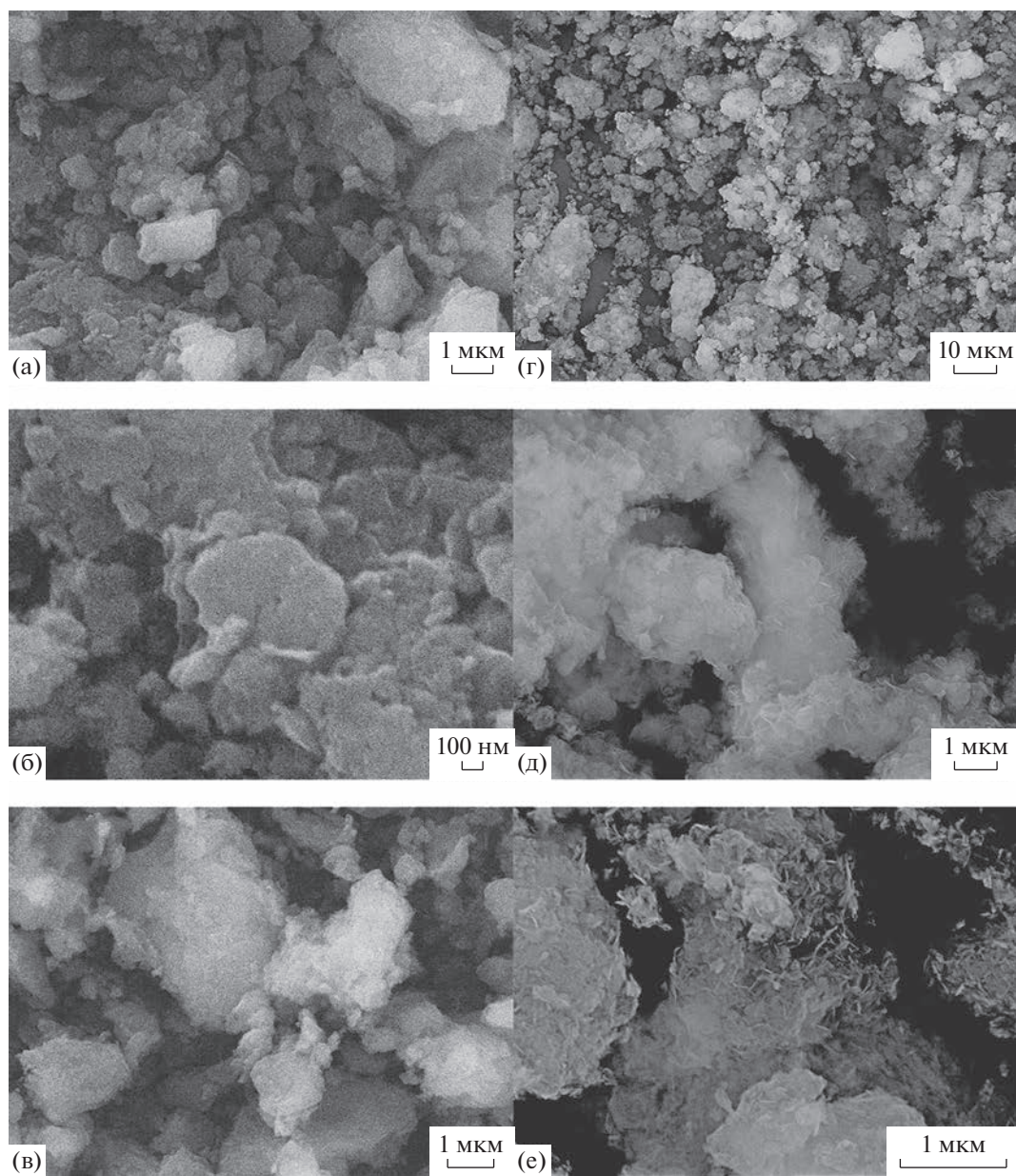


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов при различных увеличениях: (а, б) ВН; (в) ВН-500; (г, д) НН; (е) НН-500.

пор которых составляют макропоры, не полностью заполненные поровым конденсатом [34]. Результаты анализов методом БЭТ приведены в табл. 3.

Кривая распределения пор по размерам для всех образцов характеризуется наличием мезопор (рис. 7б) с диаметром пор от 5 до 45 нм и микропор (рис. 7в) диаметром от 0.9 до 2.2 нм. Для образца ВН удельная площадь поверхности, объем мезопор и микропор составили 22.8 м²/г, 0.0710 и 0.0049 см³/г соответственно. Образец ВН-500 обладает лучшими поровыми характеристиками,

чем его предшественник, что указывает на благоприятное влияние термической обработки на формирование пористой структуры. Так, площадь поверхности увеличилась и составила 41.57 м²/г, объем мезо- и микропор составил 0.1481 и 0.0118 см³/г соответственно. Преобладают мезопоры диаметром 5–20 нм, наибольшее количество мезопор имеет диаметр 9 нм. Что касается микропор, то наблюдается преобладание пор диаметром от 0.9 до 1.5 нм. Наибольшее количество микропор составили поры диаметром 0.94 нм. Образцы, синтезированные по методу низкого насыщения, ха-

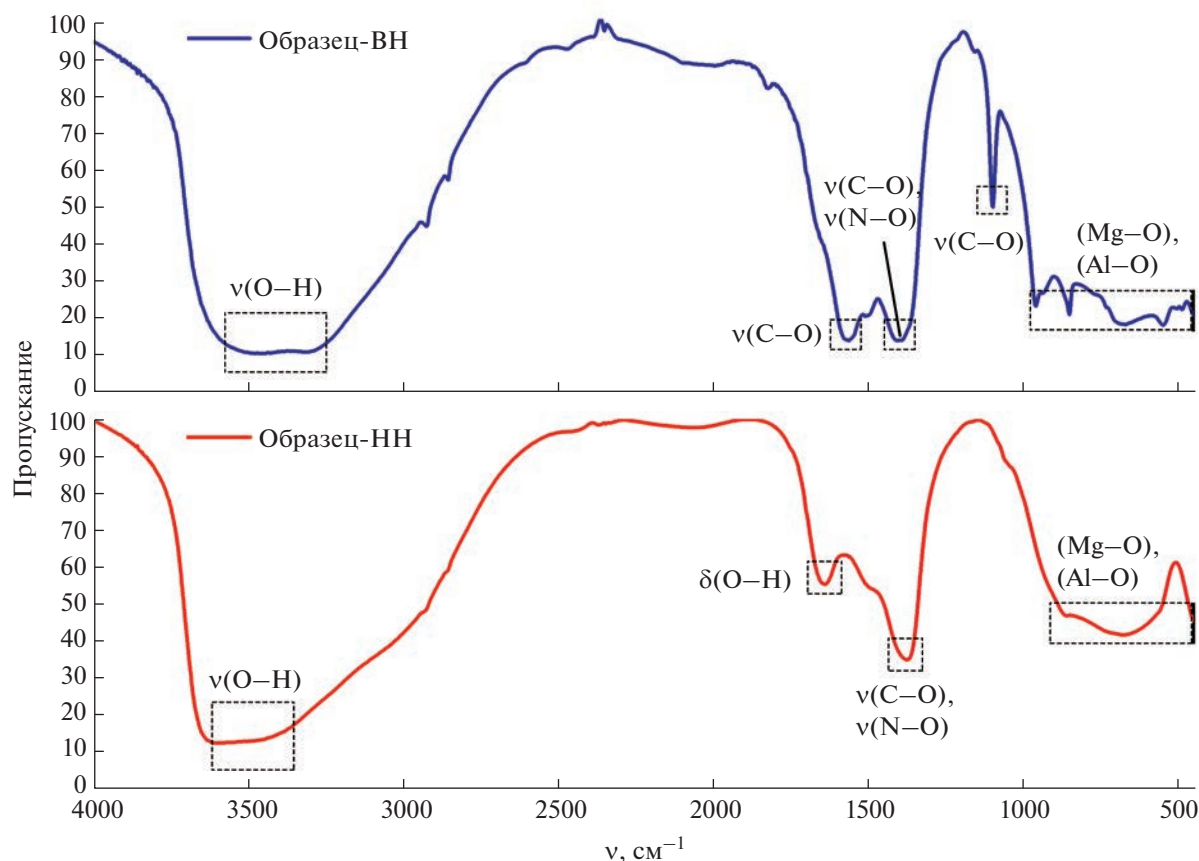


Рис. 5. ИК-спектры образцов ВН и НН.

характеризуются более высокими значениями поровых характеристик. Так, для образца НН удельная площадь поверхности, объем мезопор и микропор составили 197 м²/г, 0.9322 и 0.0630 см³/г соответственно. Кривая распределения пор по размерам характеризуется наличием мезопор с диаметром пор от 5 до 45 нм и микропор диаметром от 0.9 до 2.2 нм. Наибольшее количество мезопор имеет диаметр 9 нм, микропор – 1.4 нм. После прокаливании при 500°С поровые характеристики, в отличие от образцов, синтезированных по методу высокого насыщения, уменьшились. Так, площадь поверхности образца НН-500 со-

ставила 153.46 м²/г, объем мезопор и микропор – 0.6494 и 0.0474 см³/г соответственно. Наибольшее количество мезопор составили поры с диаметром 11 нм, микропор – с диаметром 1.1 нм.

Наименьшие результаты поровых характеристик в методике высокого насыщения связаны, по-видимому, с большой скоростью зародышеобразования, при которой первичные частицы не успевают полностью сформироваться, а на их поверхности уже образуются новые продукты реакции. Это отчетливо видно из результатов исследований морфологии образцов, полученных методом электронно-растровой микроскопии.

Таблица 3. Удельная поверхность и поровые характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
ВН	22.80	0.0710	0.0049
ВН-500	41.57	0.1481	0.0118
НН	197.74	0.9322	0.0630
НН-500	153.46	0.6494	0.0474

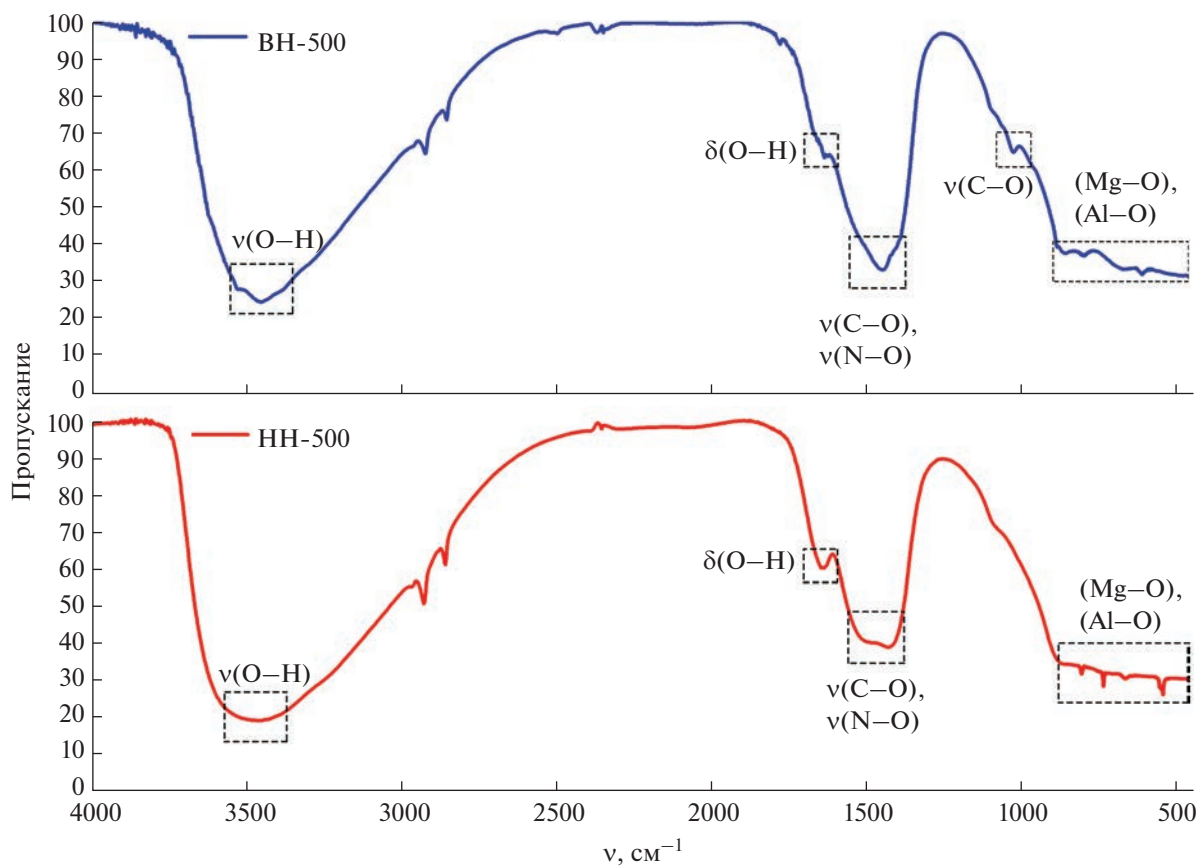


Рис. 6. ИК-спектроскопия образцов ВН-500 и НН-500.

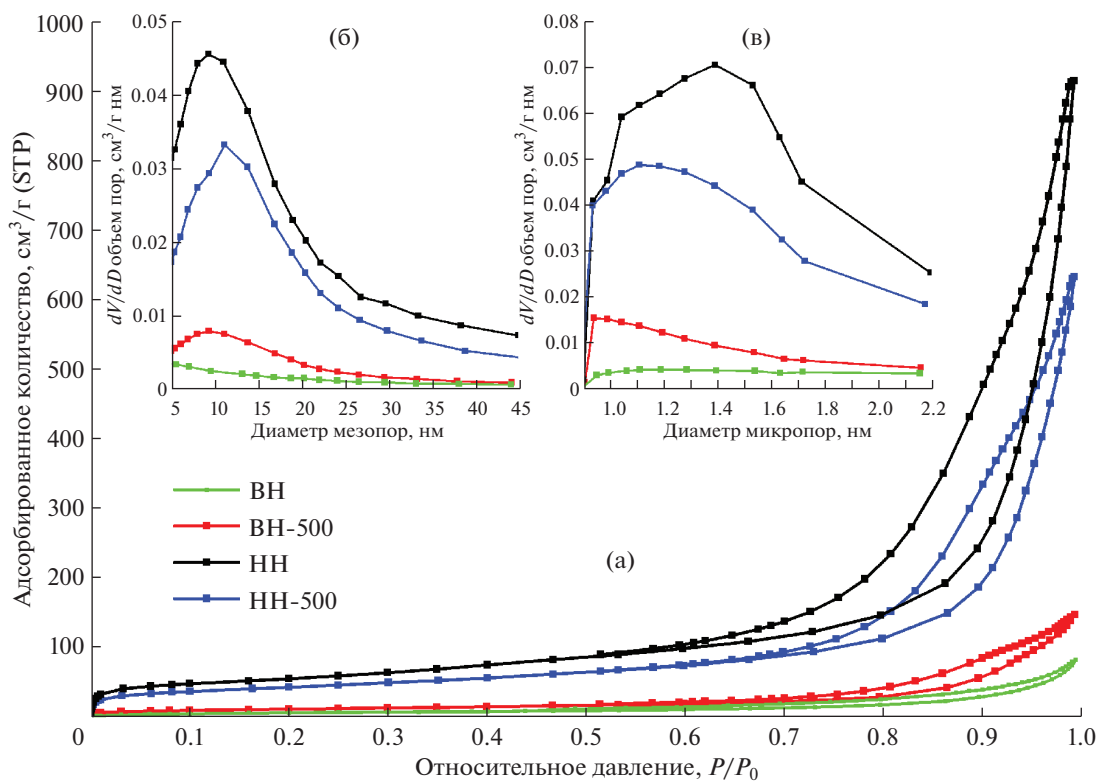


Рис. 7. Кривые изотермы адсорбции-десорбции азота (а), распределения мезопор (б) и микропор по размерам (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования проведено сравнение и выполнен анализ методов получения смешанных оксидов магния-алюминия на основе слоистых двойных гидроксидов соответствующих металлов. Обнаружено, что существенное влияние на поровые характеристики и формирование большей удельной поверхности оказывает скорость подачи раствора-осадителя.

Показано, что в случае высокого насыщения происходит образование смеси фаз слоистого двойного гидроксида Mg–Al и шелковита, что снижает сорбционные характеристики материала. Однако последующая термическая обработка при 500°C оказывает благоприятное воздействие на формирование пористой структуры.

Образец, синтезированный по методу низкого насыщения, представляет собой однофазный слоистый двойной гидроксид магния-алюминия, который характеризуется большей площадью поверхности по сравнению с двухфазным образцом, полученным методом высокого насыщения.

Установлено, что дальнейшее прокаливании при 500°C ведет к снижению пористости образца, полученного методом низкого насыщения, в то время как для образца, полученного методом высокого насыщения, пористость после прокаливания возрастает.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hájek M.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 263. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.006>
2. *Tanaka R., Ogino I., Mukai S.R.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 12. P. 16916. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02557>
3. *Kuljiraseth J.* // Appl. Catal. B. 2019. V. 243. P. 415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.073>
4. *Kocík J.* // J. Mol. Catal. 2021. V. 516. P. 111946. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111946>
5. *Octavian D.P., Didier Tichit I.C.M.* // Appl. Clay Sci. 2012. V. 61. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.03.006>
6. *Dixit M., Manish D., Manish M. et al.* // Chem. Eng. Ind. J. 2013. V. 19. № 2. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.028>
7. *Climent M.J., Corma A., Iborra S., Primo J.* // J. Catal. 1994. V. 151. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1008>
8. *Pérez C.N.* // Química Nova. 2009. V. 32. № 9. P. 2341. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900020>
9. *Hora L.* // Catalysis Today. 2014. V. 223. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.022>
10. *Jorge P., Joseph L., François F.* // Catalysis J. 2002. V. 211. № 1. P. 150. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3706>
11. *Bolognini M.* // Catal. Today. 2002. V. 75. № 1–4. P. 103. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00050-0)
12. *Xiao Z.* // Mol. Catal. 2017. V. 436. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.016>
13. *Cosano D., Hidalgo-Carrillo J., Esquivel D. et al.* // J. Porous Mater. 2020. V. 27. № 2. P. 441. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00825-8>
14. *Quesada J., Faba L., Diaz E., Ordóñez S.* // Appl. Catal. A. 2017. V. 542. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.001>
15. *He J., Wei M., Li B. et al.* // Structure and Bonding Layered Double Hydroxides. 2006. V. 89–119. <https://doi.org/10.1007/430/006>
16. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
17. *Kong L.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 371. P. 893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.116>
18. *Leont'eva N.N., Drozdov V.D., Bel'skaya O.B., Cherepanova S.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 509. <https://doi.org/10.1134/S1070363220030275>
19. *Nguyễn K.D.H., Hoàng N.D.* // Vietnam J. Sci. Technol. 2015. V. 52. № 6. P. 755. <https://doi.org/10.15625/0866-708X/52/6/3636>
20. *Libor Č., Petr K., Lucie S., Martin H.* // Top. Catal. 2013. V. 56. № 9–10. P. 586. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0008-3>
21. *Débora L.C., Roberto R.A., Michelly T.R. et al.* // Appl. Catal. A. 2012. V. 415–416. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.009>
22. *Kikhtyanin O., Capek L., Smoláková L. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 45. P. 13411. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367>
23. *Masoud S., Afshin T.M., Seyed A.H., Sakineh M.* // J. Water Environ. Nanotechnol. 2021. V. 6. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.22090/jwent.2021.01.007>
24. *Huang P.P.* // RSC. Adv. 2015. V. 5. № 14. P. 10412. <https://doi.org/10.1039/C4RA15160G>
25. *Varga G., Szabados M., Kukovecz Á. et al.* // Mater. Res. Lett. 2020. V. 8. № 2. P. 68. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1700199>
26. *Abniki M., Moghimi A., Azizinejad F.* // JSCS. 2020. V. 85. № 9. P. 1223. <https://doi.org/10.2298/JSC191011004A>

27. *Chen L., Sun B., Wang X. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2013. V. 1. № 17. P. 2268.
<https://doi.org/10.1039/C3TB00044C>
28. *Huang P.-P., Cao C.-Y., Wei F. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 14. P. 10412.
<https://doi.org/10.1039/C4RA15160G>
29. *Cardinale A.M., Carbone C., Consani S. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 6. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/cryst10060443>
30. *Hag-Soo K., Yohtaro Y., Je-Deok K. et al.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 19–20. P. 883.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.037>
31. *Wang X., Zhu X., Meng X.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 56. P. 34984.
<https://doi.org/10.1039/c7ra04646d>
32. *Aisawa S., Nakada C., Hirahara H. et al.* // Appl. Clay Science. 2019. V. 180. P. 105205.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105205>
33. *Zaghoulane-Boudiaf H., Boutahala M., Arab L.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 187. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.112>
34. *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>

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.121:004.855.5

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ
ДВОЙНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

© 2023 г. Н. Н. Киселёва^{a, *}, В. А. Дударев^a, А. В. Столяренко^a, А. А. Докукин^{a, b},
О. В. Сенько^b, Ю. О. Кузнецова^a

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^bФедеральный исследовательский центр “Информатика и управление” РАН,
ул. Вавилова, 40, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kis@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 06.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Проведено прогнозирование температуры плавления при атмосферном давлении двойных галогенидов состава $ABHal_3$, $ABHal_4$, A_2BHal_4 , A_2BHal_5 и A_3BHal_6 (A и B — разные элементы, Hal = F, Cl, Br или I). Для расчетов была применена разработанная авторами система, основанная на использовании методов машинного обучения. Поиск компьютерных моделей был проведен на основе анализа информации об уже известных температурах плавления галогенидов. Для прогнозирования неизвестных значений температуры плавления галогенидов использовали только значения свойств элементов A, B и Hal. Было показано, что применение программ, основанных на методологии ансамблей алгоритмов машинного обучения, позволяет получить наиболее точные оценки температур плавления (средние абсолютные ошибки, определенные методом скользящего контроля, в пределах 29–52 К в зависимости от состава галогенидов и выбранного алгоритма). Коэффициент множественной детерминации для моделей, использованных для прогнозирования, не ниже 0.7.

Ключевые слова: галогенид, температура плавления, машинное обучение, прогнозирование

DOI: 10.31857/S0044457X22602012, **EDN:** SNDUYN

ВВЕДЕНИЕ

Прогнозирование температуры плавления ($T_{пл}$) неорганических соединений на основе знания только свойств элементов, входящих в их состав, относится к одной из важнейших задач химии (прогнозирование фазовых диаграмм, оценка физических свойств еще не полученных веществ и т.п.), так и материаловедения (поиск новых материалов с заданными свойствами). Еще в 1910 г. Ф.А. Линдеман попытался предсказать температуру плавления кристаллических материалов [1]. Метод был основан на наблюдении, что рост температуры связан с ростом амплитуды тепловых колебаний. При этом плавление начинается, когда среднеквадратическое значение амплитуды колебаний атомов превышает некоторую пороговую величину. К сожалению, точность оценки температуры плавления с помощью формулы, предложенной Линдеманом, была низкой. Многочисленные попытки улучшить эту формулу [2–5] также были безуспешны. Для решения этой задачи использовали и квантово-механические методы, например, с применением методов

молекулярной динамики были рассчитаны [6] значения температуры плавления фаз в давно изученной системе Hf–Ta–C [7]. При всей фундаментальности последнего исследования, его результаты пока не дают надежды на прогнозирование температур плавления еще не полученных соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В последние годы для прогнозирования температур плавления неорганических соединений стали широко использоваться методы машинного обучения. Первые работы в этом направлении были проведены еще в 70-х годах [8]: с применением машинного обучения удалось предсказать температуру плавления простых оксидов состава A_2O_3 , зная только свойства элемента A. Обучение ЭВМ при его использовании в неорганической химии основано на поиске сложных закономерностей в экспериментальных данных, связывающих некоторое заданное свойство соединений со свойствами химических элементов, входящих в их состав. В настоящее время разработано мно-

жество программ машинного обучения, успешно решающих такие задачи, например, пакеты scikit-learn [9] и R [10], разработанная нами [11] система ParlS (Parameters of Inorganic Substances) и т.д. Применение машинного обучения позволило успешно решить множество задач прогнозирования температур плавления неорганических соединений. Например, в работах [12–14] с достаточно высокой точностью были предсказаны значения температур плавления эквиатомных соединений состава АВ. Прогнозы температуры плавления двойных и тройных неорганических соединений разного состава были получены авторами [15–19]. Настоящая работа посвящена прогнозированию температуры плавления двойных галогенидов состава $ABHal_3$, $ABHal_4$, A_2BHal_4 , A_2BHal_5 и A_3BHal_6 (А и В – разные элементы, Hal = F, Cl, Br или I), образование и тип кристаллической структуры которых при обычных условиях были предсказаны нами ранее [20, 21].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Информационной основой для прогнозирования свойств соединений являются базы данных (БД). Репрезентативность и достоверность анализируемой информации в первую очередь определяют точность прогнозирования. Исходная информация для компьютерного анализа представляется в виде матрицы (обучающей выборки), каждая строка которой содержит описание уже известного соединения, для которого экспериментально определено значение оцениваемого параметра этого соединения (например, температуры плавления). В описание соединения входят значения свойств химических элементов (признаков) – компонентов соединения, а также известное значение целевого параметра. В настоящей работе вся эта информация извлекается из разработанных нами баз данных: информация о свойствах элементов – из БД “Elements” [22], информация об известных значениях выбранного свойства галогенидов (температуры плавления) – из БД “Фазы” [23]. Для формирования обучающей выборки пользователю нужно только ввести набор символов элементов, входящих в состав уже изученных соединений, и значение параметра, например температуры плавления соединения, и специальная программа автоматически формирует выборку для анализа. Выборка для прогнозирования также включает подобные описания, состоящие из значений свойств химических элементов, но не содержит значений прогнозируемого параметра. В процессе анализа информации обучающей выборки по специальным программам обучения ЭВМ происходит поиск закономерностей, связывающих свойство соединения со свойствами элементов. Форма этих закономерностей определяется типом применяемой

программы. Это может быть обученная нейронная сеть, система уравнений или неравенств, булевское выражение и т.д. Как правило, такие закономерности имеют очень сложный вид, что объясняется сложной зависимостью свойств веществ от свойств химических элементов, поэтому процедура прогнозирования выполняется с помощью специальных программ, что значительно облегчает процедуру предсказания свойств веществ. В разработанной нами системе ParlS [11] для прогнозирования количественных свойств неорганических веществ пользователю достаточно ввести символы химических элементов, входящих в состав прогнозируемого соединения, и он сразу же получает прогноз.

В настоящее время система ParlS включает специально разработанные нами программы [24–26], также 31 программу из свободно распространяемого пакета scikit-learn [9].

Процедура компьютерного анализа и прогнозирования состоит из нескольких этапов.

1. Отбор экспериментально изученных соединений и экспертная оценка исходных данных. На этом этапе из БД “Фазы” [23] по запросу пользователя выводится весь массив хранящейся информации о соединениях заданного состава и температурах их плавления. Поскольку в этой БД хранятся “сырые” данные, извлеченные из публикаций, задача оценки качества информации решается специалистом, готовящим выборку для последующего компьютерного анализа. Эту задачу нельзя полностью формализовать, однако нами предложено использовать для этих целей анализ диаграмм отклонений рассчитанных значений параметров от экспериментальных, процедура которого подробно описана в [27]. Использование таких диаграмм позволяет сократить время на экспертизу, так как специалист сразу получает информацию о составе соединения, экспериментальное и расчетное значения, “кликая” по точке на диаграмме, наиболее отклоняющейся от экспериментального значения. Следует отметить, что экспертная оценка правильности данных является наиболее сложной и длительной процедурой при применении машинного обучения в химии, а разброс экспериментальных значений, например температуры плавления двойных галогенидов, доходит до ± 100 К по данным разных авторов. Большое значение имеет наличие полных текстов публикаций в разработанных нами БД, что упрощает экспертизу.

2. Отбор свойств химических элементов для включения в описание соединений. Первичный отбор проводится специалистом, обучающим компьютерные программы, на основе физико-химических представлений о природе изучаемых соединений и прогнозируемого свойства. Информация извлекается из БД “Elements” [22]. Пользователи

могут выбрать также различные простые алгебраические функции от исходных свойств элементов для включения в описание, и соответствующие результаты будут автоматически добавлены в обучающую выборку. Можно также вручную ввести более сложные уравнения, и программа добавит результаты вычисления в описание соединений. Более того, изменяя набор свойств элементов и оценивая точность прогнозирования при машинном обучении, можно отобрать наиболее важную совокупность свойств, обеспечивающую более точные прогнозы.

3. Обучение ЭВМ и отбор наиболее точных программ. При прогнозировании новых галогенидных соединений [20, 21] использовали разработанную нами информационно-аналитическую систему [28], включающую БД по свойствам неорганических веществ и программы машинного обучения, предназначенные для прогнозирования категориальных (дискретных) свойств. Для прогноза температур плавления применяли разработанную нами систему ParIS [11], предназначенную для прогнозирования количественных свойств веществ. Точность прогнозирования с использованием разных программ оценивали на основе вычисления средней абсолютной (MAE — Mean Absolute Error) и среднеквадратичной ошибки (MSE — Mean Squared Error) (при скользящем контроле в режиме LOOCV — Leave-One-Out Cross-Validation, который является обычной процедурой при малых выборках для обучения), коэффициента детерминации R^2 и т.д., а также анализа диаграмм отклонений рассчитанных значений параметров от экспериментальных для веществ, информация о которых была использована при обучении ЭВМ. Наиболее “точные” программы в дальнейшем применяли для прогнозирования.

4. Прогнозирование. В настоящей работе прогнозировали температуры плавления галогенидов при обычных условиях. Для прогнозирования использовали только значения свойств элементов, входящих в состав соединений. Система сама подставляет значения свойств элементов из БД “Elements” в закономерность, полученную в результате машинного обучения с использованием самых “точных” программ, и выводит прогнозируемые значения. Пользователи вводят только набор символов элементов, входящих в состав прогнозируемого соединения. Конечный прогноз вычисляется на основе использования либо лучшего алгоритма, либо усреднения полученных результатов.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Задачу прогнозирования температуры плавления решали отдельно для каждого из составов двойных галогенидов ABHal_3 , ABHal_4 , A_2BHal_4 ,

A_2BHal_5 и A_3BHal_6 . Количество примеров для обучения ЭВМ: ABHal_3 — 241, ABHal_4 — 229, A_2BHal_4 — 204, A_2BHal_5 — 141 и A_3BHal_6 — 439. Обучающие выборки включали экспериментальные результаты разных исследователей. Одной из самых сложных проблем в этом случае было отсеивание резко отличающихся значений, для чего использовали экспертную оценку, в том числе и полные тексты публикаций, включенные в БД “Фазы”. Следует отметить, что для многих известных соединений не был определен тип кристаллической структуры или значение температуры плавления, поэтому они были добавлены в выборку для прогноза наряду с предсказанными ранее соединениями [20, 21].

На основе экспертной оценки были отобраны свойства химических элементов A, B и Hal для включения в искомые закономерности, а именно: псевдопотенциальный орбитальный радиус (по Цангеру), ионный радиус (по Шеннону), расстояния до внутренних и валентных электронов (по Шуберту), энергии ионизации первого, второго и третьего электронов, номера по Менделееву—Петтифору, квантовый номер, электроотрицательность (по Полингу), химический потенциал Мидемы, температуры плавления и кипения, стандартные энтропия, энтальпия атомизации, теплопроводность, молярная теплоемкость и т.д. [22] — всего 87 значений параметров элементов для каждого соединения.

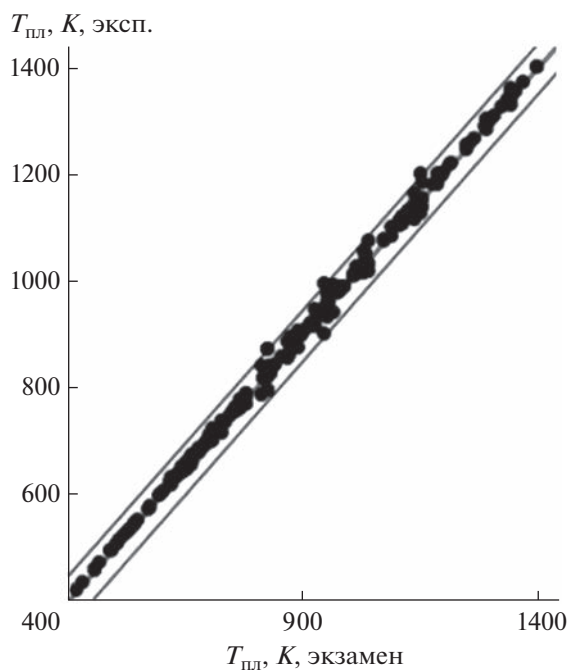
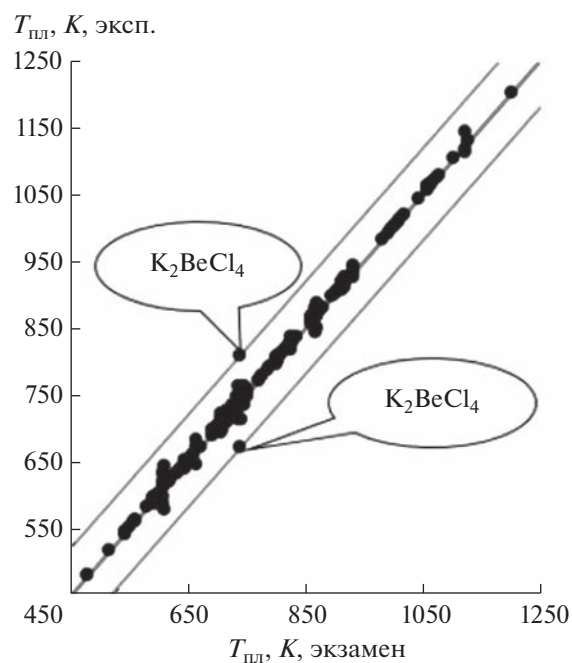
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение значений параметров MAE, MSE и R^2 наиболее точных алгоритмов системы ParIS при экзаменационном распознавании обучающей выборки в режиме LOOCV приведено в табл. 1. В большинстве случаев наилучшие показатели были получены при использовании алгоритмов Extra Trees Regressor (ETR), Gradient Boosting Regressor (GBR), Hist Gradient Boosting Regressor (HGBR) из пакета scikit-learn и специально разработанных для системы ParIS метода Simple Syndrome Regressor (SAND) и двухуровневого метода Recursive Regressor (RR), который является комбинацией нескольких методов из пакета scikit-learn (Bagging Regressor (BR), GBR или Random Forest Regressor) с методом кластеризации массива параметров элементов по степени корреляционной связи. Более точные результаты, получаемые с помощью алгоритмов ETR, GBR, HGBR, можно объяснить тем, что в их основе лежит принцип создания ансамблей алгоритмов, позволяющих компенсировать недостатки одного алгоритма преимуществами других. Особенно предпочтительно применение таких алгоритмов для решения задач, в которых обучающие выборки имеют сравнительно малый размер.

Таблица 1. Результаты оценки точности прогнозирования температуры плавления двойных галогенидов

Состав	Алгоритм	R^2	MAE, K	MSE, K
ABHal ₄	ETR	0.887	47	7362
	GBR	0.888	51	7276
	HGBR	0.907	49	6021
	SAND	0.897	46	6716
	BR	0.898	49	6615
A ₂ BHal ₄	ETR	0.905	30	2037
	GBR	0.905	34	2030
	HGBR	0.907	34	1992
	RR	0.919	29	1747
A ₂ BHal ₅	KNR	0.727	52	4947
	GBR	0.719	48	5097
	HGBR	0.701	51	5423
A ₃ BHal ₆	ETR	0.910	35	3399
	GBR	0.900	38	3747
	HGBR	0.906	38	3538
	RR	0.911	35	3340
ABHal ₃	ETR	0.898	43	5690
	GBR	0.892	49	5987
	HGBR	0.892	51	5974
	RR	0.909	42	5052

Примечание. KNR – Kneighbors Regressor.

**Рис. 1.** Диаграмма отклонений прогнозируемых температур плавления соединений состава ABHal₃ от экспериментальных для алгоритма RR.**Рис. 2.** Диаграмма отклонений прогнозируемых температур плавления соединений состава A₂BHal₄ от экспериментальных для алгоритма ETR.

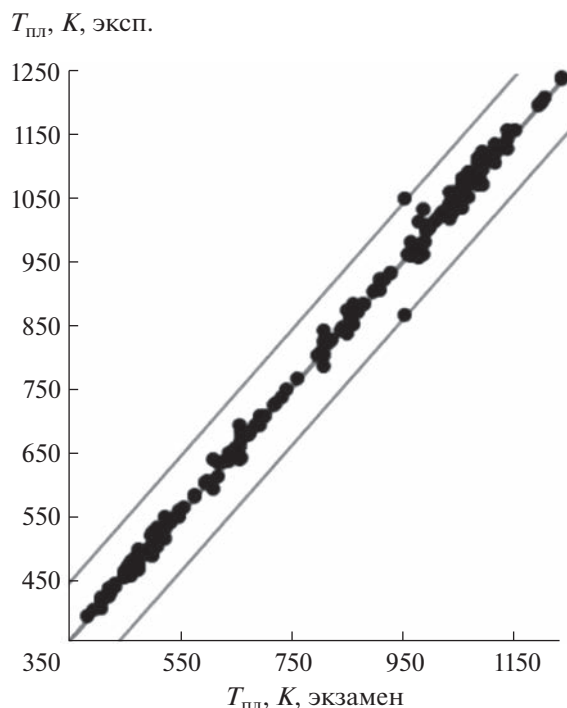


Рис. 3. Диаграмма отклонений прогнозируемых температур плавления соединений состава ABHAl_4 от экспериментальных для алгоритма ETR.

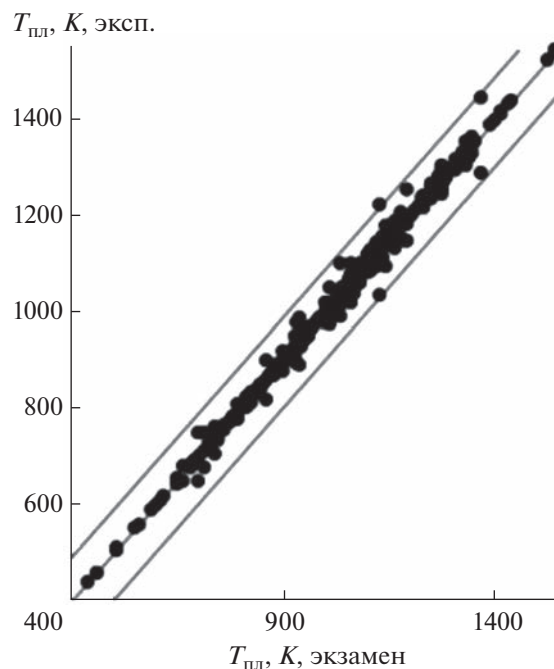


Рис. 5. Диаграмма отклонений прогнозируемых температур плавления соединений состава A_3BHAl_6 от экспериментальных для алгоритма ETR.

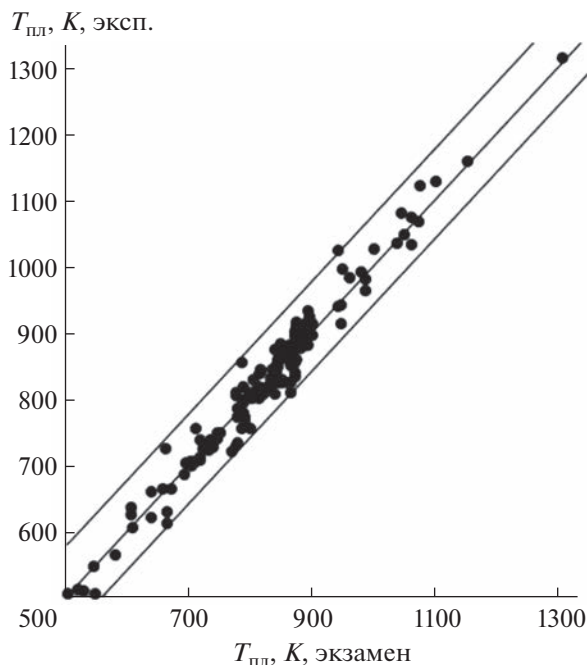


Рис. 4. Диаграмма отклонений прогнозируемых температур плавления соединений состава A_2BHAl_5 от экспериментальных для алгоритма GBR.

В табл. S1–S5 даны результаты прогноза температуры плавления для галогенидов разного состава, чей тип кристаллической структуры был предсказан нами ранее [20, 21]. Для состава ABHAl_3 был использован алгоритм RR, для других составов результат есть среднее значение прогнозов с использованием лучших алгоритмов (табл. 1): A_2BHAl_5 – Kneighbors Regressor, GBR и HGBR, A_3BHAl_6 – ETR и RR, A_2BHAl_4 – ETR, GBR, HGBR и RR; ABHAl_3 – HGBR, SAND и BR. В тех случаях, когда были известны температуры плавления соединений, но не были определены их кристаллические структуры, даны для сравнения и экспериментальные значения. Точность прогнозирования, определенная методом скользящего контроля в режиме LOOCV, колеблется от ± 29 до ± 52 K в зависимости от состава галогенидов и выбранного алгоритма (табл. 1).

Анализ диаграмм отклонений прогнозируемых значений температур плавления двойных галогенидов от экспериментальных, информация о которых использована для машинного обучения (рис. 1–5), дополнительно позволяет оценить качество прогнозов. Следует отметить, что чем ближе значения температур плавления (точки) к диагонали на таких диаграммах, тем точнее прогнозы. Для соединений состава ABHAl_3 прогнозируемые и экспериментальные значения (рис. 1) практически полностью совпадают, что свидетельствует о высоком качестве модели, полученной с использовани-

ем алгоритма RR. При прогнозировании температур плавления соединений состава $A_2B\text{NaI}_4$ (рис. 2) наиболее отклоняется от известных значений (809 [29] и 671 К [33]) прогноз 740 К для соединения $K_2\text{BeCl}_4$, что является поводом дополнительной экспериментальной проверки. В целом количество подобных выбросов для соединений других составов равно 1–2 примерам, что свидетельствует о приемлемой точности прогнозирования на основе моделей, полученных в результате машинного обучения. Следует отметить, что предварительный анализ диаграмм отклонений позволил выявить десятки ошибок в публикациях, особенно в справочниках, которые были исправлены при формировании обучающих выборок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые прогнозированы температуры плавления при атмосферном давлении двойных галогенидов разного состава, в том числе еще не полученных. Показана эффективность использования для прогнозирования программ, основанных на ансамблях алгоритмов машинного обучения. Соответствие полученных моделей, связывающих температуру плавления галогенидов определенного состава со свойствами образующих их химических элементов, экспериментальным данным, определенное на основе расчета коэффициента множественной детерминации R^2 , не ниже 0.7. Отмечены важность экспертной оценки информации о параметрах уже известных соединений, включаемой в выборку для компьютерного анализа, и влияние ошибочных экспериментальных данных на точность прогнозирования. Полученные прогнозы значений температур плавления двойных галогенидов могут использоваться в металлургической и электронной промышленности, также при поиске новых люминесцентных, магнитных, акустооптических, нелинейно-оптических, электрооптических и сегнетоэлектрических материалов и суперионных проводников.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф. П.П. Федорову за ценные замечания при обсуждении статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-01176-23-00 и при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 20-01-00609 и 21-51-53019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительная информация доступна в on-line версии: <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602012>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindemann F.A. // Phys. Z. 1910. Bd. 11. S. 609.
2. Ross M. // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 1. P. 233. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.233>
3. Stacey F.D., Irvine R.D. // Aust. J. Phys. 1977. V. 30. № 6. P. 631. <https://doi.org/10.1071/PH770631>
4. Boyer L.L. // Phase Transitions. 1985. V. 5. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/01411598508219144>
5. Owens F.J. // Phase Transitions. 2018. V. 91. № 5. P. 503. <https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1432052>
6. Hong Q.-J., van de Walle A. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2015. V. 92. № 2. P. 020104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.020104>
7. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al. // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1967. V. 6. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1007/BF00773385>
8. Савицкий Е.М., Трибуля В.Б. // Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М.: Наука, 1973. С. 3.
9. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A. et al. // J. Machine Learning Res. 2011. V. 12 (Oct.). P. 2825.
10. Сайт проекта R: <https://www.r-project.org/> (visited on 10.11.2022)
11. Dudarev V.A., Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V. et al. // CEUR Workshop Proceedings (CEUR-WS.org), v. 2790. Supplementary Proceedings of the XXII International Conference on Data Analytics and Management in Data Intensive Domains (DAMDID/RCDL 2020). P. 89. <http://ceur-ws.org/Vol-2790/paper09.pdf>
12. Saad Y., Gao D., Ngo T. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2012. V. 85. № 10. P. 104104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.104104>
13. Pilińska G., Gubernatis J.E., Lookman T. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2015. V. 91. № 21. P. 214302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214302>
14. Zhang Z., Peng R., Chen N. // Mater. Sci. Eng., B. 1998. V. 54. № 3. P. 149. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00157-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00157-3)
15. Seko A., Maekawa T., Tsuda K., Tanaka I. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2014. V. 89. № 5. P. 054303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054303>
16. Chen N., Li C., Yao S., Wang X. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. № 1–2. P. 130. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01963-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01963-4)
17. Yan L.-M., Zhan Q.-B., Qin P., Chen N.-Y. // J. Rare Earths. 1994. V. 12. № 2. P. 102.
18. Seko A., Hayashi H., Nakayama K. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. 99. № 14. P. 144110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.144110>
19. Gu T., Lu W., Bao X., Chen N. // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 2. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.01>

20. Киселева Н.Н. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 665.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14050110>
21. Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Рязанов В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1709.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1412010>
22. БД “Elements”: <https://phase.imet-db.ru/elements> (visited on 10.11.2022).
23. БД “Фазы”: <https://phase.imet-db.ru> (visited on 10.11.2022).
24. Сенько О.В., Докукин А.А., Киселева Н.Н., Хомутов Н.Ю. // Доклады Академии наук. 2018. Т. 479. № 1. С. 11.
<https://doi.org/10.7868/S086956521801-0016>
25. Журавлев Ю.И., Сенько О.В., Докукин А.А. и др. // Доклады Академии наук. 2021. Т. 499. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S2686954321040172>
26. Ващенко Е.А., Витушко М.А., Дударев В.А. и др. // Информационные процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 415.
27. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Столяренко А.В. и др. // Перспективные материалы. 2021. № 9. С. 1.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-9-5-23>
28. Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V. et al. // Pattern Recognition and Image Analysis. 2011. V. 21. № 1. P. 88.
<https://doi.org/10.1134/S1054661811010081>
29. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. Справочник. М.: Металлургия, 1979. 182 с.
30. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник. М.: Металлургия, 1991. 288 с.
31. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Вып. IX (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). М.: Изд-во АН СССР, 1979. 574 с.
32. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. М.: Металлургия, 1977. Ч. I. 416 с. Ч. II. 304 с.
33. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ. Вып. X (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). Ч. 2. Таблицы принятых значений: K, Rb, Cs, Fr. М.: Изд-во АН СССР, 1981. Ч. 1. 299 с. Ч. 2. 441 с.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31+549.731

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН СТАНДАРТНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

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

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

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

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

^eИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: altfr@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

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

Ключевые слова: теплоемкость, оценка термодинамических свойств, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044457X22602267, **EDN:** SNUYLP

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость согласования термодинамических свойств исследованных боратов щелочных металлов, а также оценки неизученных подробно описана в [1].

Величина C_p° (к; 298.15 K) необходима в качестве граничного условия при обработке измерений приращения высокотемпературной энтальпии веществ для корректного определения температурной зависимости теплоемкости выше 298.15 K [2, 3].

Обзор методов оценки теплоемкости индивидуальных веществ представлен в [4]. Оценка с приемлемой точностью требует использования большого числа труднодоступных параметров, что показано, например в [5], где для определения теплоемкости требуются величины температуры Дебая, коэффициента температурного расширения и характеристик плотности. У большинства боратов такие данные отсутствуют.

Поэтому согласование и расчет термодинамических свойств боратов целесообразно проводить

с использованием легкодоступных параметров как для исследованных, так и для неисследованных соединений. Наиболее доступная характеристика — стехиометрическая формула соединения, поэтому для согласования и расчета термодинамических свойств целесообразно применять корреляции структура–свойство.

Обычно в качестве структурных составляющих применяются химические элементы, их оксиды, ионы или другие, в том числе более сложные, структурные компоненты.

Такие подходы используются в оценке термодинамических свойств неорганических веществ сложного состава, например, сульфатов [6], гидратов [7], минералов [8]. Оценка стандартной теплоемкости некоторых боратов щелочных и щелочноземельных металлов выполнена авторами [9].

Для согласования и оценки двойных оксидов в качестве структурных составляющих обычно используются высшие оксиды. С помощью разложения на такие оксиды нами ранее выполнены согласование и оценка стандартных термодина-

мических потенциалов силикатов [10] и германатов [11] щелочных и щелочноземельных металлов.

Аддитивные методы предполагают линейную зависимость между термодинамическим свойством и величиной вклада в него каждой структурной составляющей. Математическое обеспечение используемого нами аддитивного метода описано в [1].

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Во многих расчетных методах отсутствует критический анализ известных величин термодинамических потенциалов, используемых для установления корреляций между исследуемыми свойствами и структурой соединений. Использование ненадежных источников заимствованных величин снижает достоверность найденных корреляций и может привести к ошибкам расчета термодинамических свойств веществ [10].

Обычно экспериментаторы занижают величину ошибки измерений [12]. Часто в оригинальных работах в качестве декларируемой точности представляется отклонение экспериментальных величин от сглаживающей кривой. Поэтому в фундаментальных справочниках по термодинамическим свойствам веществ [12–14] при обработке данных во многих случаях величина ошибки принимается больше, чем в экспериментальных работах.

Для определения величины C_p° (к; 298.15 К) наиболее надежны данные низкотемпературной калориметрии. Дифференцирование приращения высокотемпературной энтальпии для определения C_p° (к; 298.15 К) используется при отсутствии измерений низкотемпературной теплоемкости. Результаты в этом случае менее точны, но приемлемы при корректности измерений и адекватной оценке их точности.

Используемое в справочниках [12–14] и экспериментальных работах дифференцирование приращения высокотемпературной энтальпии аппроксимацией степенными полиномами основано на методе наименьших квадратов. Мы используем аппроксимацию, основанную на симплекс-методах, позволяющую с более высокой точностью аппроксимировать термодинамические функции [15]. Использование такой аппроксимации для дифференцирования приращения высокотемпературной энтальпии позволяет добиться лучшей воспроизводимости измерений [3].

На точность определения C_p° (к; 298.15 К) дифференцированием приращения энтальпии влияют интервал экстраполяции к отсчетной температуре, точность измерений, тщательность пробоподготовки и контроля состава образцов. Каждый из этих факторов может снижать точ-

ность определения величины C_p° (к; 298.15 К). В общем случае мы оцениваем ошибку этого метода в среднем $\pm 2\%$. Однако при определенном сочетании перечисленных факторов ошибка может быть больше [3].

В табл. 1 представлены величины C_p° (к; 298.15 К) из оригинальных работ [16–19]; результаты обработки данных этих работ, а также [20–23] авторами фундаментальных справочников [12–14]; результаты нашей обработки данных перечисленных экспериментальных работ, а также данных [24–26], опубликованных после создания [12–14]. При обработке данных низкотемпературной калориметрии оценки точности заимствовали из [13].

Принимали во внимание также данные [27–32].

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ получены на основе данных низкотемпературной калориметрии [16, 18, 19, 21, 22] и имеют относительно узкий интервал вариаций (табл. 1).

Измерения низкотемпературной теплоемкости $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены авторами [17] и [33]. При 60 К величины теплоемкости [17] и [33] очень близки, с повышением температуры отличие увеличивается, достигая 2.3% при 298.15 К. В справочнике [14] данные [33] упоминаются, но во

внимание не принимаются, величина C_p° (к; 298.15 К) заимствована из [17]. В справочниках

[12] и [13] для определения C_p° (к; 298.15 К) и вычисления стандартной энтропии использованы усредненные данные [17] и [33].

Измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ проводились авторами [24, 25, 34]. Результаты измерений в работах [24] и [25] в численном виде не приведены, а представлены графическими зависимостями теплоемкости от температуры. Определение численных величин теплоемкости из графика [24] затруднено из-за неравномерности делений на осях. Поэтому общую ошибку определения C_p° (к; 298.15 К) на основании данных [24] мы оцениваем не менее $\pm 1\%$. Осцилляция измеренных величин теплоемкости [25] в области стандартной температуры выходит далеко за заявленный интервал ошибки, что не позволяет использовать эти данные для определения величины C_p° (к; 298.15 К).

В справочнике [14] C_p° (к; 298.15 К) для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ получена обработкой измерений приращения высокотемпературной энтальпии из диссертации Г.С. Смита 1959 г. Заявлено, что измерения для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены Г.С. Смитом в интервале температур 298–1190 К. В [20] приведе-

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

Соединение	Источник	C_p° (к; 298.15 К)	Способ получения данных	Достоверный интервал вариаций	Расчет по уравнению (1)
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[17]	60.375 ± 0.3	<i>a</i>	59.042	60.5
	[12]	59.8 ± 0.6	<i>б</i>	60.675	
	[13]	59.789 ± 0.63	<i>б</i>		
	[14]	60.371	<i>в</i>		
	[*]	59.672 ± 0.63	<i>б</i>		
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[26]	120.93 ± 0.36	<i>a</i>	—	116.3
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	177.234 ± 1.68	<i>з</i>	175.554	176.8
	[14]	183.05	<i>д</i>	179.660	
	[*]	177.336 ± 1.7	<i>з</i>		
	[*]	177.96 ± 1.7	<i>e</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[*]	175.964	<i>жс</i>		232.6
	[13]	293.298 ± 2.93	<i>з</i>	—	
	[14]	293.215	<i>д</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	325.515 ± 4.2	<i>з</i>	—	288.4
	[14]	325.515	<i>д</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[18]	65.94 ± 0.067	<i>a</i>	65.730	65.8
	[12]	65.94 ± 0.2	<i>и</i>	66.194	
	[13]	65.94 ± 0.21	<i>и</i>		
	[14]	65.94	<i>и</i>		
	[*]	65.984 ± 0.21	<i>и</i>		
	[*]	66.22	<i>к</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[23]	122.968	<i>л</i>	119.784	121.6
	[*]	122.284 ± 2.5	<i>к</i>	124.784	
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[19]	186.774 ± 0.188	<i>a</i>	186.115	187.4
	[13]	186.774 ± 0.63	<i>м</i>	187.404	
	[14]	186.774	<i>м</i>		
	[*]	186.745 ± 0.63	<i>м</i>		
	[*]	188.016	<i>к</i>		
	[*]	152.257	<i>жс</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	243.509 ± 2.5	<i>з</i>	—	243.2
	[14]	243.509	<i>д</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[23]	306.771	<i>л</i>	300.187	299.0
	[13]	301.248 ± 8.37	<i>р</i>	312.387	
	[*]	306.287 ± 6.1	<i>к</i>		
	[*]	282.255	<i>жс</i>		
$0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[12]	67.03 ± 0.2	<i>н</i>	66.818	67.0
	[13]	67.028 ± 0.21	<i>н</i>	67.251	
	[14]	67.028	<i>н</i>		
	[*]	67.041 ± 0.21	<i>н</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[27]	133.47	<i>с</i>	—	134.0
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	170.498 ± 1.68	<i>з</i>	—	189.8
	[14]	170.498	<i>д</i>		

Таблица 1. Окончание

Соединение	Источник	C_p° (к; 298.15 К)	Способ получения данных	Достоверный интервал вариаций	Расчет по уравнению (1)
$K_2O \cdot 3B_2O_3$	[13]	261.918 ± 2.51	з	—	245.6
	[14]	261.918	д	—	
$K_2O \cdot 4B_2O_3$	[13]	321.331 ± 3.35	з	—	301.4
	[14]	321.289	д		
	[*]	304.500	жс		
$0.5Rb_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[12]	73.39 ± 0.25	о	73.140	73.4
	[13]	73.387 ± 0.126	о	73.753	
	[*]	73.503 ± 0.25	о		
$0.5Cs_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[16]	80.584 ± 0.17	а	80.240	80.5
	[12]	80.58 ± 0.2	п	80.834	
	[13]	80.584 ± 0.25	п		
	[*]	80.49 ± 0.25	п		

[*] Наша обработка результатов измерений; а — обработка измерения низкотемпературной теплоемкости; б — обработка усредненных данных [17] и [33]; в — обработка данных [17]; г — обработка данных [34]; д — обработка данных диссертации Г.С. Смита; е — обработка данных [24]; жс — обработка данных [20]; з — заимствование из [14]; и — обработка данных [18]; к — обработка данных [23]; л — дифференцирование приращения высокотемпературной энтальпии; м — обработка данных [19]; н — обработка данных [21]; о — обработка данных [22]; п — обработка данных [16]; р — оценочные данные; с — нет данных.

ны полученные Г.С. Смитом величины приращения энтальпии $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ в интервале температур 378.15–1190 К. Наша обработка данных [20] дает величину C_p° (к; 298.15 К), отличающуюся от полученной в [14] на 3.9% (табл. 1). Высокотемпературная зависимость теплоемкости, полученная

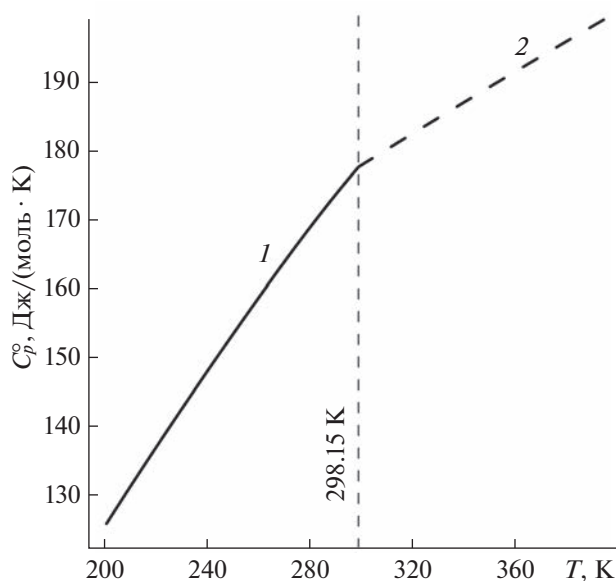


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры для $Li_2O \cdot 2B_2O_3$: 1 — непосредственные измерения [34]; 2 — обработка данных о приращении высокотемпературной энтальпии [20].

на основании обработки данных [20], при стыковке с низкотемпературным участком имеет изломом (рис. 1), что может быть вызвано ошибочностью измерений [20].

Измерения низкотемпературной теплоемкости $0.5Li_2O \cdot 1.5B_2O_3$ (табл. 1) выполнены авторами [26]. Для синтеза монокристаллов $0.5Li_2O \cdot 1.5B_2O_3$ был использован расплав $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ с избытком B_2O_3 для предотвращения кристаллизации $Li_2O \cdot 2B_2O_3$. Данные о контроле состава не приведены. Критерием отбора образцов для измерения теплоемкости служили наилучшие оптические и нелинейно-оптические характеристики. При такой пробоподготовке вполне вероятно присутствие в образцах более тяжелых боратов.

В [23] приводятся измерения приращения высокотемпературной энтальпии для $0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$, $0.5Na_2O \cdot 1.5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$.

В справочнике [14] для $0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$ выше 298.15 К принята зависимость теплоемкости от температуры, рассчитанная в [23] на основании измерений приращений энтальпии в интервале температур 404–1200.3 К; низкотемпературная теплоемкость [18] и высокотемпературная [23] стыкуются плавно, излом зависимости теплоемкости от температуры при 298.15 К отсутствует.

Однако для $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ в [14] выше 298.15 К принята зависимость теплоемкости от температуры, рассчитанная на основании измерений приращения энтальпии из диссертации Г.С. Смита; в [14] сообщается, что измерения Г.С. Смита про-

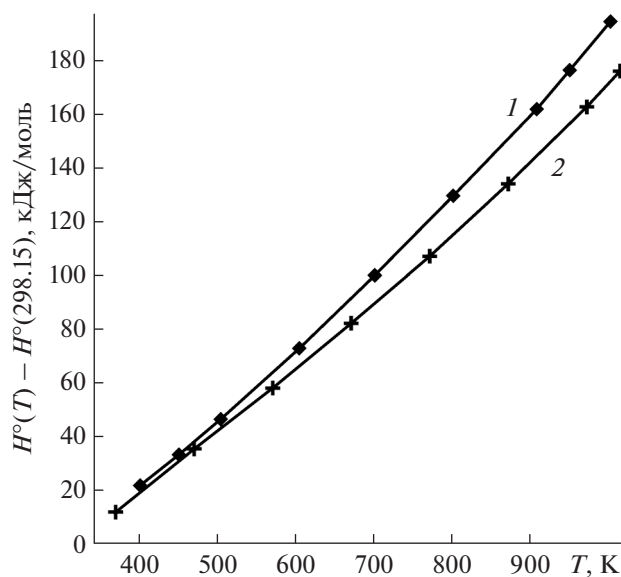


Рис. 2. Измерения приращения энthalпии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: 1 – [23]; 2 – [20].

водились в интервале температур 296–1015.6 К. Данные [23] в [14] проигнорированы. В [20] приводятся величины приращения энthalпии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 373.15 до 1015.6 К, в [23] – в диапазоне от 404.2 до 1003.4 К. Из рис. 2 видна значительная разница в результатах измерений [23] и данных [20], требующая подробного анализа и поиска причин таких расхождений.

Для измерений в [23] использовали те же образцы боратов натрия, на которых производили определение энthalпии образований из простых веществ в [35]. В [35] подробно описан процесс приготовления образцов, включающий прокаливание для дегидратации в течение длительного времени (от 5 до 13 сут в зависимости от бората), приведены результаты химического и рентгеноструктурного анализа, подтверждающие соответствие состава теоретическому.

Авторами [20] использованы образцы, приготовленные непосредственно перед измерениями; данные о контроле состава не приведены.

В [14] отмечено, что низкотемпературная теплоемкость из работы [19] и полученная дифференцированием данных Г.С. Смита высокотемпературная теплоемкость $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ плавно не стыкуются, из-за чего при обработке приращения высокотемпературной энthalпии данным [19] авторы [14] были вынуждены придавать больший вес. Наша обработка данных [20] методами, описанными в [3], с учетом данных низкотемпературной калориметрии [19] показывает отсутствие плавной стыковки высокотемпературного участка с низкотемпературным (рис. 3). Обработка

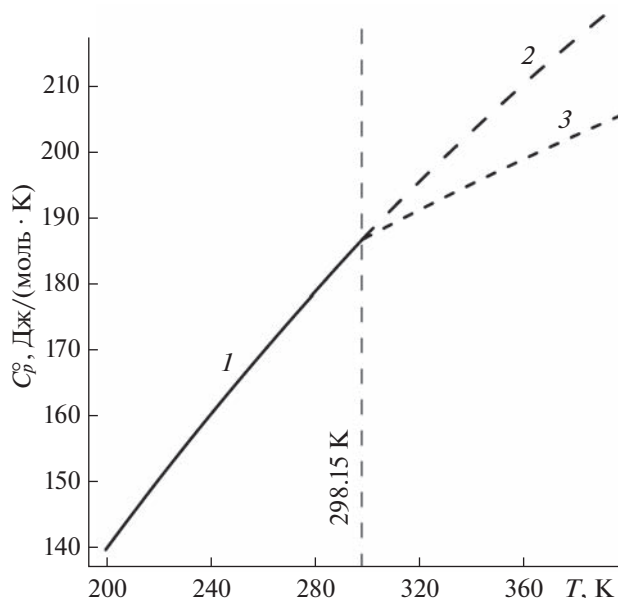


Рис. 3. Зависимость теплоемкости от температуры для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: 1 – непосредственные измерения [19]; 2 – обработка измерений приращения высокотемпературной энthalпии [23]; 3 – обработка данных о приращении высокотемпературной энthalпии [20].

данных [20] методом Шомейта [2] показывает аналогичный результат.

Низкотемпературная теплоемкость [19] и высокотемпературная теплоемкость, полученная дифференцированием измерений [23], стыкуются плавно (рис. 3), излом кривой теплоемкости при 298.15 К отсутствует.

С другой стороны, корректные результаты измерений приращения высокотемпературной энthalпии позволяют с приемлемой точностью оценить C_p° (к; 298.15 К) даже при отсутствии данных низкотемпературной калориметрии. Так, выполненное нами дифференцирование измерений [23] приращения высокотемпературной энthalпии $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ без учета данных [18] дает величину C_p° (к; 298.15 К) (табл. 1), отклоняющуюся от величины [18] на 0.4%. Дифференцирование измерений [23] для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ без учета данных [19] дает величину C_p° (к; 298.15 К) (табл. 1), отклоняющуюся от величины [19] на 0.67%.

Дифференцирование приведенных в [20] величин приращения высокотемпературной энthalпии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ без учета данных [19] дает величину C_p° (к; 298.15 К) (табл. 1), отличающуюся от низкотемпературных измерений [19] на 18.5%.

Излом при стыковке низкотемпературной и высокотемпературной зависимостей теплоемкости от температуры с большой долей вероятности

является следствием больших погрешностей или ошибочности измерений приращения высоко-температурной энтальпии. В совокупности с отсутствием данных о контроле состава образцов результаты расчета в справочнике [14] C_p° (к; 298.15 К) боратов, для которых отсутствуют измерения низкотемпературной теплоемкости, на основании данных Г.С. Смита вызывают сомнения.

Приращение энтальпии $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ было измерено в [23] в интервале температур 402.6–1005.3 К; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ — в интервале температур 350.6–1046.3 К. Ошибка измерений оценивается авторами в 0.3%. Величины стандартной теплоемкости (табл. 1) получены дифференцированием результатов измерений. Эти величины с учетом возможной ошибки дифференцирования могут учитываться при нахождении корреляции C_p° (к; 298.15 К) в рядах боратов щелочных металлов.

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученные обработкой измерений низкотемпературной теплоемкости, можно считать надежной основой для нахождения корреляции C_p° (к; 298.15 К) в рядах боратов щелочных металлов.

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ могут приниматься во внимание, однако оценка их точности может быть некорректной из-за особенностей метода получения. В результате величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ могут не вписаться в разрабатываемую корреляцию.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, вызывающая сомнения из-за особенностей приготовления образцов для измерений, при нахождении корреляции учитываться не должна, возможно только ее сравнение с результатами оценки.

В [14] величины C_p° (к; 298.15 К) для $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ получены обработкой данных из диссертации Г.С. Смита. Поскольку есть сомнения в корректности этих данных, достоверный интервал вариаций для них не может быть определен. Сведения о C_p° (к; 298.15 К) для $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ приведены только в справочнике [27] без указания источников получения. Поэтому при нахождении корреляции данные об этих соединениях учитываться не должны, возможно только их сравнение с результатами оценки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленного аналитического обзора и анализа очевидно, что установление корреляции структура—свойство возможно только в рядах $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, для которых имеются надежные экспериментальные величины C_p° (к; 298.15 К). Согласно аддитивному методу,

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

С учетом этого получена зависимость C_p° (к; 298.15 К) боратов щелочных металлов от состава:

$$C_p^\circ (x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = \\ = 55.8x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 65.2x_{\text{Li}_2\text{O}} + 75.8x_{\text{Na}_2\text{O}} + 78.2x_{\text{K}_2\text{O}} + (1) \\ + 91.0x_{\text{Rb}_2\text{O}} + 105.2x_{\text{Cs}_2\text{O}} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Уравнение (1) без отклонений от интервалов вариаций описывает C_p° (к; 298.15 К) боратов ($0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$), для которых имеются надежные данные низкотемпературной калориметрии.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученная согласно уравнению (1), отличается от данных низкотемпературной калориметрии [26] на 3.8%. Учитывая сомнительный характер данных [26], результат можно считать достоверным.

Полученная в соответствии с уравнением (1) величина C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ входит в достоверный интервал вариаций. Величина C_p° (к; 298.15 К) для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ выходит за пределы достоверного интервала вариаций на 0.4%, т.е. суммарное отклонение от средней величины, полученной обработкой измерений приращения энтальпии [23], составляет 2.4%. Здесь следует учитывать, что в принятом нами достоверном интервале вариаций C_p° (к; 298.15 К) для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ предполагалась величина ошибки не более $\pm 2\%$. Как отмечалось выше, при определенных условиях эта величина может быть больше. Таким образом, полученный результат можно считать достоверным.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $K_2O \cdot 4B_2O_3$, полученная согласно (1), отличается от результатов нашей обработки данных [20] на 1%, что меньше предполагаемой нами ошибки при обработке измерений приращения энтальпии.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, полученная в соответствии с уравнением (1), практически совпадает с результатом выполненной в [14] обработки данных диссертации Г.С. Смита (отличие составляет ~0.1%).

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $K_2O \cdot 2B_2O_3$, $K_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 4B_2O_3$, полученные по уравнению (1), значительно отличаются от данных [14], полученных обработкой измерений приращения энтальпии из диссертации Г.С. Смита. Поскольку данные Г.С. Смита имеют сомнительный характер, наши результаты представляются более достоверными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Достоверный интервал вариаций величин C_p° (к; 298.15 К) удалось определить только для девяти боратов, представленных в табл. 1. В результате этого разработку корреляции проводили в условиях ограниченного числа исходных данных. Поэтому в данном случае применим только аддитивный метод, устанавливающий закономерность структура—свойство. Кроме того, из-за ограниченности исходных данных оценить возможные ошибки корреляции затруднительно, поскольку результаты расчета по уравнению (1) не выходят за достоверный интервал вариаций C_p° (к; 298.15 К) боратов, для которых удалось этот интервал определить.

Тем не менее по уравнению (1) с достаточной достоверностью могут быть оценены величины C_p° (к; 298.15 К) боратов щелочных металлов с различным содержанием составляющих оксидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тупицын А.А., Бычинский В.А., Штенберг М.В. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 68. № 3.
2. Shomate C.H. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 4. P. 368. <https://doi.org/10.1021/j150514a018>
3. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1205. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13090043>
4. Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1302.
5. Zienert T., Fabrichnaya O. // Calphad. 2019. V. 65. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.01.017>
6. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.013>
7. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 144. P. 106052. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106052>
8. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16080067>
9. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
10. Королева О.Н., Бычинский В.А., Тупицын А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1211. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1509010X>
11. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1470. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17110071>
12. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справ. изд. под ред. Глушко В.П. В 4 т. 3Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
13. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ / Справ. изд. под ред. Глушко В.П. В 10 вып. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 299 с. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
14. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc.; N.Y.: Am. Inst. Phys. for the Nat. Bureau of Standards, 1985. Part I. 926 p. Part II. 929 p.
15. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1636. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13120064>
16. Хрипович Л.М., Попов А.П., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 567.
17. Stull D.R., Hildenbrand D.L., Oetting F.L., Sinke G.C. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. Is. 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/jc60044a035>
18. Grenier G., Westrum E.F. // J. Am. Chem. Soc. // 1956. V. 78. № 24. P. 6226. <https://doi.org/10.1021/ja01605a004>
19. Wertrum E.F., Grenier G. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 8. P. 1799.
20. Smith G.S., Rindone G.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 2. P. 72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15353.x>

21. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 547.
22. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1295.
23. Pankratz L.B., Ferrante M.J. Thermodynamic Properties of For Crystalline Sodium Borates. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1971. 8 p.
24. Теханович Н.П., Шелег А.У., Бурак Я.В. // Физика тв. тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513.
25. Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 9. С. 1548.
26. Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 4. С. 624.
27. 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.
28. Yokokawa H. // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
29. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2nd Edition. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
30. Kubaschewski O., Alock C.B., Spencer P.J. Material Thermochemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1993. 363 p.
31. 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.
32. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH-Verlag. 1996. 1885 p.
33. Турдакин В.А., Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2787.
34. Мельников Г.С., Тарасов В.В. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1963. Вып. XLI. С. 8.
35. 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.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.971546.02661.847

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИВАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

© 2023 г. И. П. Малкерова^а, Е. В. Белова^б, Д. Б. Каюмова^а, А. С. Алиханян^{а, *}

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

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

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

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Методами масс-спектрометрии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы термодинамические свойства пивалатов щелочных металлов $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOM}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Установлен конгруэнтный характер сублимации соединений. Насыщенный пар содержит олигомерные формы M_nPiv_n ($n = 1-6$) с преобладанием димерных и тетрамерных молекул в случае пивалатов Na и K, в случае пивалатов Rb и Cs доминируют мономерные и димерные молекулы. Рассчитано парциальное давление основных компонентов газовой фазы, их зависимость от температуры и стандартные энтальпии сублимации. Определены значения энтальпий диссоциации димерных и тетрамерных молекул. Оценены стандартные энтальпии образования $\text{MPiv}(\text{тв})$ и $\text{MPiv}(\text{г})$.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия, парообразование, энтальпии образования, энтальпии диссоциации

DOI: 10.31857/S0044457X22602255, EDN: SNMBME

ВВЕДЕНИЕ

Легколетучие комплексные соединения металлов с органическими лигандами, например β -дикетонаты и карбоксилаты [1, 2], – перспективные прекурсоры, используемые в CVD-технологиях для получения функциональных материалов высокой чистоты и однородных металлических, оксидных, карбидных покрытий. К их числу относятся и соли триметилуксусной (пивалиновой) кислоты HPiv . Комплексы щелочных металлов играют важную роль в биологических системах [3], а также могут использоваться при синтезе тонких пленок ниобатов, танталатов, манганатов щелочных элементов, проявляющих электрооптические, пьезоэлектрические, акустические и магнитные свойства [4–6]. В частности, материалы на основе соединений $(\text{K}, \text{Na})\text{TaO}_3$ представляют интерес для современной электроники в качестве ферроэлектриков и пьезокерамических материалов [7, 8]. Возможность применения новых прекурсоров в методах парофазного осаждения требует знания термодинамических характеристик процессов парообразования. До этой работы достаточно подробно были исследованы

термодинамические характеристики пивалата лития [9], что касается пивалатов других щелочных металлов, то в литературе есть несколько публикаций [10–16], в которых приведены термодинамические характеристики процессов парообразования этих соединений. Однако, с нашей точки зрения, данные, представленные в указанных работах, не полные, например, в них отсутствует описание термодинамических характеристик тетрамерных молекул насыщенного пара и недостаточно подробно исследован процесс парообразования пивалата калия [17]. В связи с этим целью настоящей работы было изучение летучести, состава газовой фазы, температурного интервала термической стабильности, определение термодинамических характеристик пивалатов натрия, калия, рубидия, цезия в газовой и конденсированной фазах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Комплексы пивалатов щелочных металлов синтезировали по описанной ранее методике [9] путем взаимодействия карбонатов, полученных в дистиллированной воде, со стехио-

метрическим количеством кристаллической триметилуксусной (пивалиновой) кислоты (99% AcrosOrganic) при 80°C до ее полного растворения и прекращения выделения газа. Медленное упаривание раствора приводило к образованию осадка, который сушили на воздухе до постоянной массы. Отметим, что в работе [18] при получении пивалата лития получаемое соединение имело полимерное строение, а исследование таких соединений затруднено из-за их разложения [19]. В результате проведенного синтеза получали препараты пивалатов натрия, калия, рубидия и цезия в виде белого порошка с выходом 75–90% от теоретического. Состав конечных продуктов подтвержден данными элементного анализа (CHN-анализатор Евровектор 300, ЦКП ИОНХ РАН) и соответствует брутто-формулам $\text{KPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaPiv} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	С, мас. %	Н, мас. %
Найдено KPiv :	37.97	7.33
Вычислено $\text{KPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$:	37.95	6.96
Найдено NaPiv :	47.17	7.46
Вычислено $\text{NaPiv} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$:	46.37	7.42
Найдено RbPiv :	29.19	5.69
Вычислено $\text{RbPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$:	29.34	5.38
Найдено CsPiv :	23.69	4.70
Вычислено $\text{CsPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$:	23.82	4.37

Термогравиметрия. Термогравиметрические исследования выполняли на термовесах TG 209 F1 Libra производства фирмы Netzsch со скоростью нагрева 10 град/мин в динамической атмосфере азота (поток газа 30 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 10 мл/мин в алундовых тиглях без крышки. Максимальные температуры (T_{max}) в программах изначально подбирали исходя из температуры начала разложения, полученной из кривой ТГ, корректируя их по мере регистрации пика плавления на термограмме.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы Netzsch. Калибровку по температуре и чувствительности выполняли при атмосферном давлении в температурном диапазоне от 100 до 500°C по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl (Netzsch) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (99.99%), скорости нагрева 2, 5 и 10 град/мин согласно стандартам ASTM E967-08 (2014) и ASTM E968-02 (2014) соответственно. Калибровку при-

бора и все измерения осуществляли в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин в алюминиевых тиглях с проколотой крышкой.

После пробоподготовки первое измерение выполняли в интервале температур от комнатной до T_{max} при скорости нагрева 10 град/мин. Для проверки воспроизводимости эффектов печь прибора охлаждали в ручном режиме газообразным азотом до температуры на 20–30°C ниже температуры начала первого эффекта, не связанного с потерей массы, после чего регистрировали кривую ДСК два раза при скоростях сканирования 5 и 2 град/мин. Для снижения времени измерения при выходе сигнала на базовую линию после первого обратимого эффекта скорость нагрева повышали до 15 град/мин вплоть до температуры, которая была на 10–20°C ниже температуры второго воспроизводимого эффекта. После достижения этой температуры скорость нагрева составляла 2 град/мин.

Масс-спектральные исследования. Изучение процессов парообразования комплексов выполняли на приборе МС 1301 эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в интервале температур 513–584 К (NaPiv), 500–585 К (KPiv , RbPiv) и 500–575 К (CsPiv). Подробное описание методики и аппаратуры приведено в [20]. В работе использовали молибденовые эффузионные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt–Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Температурный интервал исследования выбирали с учетом температур плавления соединений, полученных в этой работе методами ТГ и ДСК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТГ- и ДСК-исследований подробно представлены в приложении. Из полученных данных можно сделать вывод, что разложение всех синтезированных соединений протекает в две стадии: после первоначальной дегидратации следует разложение самих пивалатов. Полученные результаты по температурам и энтальпиям (кДж/моль) фазовых переходов суммированы в табл. 1.

Пивалат лития. Это соединение на первом этапе в диапазоне температур 50–150°C теряет 5.4 мас. %, что соответствует его первоначальному составу $\text{LiPiv} \cdot 0.35\text{H}_2\text{O}$, далее при 320°C происходит разложение бессольватного пивалата лития до оксида лития с потерей массы 80.3 мас. %. На кривой ДСК присутствуют три эндотермических эффекта. Первый эффект, с плечом, в диапазоне 50–150°C связан с дегидратацией и соответствует первой ступени на кривой ТГ. Следующие два

эффекта с началом при 152.2 и 230°C связаны, предположительно, с обратимыми фазовыми переходами, возможно, с твердотельным фазовым переходом и плавлением чистого вещества. Для проверки этой гипотезы было проведено термоциклирование. Начало первого пика и его площадь составили 151.8°C и 8.9 Дж/г¹ при нагреве со скоростью 2 град/мин, 152.0°C и 8.0 Дж/г при нагреве со скоростью 5 град/мин, 152.2°C и 9.5 Дж/г при нагреве со скоростью 10 град/мин. Поскольку температура начала эффекта и его площадь хорошо воспроизводятся, можно предположить, что наблюдается обратимый фазовый переход. Начало второго пика и его площадь составили 229.1°C и 40.8 Дж/г при нагреве со скоростью 2 град/мин, 230.4°C и 42.4 Дж/г при нагреве со скоростью 5 град/мин и 230.0°C и 43.1 Дж/г при нагреве со скоростью 10 град/мин. Поскольку площадь эффекта хорошо воспроизводится и нет потери массы, можно утверждать, что происходит плавление без разложения.

Пивалат натрия. Первоначальная потеря массы этого комплекса за счет дегидратации в диапазоне температур 30–100°C составила 4.3%, что соответствует составу $\text{NaPiv} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$. Далее на кривой ТГ вплоть до 375°C не наблюдается заметной потери массы бессольватным пивалатом натрия. Выше 375°C начинается разложение. На кривой ДСК, полученной при нагреве образца до $T_{\text{max}} = 375^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин, отчетливо фиксируются два эндоэффекта: первый связан с удалением сольватной воды до 100°C, второй – с фазовым переходом, который воспроизводится при термоциклировании. По всей видимости, это плавление, а не твердофазный переход, поскольку выше этого явления начинается плавное снижение массы навески и ее разложение. Теплота фиксированного фазового превращения хорошо воспроизводится и составляет в первом случае 75.4 Дж/г, во втором – 75.2 Дж/г. При скорости нагрева 10 град/мин температура начала пика равна 355.4°C, а при скорости нагрева 2 град/мин – 355.8°C.

Пивалат калия. Потеря массы (11.08%) образцом $\text{KPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 30–130°C обусловлена удалением сольватной воды. Далее бессольватное соединение устойчиво вплоть до 350°C. Съемку кривых ДСК проводили от 180 до 350°C после удаления сольватных молекул со скоростью 10 и 2 град/мин. На кривых ДСК наблюдается целая серия эндоэффектов, плохо и лучше разрешенных при скорости 10 и 2 град/мин соответственно. Первые два эффекта достаточно низкоэнергетичны и хорошо воспроизводятся (начало первого эффекта при 323.3 и 322.5°C при нагреве со скоростью 2 и 10 град/мин соответственно; начало

второго эффекта при 327.2°C при скорости 2 град/мин). Поглощается 2.7 и 1.2 Дж/г при нагреве со скоростью 2 град/мин и 4.6 Дж/г при нагреве со скоростью 10 град/мин. Вторые два эффекта не разрешаются и при нагреве со скоростью 2 град/мин; начало 340.1 и 339.1°C при первом (10 град/мин) и втором нагреве (2 град/мин) соответственно. Общая площадь эффектов 74 и 76 Дж/г при первом (10 град/мин) и втором нагреве (2 град/мин) соответственно. Можно предположить, что эти два эффекта относятся к единовременному плавлению и частично-му разложению.

Пивалат рубидия. Потеря массы пивалатом рубидия $\text{RbPiv} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 30–130°C составила 8.22%, что соответствует отщеплению воды. При первом нагреве со скоростью 10 град/мин на кривой ДСК в интервале 50–170°C присутствуют два эндоэффекта, связанные, по-видимому, с плавлением кристаллогидрата и испарением воды. При повторном нагреве до 330°C со скоростью 10 град/мин эти эффекты не наблюдались. На кривой ДСК вплоть до температуры разложения был зафиксирован один эффект, который воспроизводился при третьем нагреве со скоростью 2 град/мин. При скорости сканирования 10 град/мин температура фазового перехода составляла 319°C, теплота – 56.9 Дж/г; эти величины воспроизводились и при нагреве со скоростью 2 град/мин – температура составила 319.3°C, теплота – 56.4 Дж/г. Фазовый переход, скорее всего, следует отнести к плавлению.

Пивалат цезия. При исследовании пивалата цезия потеря массы за счет дегидратации в диапазоне температур 50–200°C составила 7.6 мас. %, при 380°C происходило разложение бессольватного пивалата цезия (потерю массы не регистрировали до конца процесса). На кривой ДСК наблюдается неразрешимый эндотермический эффект, связанный с десольватацией в образце. Регистрация сегмента 300–370°C при 10 град/мин была проведена отдельно. Следующие два эффекта с началом при 327.5 и 346.6°C связаны, предположительно, с обратимыми фазовыми переходами (фазовым переходом и плавлением чистого вещества или эвтектическим плавлением и плавлением основного компонента). Для проверки этой гипотезы было проведено термоциклирование. Начало первого пика и его площадь составили 327.3°C и 30.0 Дж/г при нагреве со скоростью 2 град/мин, 327.3°C и 31.5 Дж/г при нагреве со скоростью 5 град/мин, 327.5°C и 28.7 Дж/г при нагреве со скоростью 10 град/мин. Поскольку температура начала эффекта и его площадь хорошо воспроизводятся, можно утверждать, что действительно наблюдается обратимый фазовый переход (фазовый переход чистого вещества или же эвтектическое плавление). Начало второго пика и его площадь составили 345.2°C и 39.5 Дж/г при

¹ Здесь и далее на грамм вещества – гидрата.

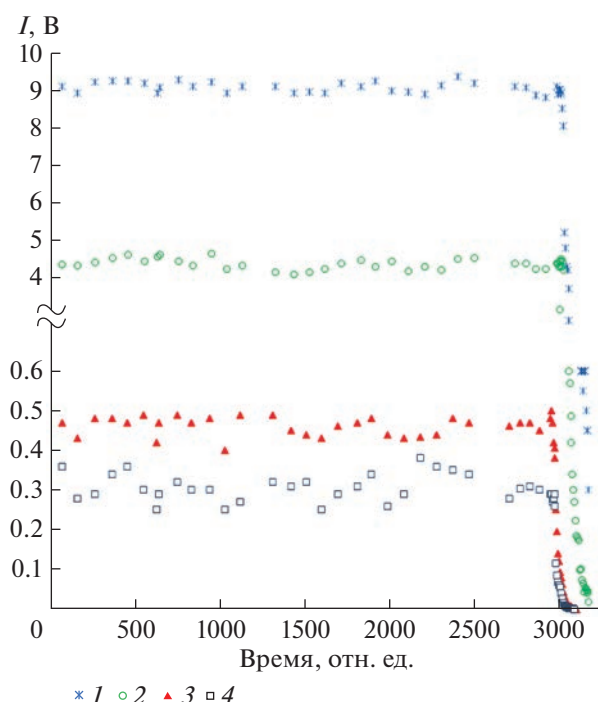


Рис. 1. Изотерма полного испарения пивалата калия ($T = 585 \text{ K}$): 1 – $[\text{K}]^+/\text{KPiv}$; 2 – $[\text{K}_2\text{Piv}]^+/(K\text{Piv})_2$; 3 – $[\text{K}_3\text{Piv}_2]^+/(K\text{Piv})_4$; 4 – $[\text{K}_4\text{Piv}_3]^+/(K\text{Piv})_4$.

нагреве со скоростью 2 град/мин, 344.7°C и 39.9 Дж/г при нагреве со скоростью 5 град/мин, 346.6°C и 39.4 Дж/г при нагреве со скоростью 10 град/мин. Поскольку площадь эффекта хорошо воспроизводится и нет потери массы, можно утверждать, что происходит плавление без разложения.

Масс-спектры газовой фазы над пивалатами щелочных металлов приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, все масс-спектры содержат олигомерные ионы, что свидетельствует о существенной олигомеризации насыщенного пара, которая заметно уменьшается с увеличением ионного радиуса щелочного металла. Ионизация олигомерных молекул насыщенного пара сопровождается процессами диссоциации с отщеплением частиц в виде кислотного остатка Piv или M_2Piv . Полученные в этой работе результаты по масс-спектрам насыщенного пара пивалатов щелочных металлов удовлетворительно согласуются с данными работ [10, 14, 16], но существенно отличаются от результатов исследования [11]. Расхождения легко объясняются тем, что использованная в работе [11] аппаратура не предназначена для термодинамических исследований и полученные с ее помощью масс-спектры (масс-спектрометр Finnigan 1015) соответствуют ненасыщенному пару и поэтому содержат чрезвычайно малое количество олигомерных ионов.

Для определения молекулярного состава газовой фазы и характера сублимации были проведены эксперименты по полному изотермическому испарению известных навесок исследованных веществ. Во всех опытах вид изотерм носил принципиально одинаковый характер: постоянство интенсивностей ионных токов (величин, пропорциональных парциальным давлениям) на протяжении всего времени испарения вплоть до полного “выгорания” навесок и отсутствие нелетучего остатка в эффузионных ячейках по окончании экспериментов. Рис. 1 иллюстрирует вид изотермы полного испарения одного из комплексов – пивалата калия KPiv . Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод о конгруэнтном протекании процессов сублимации пивалатов щелочных металлов в изученном температурном интервале по реакции:

$$n(\text{MPiv})(\text{тв}) = (\text{MPiv})_n(\text{г}), \quad n = 1-9, \quad (1)$$

где процессы с $n = 2, 4$ и $1, 2$ являются доминирующими для комплексов Li [9], Na , K и Rb , Cs соответственно.

Эти же эксперименты позволили выполнить расшифровку масс-спектров, необходимую для расчета абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара. Расшифровка масс-спектров была выполнена методом, основанным на независимости констант равновесия газофазных реакций типа (1) от давления при постоянной температуре [21] и предположении, что суммарные измеряемые ионные токи образованы при диссоциативной ионизации мономерных, димерных, тримерных и тетрамерных молекул:

$$I_{\text{M}^+} = I_{\text{M}^+(\text{MPiv})} + I_{\text{M}^+(\text{M}_2\text{Piv}_2)} + I_{\text{M}^+(\text{M}_3\text{Piv}_3)} + I_{\text{M}^+(\text{M}_4\text{Piv}_4)}, \quad (2)$$

$$I_{\text{M}_2\text{Piv}^+} = I_{\text{M}_2\text{Piv}^+(\text{M}_2\text{Piv}_2)} + I_{\text{M}_2\text{Piv}^+(\text{M}_3\text{Piv}_3)} + I_{\text{M}_2\text{Piv}^+(\text{M}_4\text{Piv}_4)}, \quad (3)$$

$$I_{\text{M}_3\text{Piv}_2^+} = I_{\text{M}_3\text{Piv}_2^+(\text{M}_3\text{Piv}_3)} + I_{\text{M}_3\text{Piv}_2^+(\text{M}_4\text{Piv}_4)}, \quad (4)$$

$$I_{\text{M}_4\text{Piv}_3^+} = I_{\text{M}_4\text{Piv}_3^+(\text{M}_4\text{Piv}_4)}. \quad (5)$$

В расчетах использовали экспериментальные данные по полной изотермической сублимации пивалатов металлов в период “выгорания” навесок, когда происходит изменение состава газовой фазы [21, 22]. Ниже в качестве примера приведена расшифровка ионного тока $I_{\text{K}_3\text{Piv}_2^+}$, обязанного своим происхождением диссоциативной ионизации тримерных и тетрамерных молекул. Выражение (4) можно представить в виде уравнения:

$$I_{\text{K}_3\text{Piv}_2^+}/I_{\text{K}_4\text{Piv}_3^+} = \sqrt[4]{k_{(7)}}/\sqrt[4]{I_{\text{K}_4\text{Piv}_3^+}} + a_{34}, \quad (6)$$

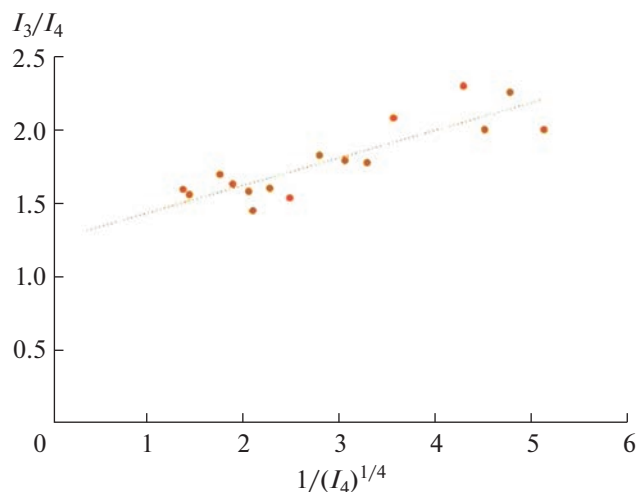
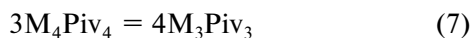


Рис. 2. График функции $\frac{I_{K_3Piv_2}}{I_{K_4Piv_3}} = f\left(\sqrt[4]{\frac{K_{(7)}}{I_{K_4Piv_3}}}\right) + a_{34}$.

где $k_{(7)}$ — масс-спектрометрическая константа равновесия реакции:



(константа равновесия, записанная через интенсивности ионных токов $I_{M_4Piv_3^+}$, $I_{M_3Piv_2^+(M_3Piv_3)}$); $a_{34} = I_{K_3Piv_2^+(K_4Piv_4)} / I_{K_4Piv_3^+}$ — коэффициент масс-спектра.

Методом наименьших квадратов было решено уравнение (6) и найден коэффициент масс-спектра a_{34} , показывающий, какая часть измеряемого ионного тока $I_{M_3Piv_2^+}$ образована при диссоциативной ионизации молекул K_4Piv_4 , т.е. выполнена расшифровка линии (4) — $I_{M_3Piv_2^+}$. На рис. 2 в качестве примера приведена графическая зависимость уравнения (6), позволяющая найти коэффициент a_{34} линии (ионного тока) $I_{K_3Piv_2^+}$. Аналогичным образом была выполнена расшифровка ионного тока $I_{Na_3Piv_2^+}$.

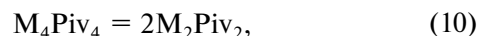
Рассчитанные таким образом значения коэффициентов a_{34} приведены в табл. 3. Анализ масс-спектров и значения коэффициентов a_{34} показали, что содержание в насыщенном паре тримерных молекул мало, поэтому можно принять, что линии $I_{M_2Piv^+}$ обязаны своим происхождением главным образом диссоциативной ионизации только двух молекул:

$$I_{M_2Piv^+} = I_{M_2Piv^+(M_2Piv_2)} + I_{M_2Piv^+(M_4Piv_4)} \quad (8)$$

Как и в случае расшифровки линии (4), выражение (8) может быть представлено в виде уравнения:

$$I_{M_2Piv^+} / I_{M_4Piv_3^+} = \sqrt[2]{k_{(10)}} / \sqrt[2]{I_{M_4Piv_3^+}} + a_{24}, \quad (9)$$

где $k_{(10)}$ — масс-спектрометрическая константа равновесия реакции:



$a_{24} = I_{M_2Piv^+(M_4Piv_4)} / I_{M_4Piv_3^+}$ — коэффициент масс-спектра.

Методом наименьших квадратов было решено уравнение (9) и найдены коэффициенты масс-спектра a_{24} , показывающие, какая часть измеряемого ионного тока $I_{M_2Piv^+}$ образована при диссоциативной ионизации молекул M_4Piv_4 (табл. 3).

Наиболее сложной представляется расшифровка ионного тока M^+ , который, строго говоря, образован в основном при диссоциативной ионизации четырех молекул: $MPiv$, M_2Piv_2 , M_3Piv_3 и M_4Piv_4 . Строгая расшифровка измеряемого ионного тока M^+ (выражение (2)) методом [21] возможна при решении уравнения, аналогичного уравнениям (6), (9), но содержащего четыре неизвестных — масс-спектральные константы равновесия и коэффициенты масс-спектра. Однако точность решения подобных экспериментальных уравнений всегда оказывается очень низкой и полученные значения коэффициентов масс-спектра часто не имеют физического смысла. Поэтому расшифровка четверной линии M^+ может быть выполнена только в рамках определенных допущений и приближений. Так, малые интенсивности полимерных ионов $Na_3Piv_2^+$ и $Na_4Piv_3^+$ в масс-спектре насыщенного пара пивалата натрия и симбатное падение ионных токов I_{Na^+} и $I_{Na_2Piv^+}$

Таблица 1. Результаты ДСК-исследований: температура и энтальпия (кДж/моль) фазового перехода

Соединение	$T_{\text{ф}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{ф}}H_T^\circ$	$T_{\text{ф}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{ф}}H_T^\circ$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{пл}}H_T^\circ$
LiPiv	152.0 ± 0.2	1.00 ± 0.04	—	—	229.8 ± 0.5 Разложение [10]	4.8 ± 0.1
NaPiv	—	—	—	—	355.6 ± 0.2 315 [10]	9.7 ± 0.1
KPiv	322.9 ± 0.4	0.43 ± 0.05	327.2 ± 0.5	0.19 ± 0.02	339.6 ± 0.5 320 [10]	$*11.9 \pm 0.2$
RbPiv	—	—	—	—	319.2 ± 0.1 327 [10]	11.6 ± 0.1
CsPiv	$**327.4 \pm 0.1$	$**7.57 \pm 0.21$	—	—	345.5 ± 0.9 346 [10]	10.0 ± 0.1

* Плавление и частичное разложение. ** Фазовый переход чистого вещества или эвтектическое плавление.

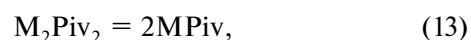
позволяют принять, что молекулярным предшественником ионов Na^+ являются только молекулы Na_2Piv_2 , а малое содержание в масс-спектрах паров пивалатов калия, рубидия и цезия ионов M_3Piv_2^+ и M_4Piv_3^+ позволяет принять, что ионный ток M^+ образован при диссоциативной ионизации молекул MPiv , M_2Piv_2 :

$$I_{\text{M}^+} = I_{\text{M}^+(\text{MPiv})} + I_{\text{M}^+(\text{M}_2\text{Piv}_2)} \quad (11)$$

Это выражение может быть представлено, как и в предыдущих случаях, в виде уравнения:

$$I_{\text{M}^+}/I_{\text{M}_2\text{Piv}_2^+} = {}^2\sqrt{k_{(13)}}/{}^2\sqrt{I_{\text{M}_2\text{Piv}_2^+}} + a_{12}, \quad (12)$$

где $k_{(13)}$ — масс-спектрометрическая константа равновесия реакции:



$a_{12} = I_{\text{M}_2\text{Piv}^+(\text{M}_2\text{Piv}_2)}/I_{\text{M}_2\text{Piv}^+}$ — коэффициент масс-спектра, решение которого методом наименьших квадратов позволило рассчитать коэффициент $a_{12} = I_{\text{M}^+(\text{M}_2\text{Piv}_2)}/I_{\text{M}_2\text{Piv}^+}$. В табл. 3 и 4 приведены результаты расшифровки масс-спектров насыщенного пара пивалатов щелочных металлов.

Экспериментальные данные по полной изотермической сублимации навесок и результаты расшифровок масс-спектров позволили по уравнению Герца—Кнудсена, записанному для сложного молекулярного состава газовой фазы (14), и основному уравнению масс-спектрометрии (15):

$$q_{\text{MPiv}}(g) = S_{\text{эф}} k \times \left\{ \left(\frac{M_1 T}{2\pi R} \right)^{0.5} \frac{1}{\sigma_1} \int_0^t \left(I_1 + \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0.5} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} I_2 + \left(\frac{M_3}{M_1} \right)^{0.5} \frac{\sigma_1}{\sigma_3} I_3 + \left(\frac{M_4}{M_1} \right)^{0.5} \frac{\sigma_1}{\sigma_4} I_4 \right) dt \right\}, \quad (14)$$

$$p = (k/\sigma) IT, \quad (15)$$

где $S_{\text{эф}}$ — эффективная площадь эффузии, k — константа прибора, M_i — молярная масса i -го компонента газовой фазы, t — время сублимации, σ_i — полное сечение ионизации i -го компонента газовой фазы, I_i — полный ионный ток, образованный при ионизации i -го компонента газовой фазы, T — температура сублимации, K , q — навеска пивалата щелочного металла, г, рассчитать абсолютные величины парциальных давлений основных компонентов насыщенного пара над пивалатами щелочных металлов. При расчете было принято, что $\sigma_2/\sigma_1 = 1.5$, $\sigma_3/\sigma_1 = 2.26$, $\sigma_4/\sigma_1 = 3.0$ [23–25]. Результаты расчетов представлены в

табл. 5. В этой же таблице приведены оцененные нами по индивидуальным масс-спектрам молекул пивалатов величины парциальных давлений компонентов, слабо представленных в насыщенном паре.

Из табл. 5 видно, что парообразование пивалата лития сильно отличается от остальных пивалатов щелочных металлов: в газовой фазе преобладают тетрамерные и практически отсутствуют мономерные молекулы. Кроме того, обращает на себя внимание низкое общее давление над пивалатом натрия.

В результате исследования температурных зависимостей интенсивностей расшифрованных

Таблица 2. Относительные интенсивности металлосодержащих ионов в масс-спектрах газовой фазы над пивалатами щелочных металлов с учетом изотопного состава ($U_{\text{иониз}} = 70$ В)

Ион	Интенсивность, отн. ед.				
	LiPiv [9] ($T = 543$ К)	NaPiv ($T = 584$ К)	KPiv ($T = 565$ К)	RbPiv ($T = 565$ К)	CsPiv ($T = 565$ К)
$[M]^+$	5.6	85	200	290	1000
$[M_2]^+$	—	—	—	6	8
$[M_2\text{Piv}]^+$	100	100	100	100	100
$[M_3\text{Piv}_2]^+$	17.3	6.6	10	8	7
$[M_4\text{Piv}_3]^+$	56.1	6.6	7.5	4	2
$[M_5\text{Piv}_4]^+$	7.2	0.8	0.3	—	—
$[M_6\text{Piv}_5]^+$	8.2	0.3	—	—	—
$[M_7\text{Piv}_6]^+$	4.4	—	—	—	—
$[M_8\text{Piv}_7]^+$	0.5	—	—	—	—
$[M_9\text{Piv}_8]^+$	0.5	—	—	—	—

ионных токов I_{M^+} , $I_{M_2\text{Piv}^+}$, $I_{M_3\text{Piv}_2^+}$ и $I_{M_4\text{Piv}_3^+}$ в интервале температур 503–584 К по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов были рассчитаны энтальпии сублимации молекул пивалатов щелочных металлов (табл. 6–9). В табл. 6, 7 приведены значения энтальпий сублимации молекул NaPiv и KPiv, полученные по нерасшифрованным и расшифрованным ионным токам M^+ (для примера см. рис. 3), которые однозначно показывают, что измеряемые суммарные ионные токи Na^+ и K^+ в значительной степени образованы за счет диссоциативной ионизации олигомерных молекул. Расшифровка позволила избежать определенной неточности в энтальпиях сублимации мономерных молекул.

Определить энтальпии сублимации тримерных молекул по 2-му закону термодинамики не удалось из-за их малого количества в насыщенном паре и точности расчета коэффициентов масс-спектров a_{34} . Однако наш вывод о малом содержании в насыщенном паре молекул $M_3\text{Piv}_3$ полностью подтверждается совпадением (в пределах погрешности) значений энтальпий сублимации молекул $M_4\text{Piv}_4$, полученных по ионным токам $I_{M_3\text{Piv}_2^+}$ и $I_{M_4\text{Piv}_3^+}$.

В качестве рекомендованных величин энтальпий сублимации тетрамерных молекул приняты среднеарифметические значения, полученные при исследовании температурных зависимостей интенсивностей ионных токов $M_3\text{Piv}_2^+$ и $M_4\text{Piv}_3^+$ (табл. 6–9).

Данные по энтальпиям сублимации позволили рассчитать некоторые энтальпии диссоциации

полимерных молекул пивалатов щелочных металлов по 2-му закону термодинамики (табл. 10):

$$(\text{MPiv})_2(\text{r}) = 2\text{MPiv}(\text{r}), \quad (16)$$

$$(\text{MPiv})(\text{r}) = 4(\text{MPiv})(\text{r}), \quad (17)$$

$$(\text{MPiv})_4(\text{r}) = 2(\text{MPiv})_2(\text{r}). \quad (18)$$

Эти же характеристики, а также энтальпии диссоциации тримерных и тетрамерных молекул:

$$(\text{MPiv})_3(\text{r}) = 3(\text{MPiv})(\text{r}), \quad (19)$$

$$3(\text{MPiv})_4(\text{r}) = 4(\text{MPiv})_3(\text{r}) \quad (20)$$

были рассчитаны и по 3-му закону термодинамики (табл. 10), в расчетах использовали абсолютные величины парциальных давлений, представленные в табл. 4, и величины изменения энтропии газовых реакций, протекающих с

изменением числа молей на единицу — $\Delta_r S_T^\circ(16, 18, 20) = 146.4 \pm 13.0$ Дж/(моль К), на два — $\Delta_r S_T^\circ(19) = 292.8 \pm 18.4$ Дж/(моль К), на три — $\Delta_r S_T^\circ(17) = 439.2 \pm 22.5$ Дж/(моль К).

Таблица 3. Коэффициенты масс-спектров пивалатов щелочных металлов

Элемент	a_{12}	a_{24}	a_{34}
Na	—	1.6 ± 1.5	0.8 ± 0.3
K	0.6 ± 0.4	2.3 ± 1.2	1.3 ± 0.1
Rb	0.3 ± 0.3	—	—
Cs	7.8 ± 3.5	—	—

Таблица 4. Относительные интенсивности металлосодержащих ионов в индивидуальных масс-спектрах молекул пивалатов щелочных металлов ($U_{\text{иониз}} = 70$ В)

Компонент	Форма	Li [9]	Na	K	Rb	Cs
MPiv	M^+	—	—	100	100	100
(MPiv) ₂	M^+	5	63	63	28	100
	M_2L^+	100	100	100	(Rb ₂ ⁺ 37) 100	10
(MPiv) ₄	M^+	5	100	100	—	—
	M_2L^+	93	53	80		
	$M_3L_2^+$	30	—	45		
	$M_4L_3^+$	100	83	35		

Таблица 5. Абсолютные величины парциальных давлений компонентов молекулярных форм в насыщенном паре [Па]

Компонент	Li [9] ($T = 543$ К)	Na ($T = 584$ К)	K ($T = 565$ К)	Rb ($T = 565$ К)	Cs ($T = 565$ К)
Mpiv	$< 2 \times 10^{-5} *$	$5.0 \times 10^{-5} *$	1.6×10^{-2}	2.8×10^{-2}	1.1×10^{-1}
M ₂ Piv ₂	4.1×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.0×10^{-2}	3.1×10^{-2}
M ₃ Piv ₃	—	$5.0 \times 10^{-4} *$	$1.0 \times 10^{-4} *$	$5.0 \times 10^{-5} *$	$1.0 \times 10^{-5} *$
M ₄ Piv ₄	9.3×10^{-2}	3.3×10^{-3}	3.9×10^{-3}	$4.9 \times 10^{-4} *$	$3.0 \times 10^{-4} *$
M ₅ Piv ₅	—	$5.0 \times 10^{-5} *$	$1.0 \times 10^{-5} *$	—	—
M ₆ Piv ₆	—	$1.5 \times 10^{-5} *$	—	—	—
Общее	13.4×10^{-2}	1.9×10^{-2}	3.4×10^{-2}	3.8×10^{-2}	14.1×10^{-2}

* Оценка.

Таблица 6. Значения энтальпий сублимации молекулярных форм пивалата натрия в интервале температур 513–584 К (кДж/моль)

№	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_2$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_4$	
	по иону Na ⁺ нерасшифрованному	по иону Na ₂ Piv ⁺	по иону Na ₃ Piv ₂ ⁺	по иону Na ₄ Piv ₃ ⁺
1	207.6 ± 5.5	201.4 ± 2.8	238.7 ± 5.9	246.6 ± 5.1
2	200.2 ± 2.3	194.9 ± 3.1	230.8 ± 4.3	232.7 ± 3.2
3	206.4 ± 2.5	196.4 ± 1.3	235.3 ± 4.4	235.4 ± 2.7
4	203.1 ± 2.9	198.5 ± 2.8	244.7 ± 8.9	244.2 ± 1.9
Среднее	204.3 ± 3.4	197.8 ± 2.8	238.6 ± 7.5	

Полученные разными способами величины $\Delta_D H_T^\circ$ хорошо согласуются между собой для полимерных молекул пивалатов натрия, рубидия и цезия, за исключением реакции диссоциации тетрамерных молекул Cs₄Piv₄. Хорошее согласие в значениях энтальпий диссоциации связано с от-

носительно простой и, как следствие, более точной расшифровкой масс-спектров паров этих веществ. В случае пивалата калия из-за определенных допущений точность расшифровки масс-спектров оказалась недостаточной для определения энтальпий сублимации молекул KPiv и диссоциации полимерных молекул K_nPiv_n по 2-му за-

Таблица 7. Значения энтальпий сублимации молекулярных форм пивалата калия в интервале температур 500–585 К (кДж/моль)

№	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_2$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_4$	
	по иону K^+ нерасшифрованному	по иону K^+ расшифрованному	K_2Piv^+	K_3Piv_2^+	K_4Piv_3^+
1	214.0 ± 4.2	169 ± 9	181.5 ± 3.9	227.7 ± 3.8	229.0 ± 4.5
2	212.2 ± 6.3	195 ± 7	187.0 ± 3.0	212.9 ± 3.2	219.7 ± 2.2
3	225.6 ± 3.2	210 ± 6	193.6 ± 4.1	217.4 ± 7.8	226.5 ± 6.0
Среднее	217.2 ± 7.3	192 ± 21	187.4 ± 6.1	222.3 ± 8.0	

Таблица 8. Значения энтальпий сублимации молекулярных форм пивалата рубидия в интервале температур 500–585 К (кДж/моль)

№	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_2$			$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_4$	
	по иону Rb^+	по иону Rb_2^+	по иону Rb_2CO_2^+	по иону Rb_2Piv^+	по иону $\text{Rb}_3\text{Piv}_2^+$	по иону $\text{Rb}_4\text{Piv}_3^+$
1	149.3 ± 1.6	170.0 ± 5.4	157.5 ± 8.1	168.5 ± 3.1	169.3 ± 7.8	166.1 ± 3.9
2	170.8 ± 1.3	164.3 ± 3.3	178.6 ± 8.2	163.0 ± 6.3	164.5 ± 4.2	166.6 ± 15.9
3	155.3 ± 1.7	174.2 ± 3.4	173.3 ± 3.1	163.9 ± 4.1	175.7 ± 8.4	165.3 ± 8.0
4	175.6 ± 1.2	160.8 ± 8.3	172.5 ± 3.4	177.9 ± 3.0	164.7 ± 4.8	157.9 ± 11.5
5	170.8 ± 1.1	173.9 ± 5.1	166.7 ± 5.6	172.7 ± 2.3	—	—
Среднее	164.4 ± 11.4		169.2 ± 8.2		166.3 ± 8.4	

кону термодинамики. Малое содержание в насыщенном паре молекул Cs_4Piv_4 также не дает возможность использовать 2-й закон термодинамики для точного определения энтальпий сублимации и диссоциации этих молекул. Поэтому результаты, полученные по 3-му закону, даже с учетом ошибки расшифровки представляются более точными и выбраны нами как рекомендованные. В табл. 11 приведены рекомендованные значения энтальпий сублимации молекул пивалатов, найденные по 2-му закону и рассчитанные по величинам энтальпий диссоциации полимерных молекул (отмечены звездочками), оцененные только по 3-му закону. Пересчет энтальпий сублимации к $T =$

$= 298$ К (табл. 11) осуществляли в предположении равенства изменения теплоемкостей при сублимации молекул пивалатов щелочных металлов и оксидов вольфрама [26].

Найденная в данном исследовании и в работах [27, 28] картина изменения термодинамических характеристик пивалатов щелочных металлов (энтальпии сублимации, состав газовой фазы, абсолютные величины парциальных давлений) в ряду $\text{Li}-\text{Cs}$ напоминает изменение этих свойств у галогенидов, метаборатов щелочных металлов. Если принять, что энтальпии реакций диссоциации:

Таблица 9. Значения энтальпий сублимации молекулярных форм пивалата цезия в интервале температур 500–575 К (кДж/моль)

№	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})$	$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_2$		$\Delta_s H^\circ(\text{MPiv})_4$	
	по иону Cs^+	по иону Cs_2^+	по иону Cs_2Piv^+	по иону $\text{Cs}_3\text{Piv}_2^+$	по иону $\text{Cs}_4\text{Piv}_3^+$
1	163.6 ± 0.9	187.5 ± 5.4	183.8 ± 2.3	180.5 ± 4.0	185.4 ± 4.7
2	158.3 ± 1.1	185.0 ± 2.7	184.6 ± 1.6	184.5 ± 2.5	185.0 ± 3.4
3	160.7 ± 0.6	183.7 ± 2.4	180.4 ± 1.1	187.3 ± 2.9	177.7 ± 3.2
4	163.0 ± 0.7	183.3 ± 2.7	186.6 ± 1.3	185.3 ± 5.5	179.4 ± 2.5
Среднее	161.4 ± 2.4	184.4 ± 3.3		183.2 ± 5.4	

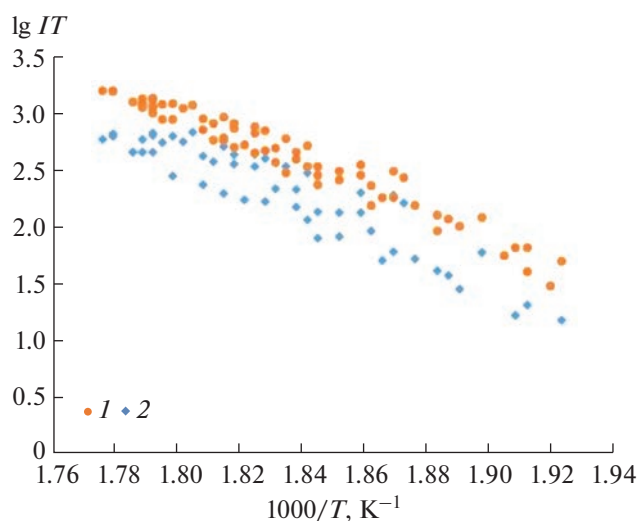


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивностей ионных токов K^+ : 1 – полученные в эксперименте, 2 – после рас-шифровки.

Таблица 10. Энтальпии (кДж/моль) реакции диссоциации олигомерных молекул пивалатов щелочных металлов

Реакция	$\Delta_D H_T^\circ$ найденное значение	$\Delta_D H_T^\circ$ рекомендованное значение	$\Delta_D H_{298}^\circ$
$Na_2Piv_2 = 2NaPiv$	186.6 (3 закон)	186.6 ± 22.5	189.3 ± 23.0
$Na_4Piv_4 = 4NaPiv$	513.4 (3 закон)	513.4 ± 45.0	523.3 ± 46.0
$Na_4Piv_4 = 2Na_2Piv_2$	147.9 (3 закон) 155.9 (2 закон)	152.0 ± 6.0	157.2 ± 6.5
$3Na_4Piv_4 = 4Na_3Piv_3$	211.6 (3 закон)	212.0 ± 25.0	219.9 ± 26.0
$K_2Piv_2 = 2KPiv$	155.5 (3 закон) 199.3 (2 закон)	178.0 ± 25.0	180.7 ± 25.5
$K_4Piv_4 = 4KPiv$	463.0 (3 закон) 551.1 (2 закон)	507.0 ± 45.0	516.8 ± 46.0
$K_4Piv_4 = 2K_2Piv_2$	151.1 (3 закон) 152.5 (2 закон)	152.0 ± 5.0	157.2 ± 6.0
$3K_4Piv_4 = 4K_3Piv_3$	231.7 (3 закон)	232.0 ± 20.0	239.9 ± 21.0
$Rb_2Piv_2 = 2RbPiv$	149.1 (3 закон) 161.9 (2 закон)	155.5 ± 6.5	158.2 ± 7.0
$Rb_4Piv_4 = 4RbPiv$	466.9 (3 закон) 492.9 (2 закон)	480.0 ± 20.0	489.8 ± 21.0
$Rb_4Piv_4 = 2Rb_2Piv_2$	144.3 (3 закон) 169.1 (2 закон)	157.0 ± 15.0	162.2 ± 15.5
$3Rb_4Piv_4 = 4Rb_3Piv_3$	215.0 (3 закон)	215.0 ± 22.0	222.9 ± 23.0
$Cs_2Piv_2 = 2CsPiv$	138.4 (2 закон) 141.8 (3 закон)	142.0 ± 10.0	144.7 ± 11.0
$Cs_4Piv_4 = 4CsPiv$	437.2 (3 закон) 466.0 (2 закон)	451.5 ± 20.0	459.4 ± 21.0
$Cs_4Piv_4 = 2Cs_2Piv_2$	130.8 (3 закон) 185.6 (2 закон)	157.0 ± 25.0	162.2 ± 25.5
$3Cs_4Piv_4 = 4Cs_3Piv_3$	239.0 (3 закон)	239.0 ± 25.0	246.8 ± 26.0

Таблица 11. Рекомендованные значения энтальпий сублимации молекулярных форм пивалатов щелочных металлов $\Delta_s H^\circ((\text{MPiv})_n, 298.15 \text{ K})$

Компонент газовой фазы	Конденсированная фаза				
	LiPiv [9]	NaPiv	KPiv	RbPiv	CsPiv
MPiv	$176.7 \pm 13.5^*$	194*	184.4 ± 25.0	168.5 ± 12.0	164.3 ± 3.0
M ₂ Piv ₂	177.5 ± 7.0	197.8 ± 2.8	190.7 ± 13.5	172.5 ± 5.0	187.2 ± 3.0
M ₃ Piv ₃	—	233*	230*	186*	205*
M ₄ Piv ₄	198.2 ± 5.0	239.7 ± 6.7	228.9 ± 5.0	175.9 ± 5.3	190.8 ± 6.0

* Оценка.

Таблица 12. Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) пивалатов щелочных металлов в газовой и конденсированной фазах

Соединение	Фаза	$-\Delta_f H_{298}^\circ$
NaPiv	Кристалл	760
	Газ	566
KPiv	Кристалл	771
	Газ	587
RbPiv	Кристалл	771
	Газ	603
CsPiv	Кристалл	775
	Газ	611

$$ML_{(тв)} = M_{(тв)} + L_{(г)}^* \quad (20)$$

ацетатных и пивалатных солей щелочных металлов и их изменения в ряду Li–Cs одинаковые, можно, используя стандартные энтальпии образования радикалов пивалеовой $\Delta_f H^\circ(\text{Piv}^\bullet, 298.15) = -265 \text{ кДж/моль}$ [29] и уксусной кислот $\Delta_f H^\circ(\cdot\text{OAc}, 298.15) = -216.3 \text{ кДж/моль}$ [30] и образования ацетатов щелочных металлов [31], оценить стандартные энтальпии образования пивалатов щелочных металлов в конденсированной и газовой фазах (табл. 12). Можно отметить, что предположение о равенстве энтальпий реакции (20) ацетатных и пивалатных комплексов щелочных металлов небезосновательно, так как, например, значения энергии связи $\text{RCOO}-\text{H}$ для пивалиновой и уксусной кислот близки.

До настоящей работы исследования пивалатов щелочных металлов методами термогравиметрии и ДСК не проводились, за исключением определения температур их плавления [10], которые устанавливали методом плавления вещества в капилляре. Подобная методика вряд ли может претендовать на удовлетворительную точность. Этим, с нашей точки зрения, можно объяснить существенные расхождения в величинах темпера-

тур плавления, найденных в настоящей работе и в исследовании [10] (табл. 1). Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и их точность, к сожалению, сравнить не с чем. Можно только отметить, что в литературе имеется большое количество работ по исследованию других карбоксилатов щелочных металлов, которые характеризуются наличием большого количества твердофазных переходов. Достаточно подробный обзор работ по твердофазным переходам ацетатов лития, калия и цезия можно найти в работе Гбаси и Робелина [32], в которой, например, показано существование трех твердых фаз ацетата калия. Существование трех полиморфных форм ацетата натрия отмечено в работе [33]. В исследовании [34] описано термическое поведение алкановатов C1–C12 калия и показано, что практически все соли с длиной углеродной цепочки больше четырех характеризуются фазовыми переходами твердая фаза–твердая фаза и твердая фаза–жидкий кристалл. Можно отметить, что найденные в нашем исследовании термические свойства пивалатов щелочных металлов находятся в согласии с общей картиной термических свойств алкановатов этих металлов.

Масс-спектральные исследования, выполненные в данной работе, удовлетворительно согласуются с результатами, представленными в [10, 14, 15, 17], главным образом это касается состава газовой фазы и значений энтальпий сублимации и диссоциации молекул мономерных MPiv и димерных M₂Piv₂. К сожалению, в этих работах не приведены термодинамические характеристики других полимерных молекул. Следует отметить, что наблюдаются существенные расхождения в абсолютных величинах парциальных и общих давлений пивалатов щелочных металлов, найденных в настоящей работе и работах [10, 17]. Рассчитанные нами величины оказались в 5–10 раз ниже литературных значений. Объяснить столь значительные расхождения трудно, так как в работах [10, 14] не указано, какие из многочисленных методик были использованы при определении и

расчете величин парциальных давлений; скорее всего, в используемой методике была допущена систематическая ошибка. Однако можно отметить, что изменение летучести в ряду пивалатов Na–Cs в рассматриваемых работах одинаковое, оно монотонно увеличивается от соли натрия к соли цезия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные термодинамические характеристики парообразования пивалатов щелочных металлов позволяют рекомендовать эти соединения в качестве прекурсоров в CVD-методе для получения тонких пленок на основе их оксидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

Элементный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Термоаналитические измерения выполнены в рамках тематики “Химическая термодинамика и материаловедение” 121031300039-1 на оборудовании химического факультета МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные на <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602255>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
2. Fromm K.M., Gueneau E.D. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 1479. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.04.014>
3. Fromm K.M. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 856. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.10.032>
4. Romanov M., Korsakov I., Kaul A. et al. // Chem. Vap. Deposition. 2004. V. 10. № 6. P. 318. <https://doi.org/10.1002/cvde.200306302>
5. Murzina T., Savinov S., Ezhov A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 6. P. 2907. <https://doi.org/10.1063/1.2336743>
6. Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Mankevich A.S. et al. // ECS Trans. 2009. V. 25. № 8. P. 633. <https://doi.org/10.1149/1.3207650>
7. Matsubara M., Kikuta K., Hirano S. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 114105. <https://doi.org/10.1063/1.1926396>
8. Saito Y., Takao H., Tani T. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
9. Каюмова Д.Б., Малкерова И.П., Кискин М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 767. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2106012X>
10. Хоретоненко Н.М. Структурные и термодинамические исследования пивалатов некоторых непереходных металлов. Автореф. ... канд. хим. наук. М., 1998. 22 с.
11. White E. // Org. Mass Spectrom. 1978. V. 13. № 9. P. 495. <https://doi.org/10.1002/oms.121010903>
12. Matsumoto K., Kosugi Y., Yanagisawa M. et al. // Org. Mass Spectrom. 1980. V. 15. № 12. P. 606. <https://doi.org/10.1002/oms.1210151203>
13. Cao Y., Busch K.L. // J. Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 3970. <https://doi.org/10.1002/ic0006a022>
14. Троянов С.И., Киселева Е.А., Рыков А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 10. P. 1661.
15. Киселева Е.А., Беседин Д.В., Корнев Ю.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1658.
16. Хоретоненко Н.М., Рыков А.Н., Корнев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 4. С. 584.
17. Цымбаренко Д.М., Бухтоярова Е.А., Корсаков Е.А. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 11. С. 828. <https://doi.org/10.1134/S1070328411100125>
18. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 75. <http://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
19. Kayumova D.B., Malkerova I.P., Shmelev M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 125. <http://doi.org/10.1134/S003602361901012>
20. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // J. Alloys. Compd. 2019. V. 778. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
21. Горохов Л.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., мех., физ. химия. 1958. С. 231.
22. Сидоров Л.Н., Коробов М.В. Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. Т. 9. С. 48.
23. Otvose J.W., Stevenson D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 546. <https://doi.org/10.1021/ja01584a009>
24. Guido M., Gigli M. // High Temp. Sci. 1975. V. 7. № 2. P. 122.
25. Meyer R.T., Lynch A.W. // High. Temp. Sci. 1973. V. 5. № 3. P. 192.
26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 2. 559 с.

27. Макаров А.В. Масс-спектральное изучение испарения метаборогов щелочных металлов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 16 с.
28. Верхотуров Е.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения и процессов ионизации нитридов щелочных металлов. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. М., 1977. 16 с.
29. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. P. 743. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121842>
30. Gray P., Thynne J.C.J. // Nature (Engl). 1961. № 191. P. 1357. <http://doi.org//10.1038/1911357a0>
31. Термические константы веществ. Справочник в 10 выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 10. Ч. 1, 2.
32. Gbassi G.K., Robelin C. // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 406. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.044>
33. Xu M., Harris K.D.M. // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1021/cg701077p>
34. Bui L.H., De Klerk A. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 1. P. 400. <https://doi.org/10.1021/je400874d>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344:539.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
СИНТЕЗА ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ
И ЕГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

© 2023 г. В. А. Шестаков^{a, b, *}, В. А. Селезнев^c, С. В. Мутилин^c, В. Н. Кичай^a, Л. В. Яковкина^a

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

^bНовосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008 Россия

^cИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процесса синтеза пленок оксидов ванадия при разных температурах из прекурсора тетраakis-этилметиламино-ванадий $V[NC_2H_5]_4$ в присутствии кислорода и атмосфере аргона. При термодинамическом моделировании использовали метод расчета химических равновесий, основанный на минимизации энергии Гиббса системы. В экспериментальной части работы для синтеза пленок применяли методику атомно-слоевого осаждения. Результаты термодинамического моделирования и экспериментальные данные соответствуют друг другу и могут быть использованы для разработки методик синтеза пленочных покрытий на основе оксидов ванадия.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, атомно-слоевое осаждение, тонкие пленки, диоксид ванадия, пентаоксид ванадия

DOI: 10.31857/S0044457X23600019, EDN: SOHBQS

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид ванадия (VO_2) относится к сильно-коррелированным электронным квантовым материалам, в котором проявляется сверхбыстрый (26 фс) [1] обратимый фазовый переход I рода полупроводник–металл при температурах 68°C [2–5]. При этом в нем происходит структурный фазовый переход: моноклинная ($VO_2(M)$) кристаллическая решетка преобразуется в тетрагональную ($VO_2(R)$). Фазовый переход в VO_2 сопровождается резким изменением (на несколько порядков по величине) его электрических и оптических характеристик [6–9]. Такие уникальные свойства фазового перехода в VO_2 открывают многообещающие возможности для применения этого соединения в ряде новых устройств электроники и фотоники, в частности в нейроморфных системах, резистивных переключателях, элементах памяти, тепловых переключателях, голографических носителях информации, перестраиваемых отражающих зеркалах, энергоэффективных окнах и многих других [10–19].

Отмеченный фазовый переход сопровождается изменением постоянной решетки почти на 1%, что приводит к появлению сильных механических напряжений в материале VO_2 с последующим образованием трещин [20]. Поэтому, как правило, VO_2 синтезируется в виде тонких пленок [21–27]. В настоящее время используется широкий набор методов для получения пленок VO_2 : золь-гель метод [28], магнетронное распыление [29], химическое осаждение из газовой фазы [30] и др. [31–33]. Наиболее контролируемым, позволяющим синтезировать предельно тонкие однородные слои VO_2 , является атомно-слоевое осаждение (АСО) [34]. Суть метода заключается в постоянной подаче инертного газа-носителя в камеру-реактор и раздельному попеременному введению газообразных реагентов в этот поток так, что химические реакции, приводящие к росту пленок, протекают только в хемосорбированных слоях, т.е. с исключением реакций в газовой фазе.

Одна из основных трудностей в синтезе высококачественных пленок VO_2 заключается в нали-

чии в системе V—O многих оксидных форм и различных полиморфов [35]. Ванадий может существовать в четырех степенях окисления: 2+, 3+, 4+, 5+, в результате фазовая диаграмма V—O богата различными оксидами ванадия, которые могут образовываться в пленке. Отдельную задачу представляет формирование кристаллических пленок VO₂ сразу в процессе низкотемпературного АСО, при котором, как правило, получают кристаллические пленки V₂O₅ или аморфные пленки VO_x, которые с помощью послеростового термического отжига переводятся в VO₂ [36–39].

Цель настоящей работы состояла в определении возможности установления оптимальных условий синтеза пленок VO₂ на кремнии методом АСО с использованием в качестве прекурсора тетракис-этилметиламинованадий V[NC₃H₈]₄ (ТЕМАВ) на основе термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование используется для расчета содержания конденсированных фаз и состава газовой фазы в системе, находящейся в термодинамическом равновесии. Оно позволяет предсказать образование фаз и фазовых комплексов¹, образующихся в результате процессов синтеза, поэтому широко используется для описания процессов получения покрытий из газовой фазы [40–43]. Например, результаты термодинамического моделирования CVD-процесса в системе Si—B—N—C—H [40] показали возможность образования тех же самых фазовых комплексов, которые экспериментально получены в работе [44]. В работе [43] результаты моделирования не только полностью соответствуют экспериментальным данным, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика термодинамического расчета. Равновесный состав газовой фазы и фазовых комплексов определяли посредством минимизации энергии Гиббса системы при заданных *T* и *P*. В процессе расчета использовали базу данных и стандартное программное обеспечение банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ) [45]. В качестве дополнения применяли термодинамические данные по оксидам, карбидам и нитридам ванадия из [46, 47]. При расчете принимали следующие допущения. Предполагали, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм (специй); химический состав системы в зоне осаждения соответствует эле-

ментному составу входной газовой смеси, а газовая фаза в зоне осаждения находится в термодинамическом равновесии с конденсированными фазами. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 , $C_p^0 = f(T)$, имеющиеся в вышеуказанном банке данных и приведенных выше дополнительных источниках. Из-за отсутствия информации о термодинамических свойствах возможных в системе фаз переменного состава эти фазы не учитывали.

Синтез тонких пленок оксидов ванадия. Тонкие пленки VO_x осаждали на подложках Si(100) и SiO₂/Si методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС-АСО) с чередующимися импульсами ТЕМАВ в качестве прекурсора ванадия и плазмы Ag/O₂ в качестве окислителя. Процесс осаждения проводили при трех различных температурах подложки (150, 170, 200°C) и давлении 30 Па в реакторе SI ALD LL (Sentech, Германия) [48], оснащенном лазерным эллипсометром для мониторинга процесса АСО в режиме реального времени (ALD-RTM, Sentech). Схема реактора подробно описана в работах [49, 50]. Подложки помещали на массивный заземленный металлический электрод-нагреватель, температуру которого задавали с точностью ±0.1°C программным ПИД-регулятором. В качестве газа-носителя ТЕМАВ и для продувки камеры реактора использовали Ag высокой чистоты (99.9998%) с расходом 100 ст. см³/мин. Источник с прекурсором и газовые линии его подачи подогревали до температуры 90°C для исключения его конденсации. Через источник плазмы пропускали аргон с расходом 120 ст. см³/мин. Во время этапа плазмы через источник плазмы пропускали кислород (высокой чистоты 99.999%) с расходом 120 ст. см³/мин, а по линии прекурсора продолжал поступать аргон. Плазму генерировали удаленным источником емкостно-связанной плазмы (ССР), так, что в процессе ПС-АСО подложка была расположена отдельно от области генерации плазмы, удалена от высокоэнергетических ионов и ультрафиолетового излучения, которые могли бы привести к повреждению поверхности подложки [49, 50]. Используемый источник ССР работал на частоте 13.56 МГц при мощности плазмы 200 Вт.

Каждый цикл ПС-АСО состоял из четырех этапов: 1) импульс паров прекурсора ТЕМАВ длительностью 80 мс; 2) продувка Ar; 3) импульс кислородной плазмы; 4) продувка Ag. В экспериментах кроме температуры подложки задавали длительность воздействия кислородной плазмой во втором полуцикле осаждения, которая составляла 15 или 60 с. Цикл периодического осаждения

¹ Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в равновесии между собой, а также с газовой фазой.

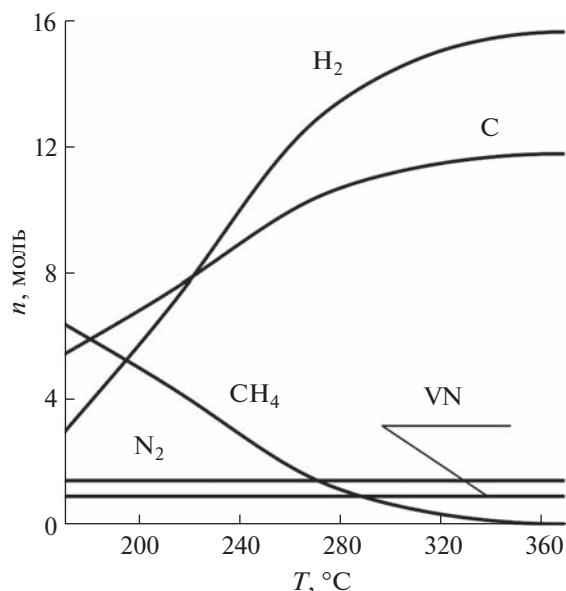


Рис. 1. Содержание конденсированных фаз в фазовом комплексе и молекулярных форм в газовой фазе, образующихся при разложении 1 моля $V(\text{NC}_3\text{H}_8)_4$.

повторяли до тех пор, пока не достигали желаемой толщины пленки 5 или 30 нм.

Перед загрузкой в реактор подложки химически обрабатывали в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$ в течение 15 мин, промывали в чистой деионизованной воде и высушивали струей чистого сухого воздуха. После загрузки подложек в реактор по линиям плазмы и прекурсора подавали аргон, в реакторе задавали давление 30 Па и в течение 30 мин достигали стабилизации температуры подложки. Перед началом процесса ПС-АСО проводили обработку подложек кислородной плазмой в течение 10 мин при мощности 200 Вт без подачи прекурсора в реактор. Данная обработка способствовала удалению углеродно-органических загрязнений с поверхности подложки. Динамику процесса осаждения, толщину пленок оксидов ванадия, а также скорость их роста за цикл определяли *in situ* методом эллипсометрии.

Характеризация синтезированных пленок. Фазовый состав кристаллической структуры получаемых пленок исследовали методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.03, накопление 1–5 с в режиме $\theta\text{--}2\theta$). Индексирование дифрактограмм проводили с использованием программы Search Match и данных картотеки PDF [51]. Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре T64000 Horiba Jobin Yvon со спектральным раз-

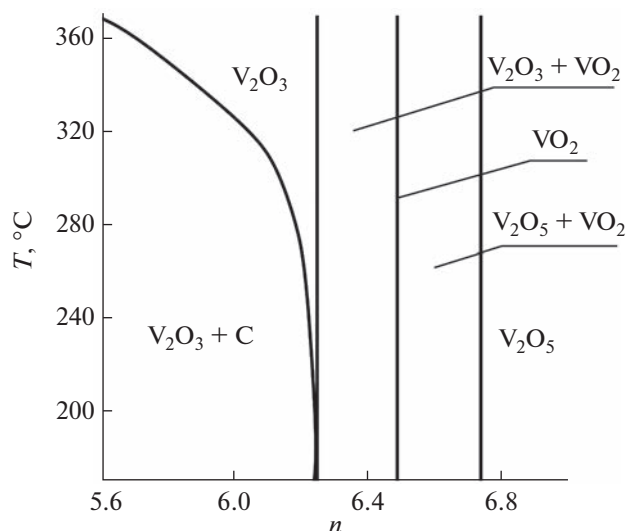


Рис. 2. Зависимость характера фаз и фазовых комплексов, образующихся во второй стадии процесса, от величины параметра n .

решением 0.5 см^{-1} . Для возбуждения использовали линию Ag^+ -лазера с длиной волны 514.5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование. Первая стадия процесса синтеза представляет собой разложение прекурсора ТЕМАВ ($V(\text{NC}_3\text{H}_8)_4$). Расчеты проводили для процесса разложения одного моля этого соединения в присутствии аргона при давлении 30 Па, в интервале температур 170–370°C. В процессе расчета учитывали возможность образования следующих конденсированных фаз: V, VN, $\text{VN}_{0.465}$, V_2C , $\text{VC}_{0.88}$, C (графит), а также 77 молекулярных форм газовой фазы.

Как показали расчеты, единственным фазовым комплексом, образующимся в данных условиях, является $\text{VN} + \text{C}$. На рис. 1 показано содержание нитрида ванадия и графита в фазовом комплексе, а также различных молекулярных форм (H_2 , N_2 , CH_4) в газовой фазе в зависимости от температуры реактора.

Как можно видеть из рис. 1, содержание графита в комплексе уменьшается с понижением температуры синтеза. Учитывая это обстоятельство, а также, что температура разложения $V(\text{NC}_3\text{H}_8)_4$ около 170°C [36], можно сделать вывод об оптимальности температуры 170°C для данной реакции². Дополнительные расчеты показали, что изменение общего давления в реакторе в ин-

² Чем меньше графита будет в фазовом комплексе, тем меньше кислорода (и времени) потребуется для осуществления второй стадии процесса.

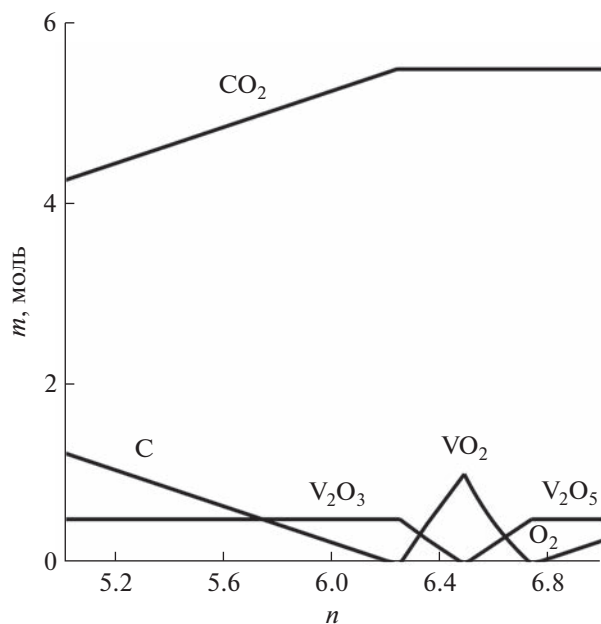
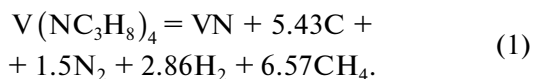


Рис. 3. Содержание фаз в фазовых комплексах, а также молекулярных форм в газовой фазе на второй стадии процесса синтеза в зависимости от величины параметра n .

тервале 10–100 Па не меняет тенденций, показанных на рис. 1.

Вторая стадия синтеза предполагает взаимодействие фазового комплекса, образовавшегося на первой стадии, с кислородом. При синтезе в условиях давления 30 Па и температуры 170°C этот комплекс включает в себя 1 моль VN и 5.43 моля графита что соответствует реакции (рис. 1):

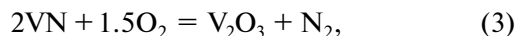


Далее расчеты проводили для этого комплекса. В процессе расчета учитывали возможность образования следующих конденсированных фаз: V , V_3O_7 , V_6O_{13} , V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} , V_5O_9 , V_4O_7 , V_2O_5 , VO_2 (две фазы), V_2O_3 , VO , $\text{VN}_{0.465}$, VN , $\text{VC}_{0.88}$, V_2C , C (графит), а также 48 молекулярных форм газовой фазы.

Состав системы, рассматриваемой при моделировании второй стадии синтеза, может быть представлен в виде $\text{Ar} + 5.43\text{C} + \text{VN} + n\text{O}_2$. На рис. 2 представлена диаграмма, показывающая какие фазы и фазовые комплексы образуются в системе при различных значениях параметра n в диапазоне температур 170–370°C и давлении 30 Па. Отметим, что чистому VO_2 отвечает значение $n = 6.49$.

На рис. 3 показано содержание графита, оксидов ванадия, а также двуокиси углерода и кислорода в газовой фазе в зависимости от того же па-

раметра при тех же условиях³. Эта информация позволяет описать механизм второй стадии процесса синтеза как последовательность следующих реакций:



Отметим, что увеличение температуры при второй стадии синтеза приводит к образованию в газовой фазе существенного количества CO в результате реакции равновесия $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$. В остальном это, как и изменение давления в реакторе в интервале 10–100 Па, не влияет на механизм процесса.

Экспериментальное подтверждение разложения прекурсора ТЕМАВ при температурах выше 170°C. На рис. 4 приведены данные о толщине осаждаемой пленки, измеренные методом эллипсометрии *in situ* в режиме реального времени, показывающие реакции хемосорбции прекурсора ТЕМАВ и лигандного обмена при различных температурах подложки. Пунктирная кривая на рис. 4 показывает изменение температуры подложки от времени. Видно, что впрыск прекурсора ТЕМАВ приводит к резкому увеличению эффективной толщины осаждаемой пленки, которая уменьшается и выходит на насыщение в процессе продувки реактора аргоном. На данном полуцикле происходит хемосорбция молекул ТЕМАВ на поверхности подложки, а также удаление их излишков с поверхности. Импульс кислородной плазмы приводит к уменьшению эффективной толщины пленки, так как происходит отрыв лигандов от хемосорбированных молекул ТЕМАВ и образование оксида ванадия.

Отметим, что в диапазоне температур подложки от 140 до 165°C обработка кислородной плазмой приводит к более значительному уменьшению эффективной толщины пленки по сравнению с более высокими температурами ($T > 170^\circ\text{C}$). Начиная с температуры подложки 170°C, импульс кислородной плазмы оказывает существенно меньшее влияние на уменьшение толщины пленки. Данная закономерность свидетельствует в пользу того, что при температурах подложки 170°C и выше происходит разложение прекурсора ТЕМАВ. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [36].

Атомно-слоевое осаждение пленок V_2O_5 и их характеристика. Результаты термодинамического моделирования показали, что V_2O_5 может быть получен при параметре $n_{\text{O}_2} > 6.7$. Для подтвер-

³ Содержание аргона ($m(\text{Ar}) = 1$) и азота ($m(\text{N}_2) = 0.5$) в данном процессе остается постоянным и на рис. 2 не показано.

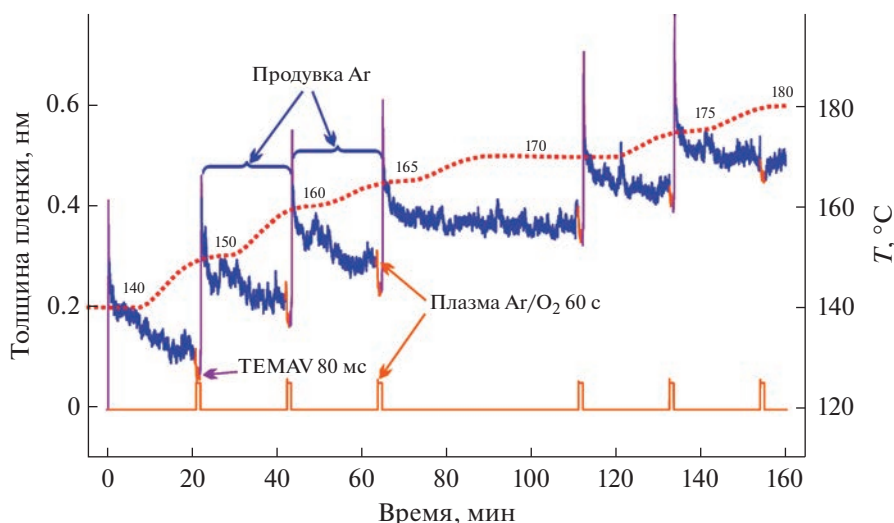


Рис. 4. Динамика изменения толщины пленки в течение шести циклов ПС-АСО в зависимости от температуры синтеза, демонстрирующая реакции хемосорбции ТЕМАВ и лигандного обмена при различных температурах подложки. Толщину пленок измеряли методом эллипсометрии *in situ* в режиме реального времени.

ждения этих расчетов АСО-пленок было проведено при больших концентрациях кислорода в реакторе. На рис. 5 представлены спектры КРС пленок V_2O_5 толщиной 5 нм, выращенных с помощью ПС-АСО на подложках SiO_2/Si при температурах 150, 170 и 200°C. Вертикальными линиями отмечены 8 различных мод (пиков), характерных для орторомбической фазы V_2O_5 ,

относящейся к пр. гр. P_{mn} [52]. Видно, что температура синтеза, составляющая 150°C, недостаточна для формирования кристаллической фазы V_2O_5 . Кристаллическая фаза, согласно данным КРС, формируется при температурах подложки $T \geq 170^\circ C$, когда происходит разложение прекурсора. Похожие результаты получены с помощью рентгенофазового анализа пленок оксидов ванадия толщиной 30 нм, синтезированных при температурах 150 и 170°C (рис. 6). Как следует из

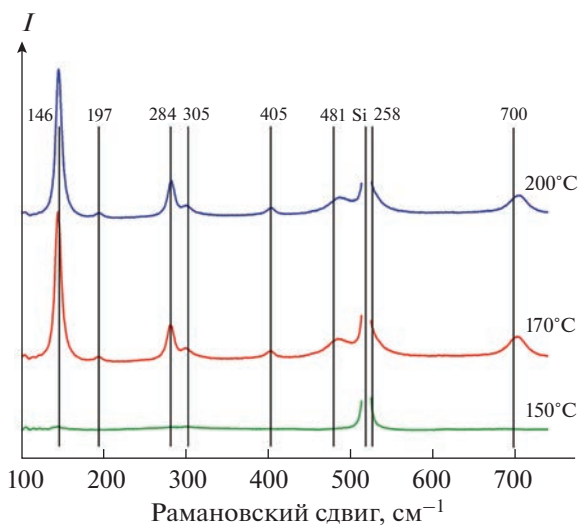


Рис. 5. Спектры КРС пленок оксидов ванадия толщиной 5 нм, синтезированных ПС-АСО на подложках SiO_2/Si при температурах 150, 170 и 200°C. Интенсивный пик от Si подложки при 520.5 cm^{-1} исключен из спектров для наглядности представленных данных. Вертикальными линиями отмечены 8 различных мод (пиков), характерных для орторомбической фазы V_2O_5 .

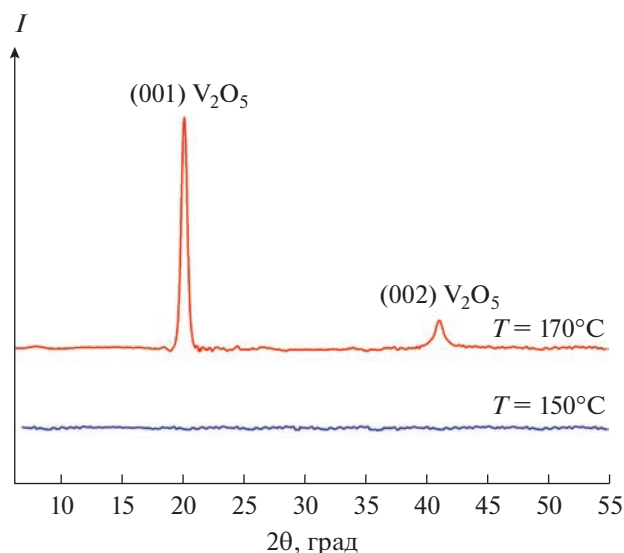


Рис. 6. Дифрактограммы пленок оксидов ванадия толщиной 30 нм, синтезированных методом ПС-АСО при температурах 150 и 170°C. Пики, отмеченные на верхней дифрактограмме, относятся к стабильной фазе V_2O_5 .

рис. 6, пленка, синтезированная при температуре 150°C, не имеет пиков, характерных для кристаллических фаз оксидов ванадия. Пленка, синтезированная при температуре 170°C, имеет два пика, характерных для чистой поликристаллической орторомбической фазы V_2O_5 , относящейся к пр. гр. P_{mmm} . Таким образом, проведенные эксперименты по синтезу пленок и их исследованию подтверждают результаты термодинамического моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования демонстрируют, что VO_2 может быть получен лишь в очень узкой области изменения содержания кислорода в исходной смеси, а V_2O_5 формируется при высоком содержании кислорода, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

Экспериментально показано, что температура разложения прекурсора ТЕМАВ составляет около 170°C и выше, что согласуется с литературными данными [36]. С помощью комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа показано, что температура синтеза 170°C и выше приводит к формированию в пленках кристаллической фазы V_2O_5 при высоком содержании кислорода в исходной смеси. Таким образом, результаты термодинамического моделирования находятся в согласии с экспериментальными данными.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования выполнены в ИФП СО РАН при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00873). Работа по термодинамическому моделированию выполнена в ИНХ СО РАН и поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят ЦКП “ВТАН” НГУ за проведение измерений спектров КРС и ЦКП “Наноструктуры” за предоставление установки АСО для проведения экспериментов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jager M.F., Ott C., Kraus P.M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2017. V. 114. № 36. P. 9558.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1707602114>
2. Morin F.J. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. № 1. P. 34.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>
3. Shao Z., Cao X., Luo H. et al. // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. № 7. P. 581.
<https://doi.org/10.1038/s41427-018-0061-2>
4. Liu K., Lee S., Yang S. et al. // Mater. Today. 2018. V. 21. № 8. P. 875.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.029>
5. Lu C., Lu Q., Gao M. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 1. P. 114.
<https://doi.org/10.3390/nano11010114>
6. Schlag H.J., Scherber W. // Thin Solid Films. 2000. V. 366. № 1–2. P. 28.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00711-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00711-2)
7. Kana Kana J.B., Ndjaka J.M., Vignaud G. et al. // Opt. Commun. 2011. V. 284. № 3. P. 807.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.10.009>
8. Sun J., Pribil G.K. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 421. P. 819.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.125>
9. Briggs R.M., Pryce I.M., Atwater H.A. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 11. P. 11192.
<https://doi.org/10.1364/oe.18.011192>
10. Prinz V.Y., Mutilin S.V., Yakovkina L.V. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 5. P. 3443.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08712E>
11. Mutilin S.V., Prinz V.Y., Seleznev V.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 4. P. 043101.
<https://doi.org/10.1063/1.5031075>
12. Mutilin S.V., Prinz V.Y., Yakovkina L.V. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 2. P. 443.
<https://doi.org/10.1039/D0CE01072C>
13. You Zhou, Ramanathan S. // Proc. IEEE. 2015. V. 103. № 8. P. 1289.
<https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2431914>
14. Yang Z., Ko C., Ramanathan S. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. № 1. P. 337.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347>
15. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 15. P. 153503.
<https://doi.org/10.1063/1.4824621>
16. Kats M.A., Blanchard R., Zhang S. et al. // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. № 4. P. 041004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>
17. Rios C., Hosseini P., Wright C.D. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 9. P. 1372.
<https://doi.org/10.1002/adma.201304476>
18. Faucheu J., Bourgeat-Lami E., Prevot V. // Adv. Eng. Mater. 2018. P. 1800438.
<https://doi.org/10.1002/adem.201800438>
19. Ke Y., Wang S., Liu G. et al. // Small. 2018. V. 14. № 39. P. 1802025.
<https://doi.org/10.1002/smll.201802025>
20. Liu T.-J.K., Kuhn K. CMOS and Beyond. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107337886>
21. Zhu H.-F., Du L.-H., Li J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. № 8. P. 081103.
<https://doi.org/10.1063/1.5020930>

22. Ko C., Yang Z., Ramanathan S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 9. P. 3396.
<https://doi.org/10.1021/am2006299>
23. Qazilbash M.M., Brehm M., Chae B.-G. et al. // Science. 2007. V. 318. № 5857. P. 1750.
<https://doi.org/10.1126/science.1150124>
24. Zimmers A., Aigouy L., Mortier M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. № 5. P. 056601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.056601>
25. Chang Y.J., Yang J.S., Kim Y.S. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 7. P. 075118.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075118>
26. Qazilbash M.M., Tripathi A., Schafgans A.A. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 16. P. 165108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.165108>
27. Stroud D. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 8. P. 3368.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3368>
28. Inomata N., Usuda T., Yamamoto Y. et al. // Sensors Actuators A Phys. 2022. V. 346. P. 113823.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113823>
29. Li G., Xie D., Zhong H. et al. // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 1729.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-29456-5>
30. Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Y. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 7. P. 4061.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0669-y>
31. Zhang Y., Xiong W., Chen W. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 2. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano11020338>
32. Xue X., Zhou Z., Peng B. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 97. P. 79249.
<https://doi.org/10.1039/C5RA13349A>
33. Shi R., Shen N., Wang J. et al. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. № 1.
<https://doi.org/10.1063/1.5087864>
34. Li J., An Z., Zhang W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 529. P. 147108.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147108>
35. Brahlek M., Zhang L., Lapano J. et al. // MRS Commun. 2017. V. 7. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2017.2>
36. Prasad V.P., Bahlawane N., Mattelaer F. et al. // Mater. Today Chem. 2019. V. 12. P. 396.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.004>
37. Bai G., Niang K.M., Robertson J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 5. P. 052402.
<https://doi.org/10.1116/6.0000353>
38. Niang K.M., Bai G., Robertson J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 4. P. 042401.
<https://doi.org/10.1116/6.0000152>
39. Kozen A.C., Joress H., Currie M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 35. P. 19341.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04682>
40. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 2. С. 283.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
41. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1585.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>
42. Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 829.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20060215>
43. Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1746.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060608>
44. Merenkov I.S., Katsui H., Khomyakov M.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 16. P. 5123.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006>
45. Титов В.А., Косяков В.И., Кузнецов Ф.А. Проблемы электронного материаловедения. Новосибирск: Наука, 1986.
46. Kang Y.-B. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3187.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
47. Barin I. Thermodynamical Data of Pure Substances. N.Y., 1989.
48. Mahmoodinezhad A., Janowitz C., Naumann F. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 2. P. 022404.
<https://doi.org/10.1116/1.5134800>
49. Henkel K., Gargouri H., Gruska B. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2013. V. 32. № 1. P. 01A107.
<https://doi.org/10.1116/1.4831897>
50. Haeberle J., Henkel K., Gargouri H. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. № 1. P. 732.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.4.83>
51. Powder diffraction Files Inorganic Phases. International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2010
52. Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61 546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ N-(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-N'-
ПРОПИЛМОЧЕВИН С ω -АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ
И ДИНОНИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Т. В. Баулина^с, Е. И. Горюнов^с, В. К. Брель^{с, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Проведены исследования, связанные с экстракцией ионов урана, тория и лантанидов(III) из азотно-кислых сред смесями динонилнафталинсульфокислоты и N-(дифенилфосфорил)-N'-n-пропилмочевин, содержащих в своем составе имидазольный, диэтиламинный, пирид-2-ил и 2-оксопирролидиновый фрагменты, в органических растворителях. Обнаружен значительный синергетический эффект при экстракции ионов металлов смесями динонилнафталинсульфокислоты и N-(дифенилфосфорил)-N'-[3-(2-оксопирролидино)пропил]мочевины. Установлена стехиометрия извлекаемых комплексов. Оценено влияние строения используемого экстрагента, природы органического разбавителя и содержания HNO_3 в водной фазе на эффективность экстракции катионов металлов в органическую среду.

Ключевые слова: синергизм, уран(VI), торий(IV), фосфин-оксиды

DOI: 10.31857/S0044457X22601900, EDN: SMRQXL

ВВЕДЕНИЕ

В технологических процессах переработки отработанного ядерного топлива ключевыми этапами являются процессы экстракции и разделения актинидов и лантанидов с использованием полидентатных фосфорорганических соединений различного строения [1–7], в частности, оксидов (N,N-диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) и их производных [8–10].

В последние десятилетия вырос интерес к использованию в экстракционной практике фосфорилмочевин $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}'$ [11–13] – соединений, молекула которых содержит P=O- и C=O-группы, соединенные имидным линкером. На экстракционную способность таких реагентов существенно влияет природа функциональных групп у атома фосфора и терминального атома азота. Соединения с фенильными радикалами при атоме фосфора проявляют значительно более высокую экстракционную способность при из-

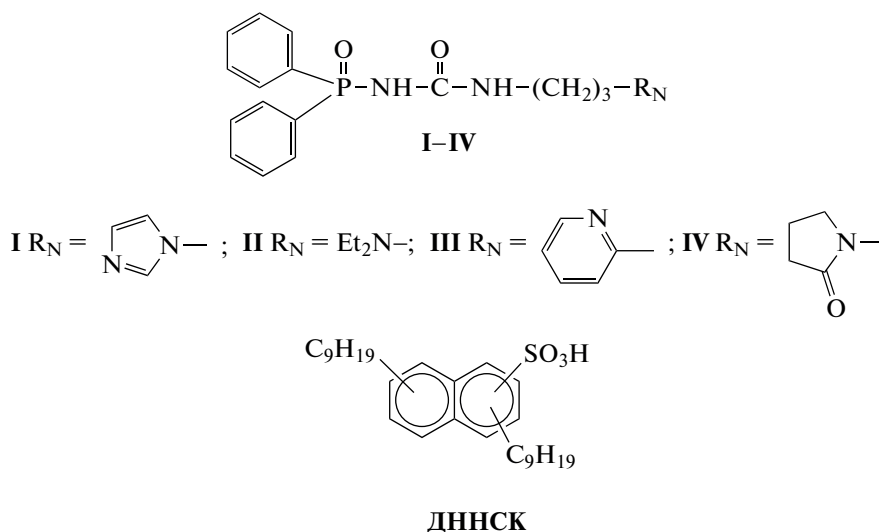
влечении актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов, чем их аналоги, имеющие алкильные, алкоксильные или ароксильные радикалы [13]. Среди реагентов этого класса соединение $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_8\text{H}_{17-n}$ проявляет наиболее высокую эффективность по отношению к U(VI), Th(IV) и Eu(III) [13]. Отмечалось, что экстракционная способность этого соединения выше, чем его аналога с $-\text{CH}_2-$ линкером между функциональными группами P=O и C=O [13]. Результаты квантово-химического моделирования показали, что это связано с уменьшением торсионного угла между функциональными P=O- и C=O-группами в комплексах $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_8\text{H}_{17-n}$ с ионами металлов и увеличением ширины зоны молекулярных электростатических полей вокруг групп P=O и C=O по сравнению с КМФО [13].

При модификации дифенилфосфорилмочевин путем введения азотсодержащих фрагментов в алкильный радикал при терминальном атоме

азота происходит снижение экстракционной эффективности соединений I–IV при извлечении актинидов и лантанидов из растворов азотной кислоты [14]. Известно, что аналоги соединений I–III с $-\text{CH}_2-$ линкером между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ образуют гидрофобные комплексы с динонилнафталинсульфокислотой

(ДННСК), которые экстрагируют лантаниды(III) из азотнокислых растворов [15].

Цель настоящей работы – исследование влияния ДННСК на эффективность экстракции актинидов и лантанидов соединениями I–IV из азотнокислых растворов.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–IV получали по ранее описанной методике [14]. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, нитробензол и 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.” (Вектон). Динонилнафталинсульфокислоту (Sigma-Aldrich) очищали по методике [16]. Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали при использовании водных растворов 0.1–5.0 моль/л HNO_3 . Водные растворы с концентрацией каждого элемента 2×10^{-6} моль/л были приготовлены растворением соответствующих нитратов в воде с последующим доведением до требуемой концентрации путем добавления HNO_3 . Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Реактивы, используемые при проведении работ, соответствовали марке “х. ч.”.

Все опыты по экстракции выполняли в закрытых пробирках при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Для эффективного контакта фаз использовали ротаторный аппарат (скорость вращения 60 об/мин), перемешивание фаз проводили в течение 1 ч. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием.

Содержание извлекаемых металлов как в исходных, так и в равновесных водных растворах

определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме на масс-спектрометре XSeriesII (ThermoScientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Не менее трех параллельных опытов проводили при определении коэффициентов распределения. Погрешность определения их не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М раствором NaOH. Концентрацию экстрагентов в равновесных водных фазах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (ThermoScientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно исследовано распределение соединений I–IV между хлороформом и водными растворами HNO_3 . Увеличение концентрации HNO_3 приводит к снижению коэффициента распределения экстрагентов (D_L), что связано с протонированием атомов азота ω -азотсодержащих фрагментов соединений I–IV и переходом

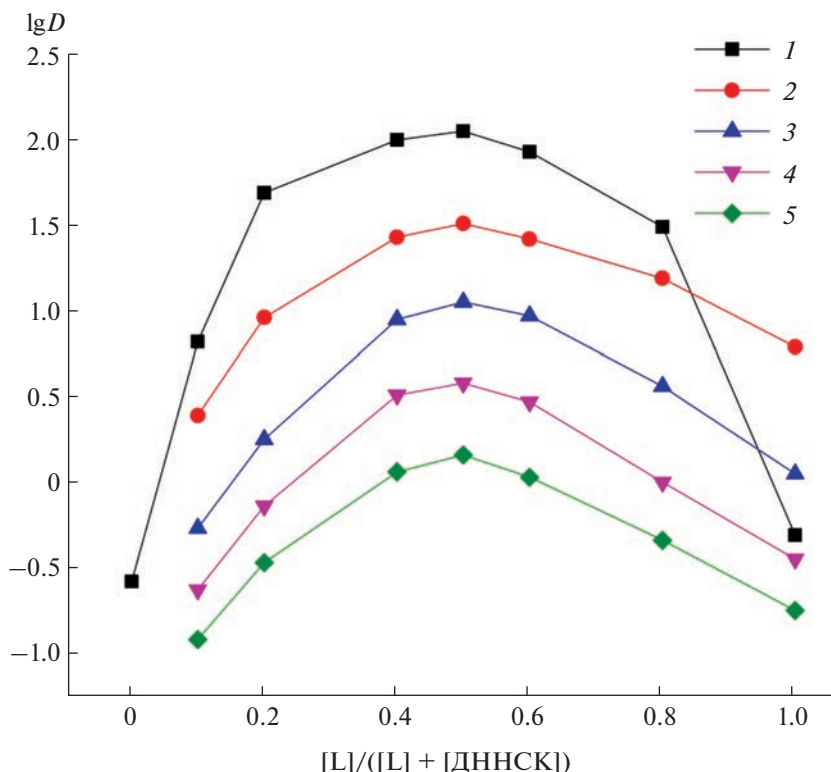


Рис. 1. Экстракция Th(IV) (1), U(VI) (2), La(III) (3), Ho(III) (4) и Lu(III) (5) изомольярными смесями соединения IV(L) и ДННСК в хлороформе из раствора 3 моль/л HNO_3 . $[\text{L}] + [\text{ДННСК}]$, моль/л: 0.002 (1), 0.01 (2), 0.05 (3–5).

солей LHNO_3 в водную фазу. При концентрации $\text{HNO}_3 > 1$ моль/л соединения I–III практически полностью переходят в водную фазу ($\lg D_L < -1.5$). Поскольку основность атома азота в 2-оксипириролидинолом фрагменте соединения IV существенно ниже, переход его в водную фазу меньше, однако при $[\text{HNO}_3] = 3$ моль/л величина D_L составляет 1.71, т.е. более 36% экстрагента переходит в водную фазу, что ограничивает использование этого соединения в качестве экстрагента.

Однако при взаимодействии соединений I–IV (L) с ДННСК в органической среде образуются комплексы (бинарные экстрагенты [17, 18]) LHA согласно уравнению:



где A^- – анион ДННСК.

Поскольку анион ДННСК обладает высокой гидрофобностью, происходит незначительный переход компонентов этих бинарных экстрагентов в водную фазу. Это способствует увеличению экстракции ионов Ln(III), U(VI) и Th(IV) из растворов азотной кислоты смесями соединений I–IV с ДННСК.

Природа заместителя при терминальном атоме азота мочевины I–IV оказывает существенное влияние на эффективность экстракции ионов ме-

таллов. Так, при экстракции смесями, содержащими 0.05 моль/л соединений I–IV и 0.05 моль/л ДННСК в хлороформе из раствора 1 моль/л HNO_3 коэффициенты распределения Eu(III) возрастают в ряду III (0.50) < II (1.2) < I (3.9) $\ll$ IV (>250). При экстракции U(VI) и Th(IV) из раствора 3 моль/л HNO_3 смесями, содержащими 0.001 моль/л соединений I–IV и 0.005 моль/л ДННСК в хлороформе, величины D_U возрастают в ряду II (5.6) $\sim$ IV (5.7) < III (10.5) < I (30.2), а D_{Th} – в ряду II (18.2) $\sim$ III (18.6) < I (22.9) $\ll$ IV (>1000). При этом коэффициент разделения Th(IV) и U(VI) ($\beta_{Th/U} = D_{Th}/D_U$) возрастает в ряду соединений I (0.76) < III (1.78) < II (3.25) < IV (>170). Эти данные указывают на то, что смеси соединения IV и ДННСК проявляют наиболее высокую экстракционную способность по отношению к ионам лантанидов и селективность при экстракции Th(IV) и U(VI) в азотнокислых средах.

Данные по экстракции ионов металлов из раствора 3 моль/л HNO_3 изомольярными смесями соединения IV и ДННСК в хлороформе (рис. 1) указывают на значительный синергетический эффект в этой системе. По-видимому, это связано с участием гидрофобных анионов ДННСК в образовании экстрагируемых комплексов.

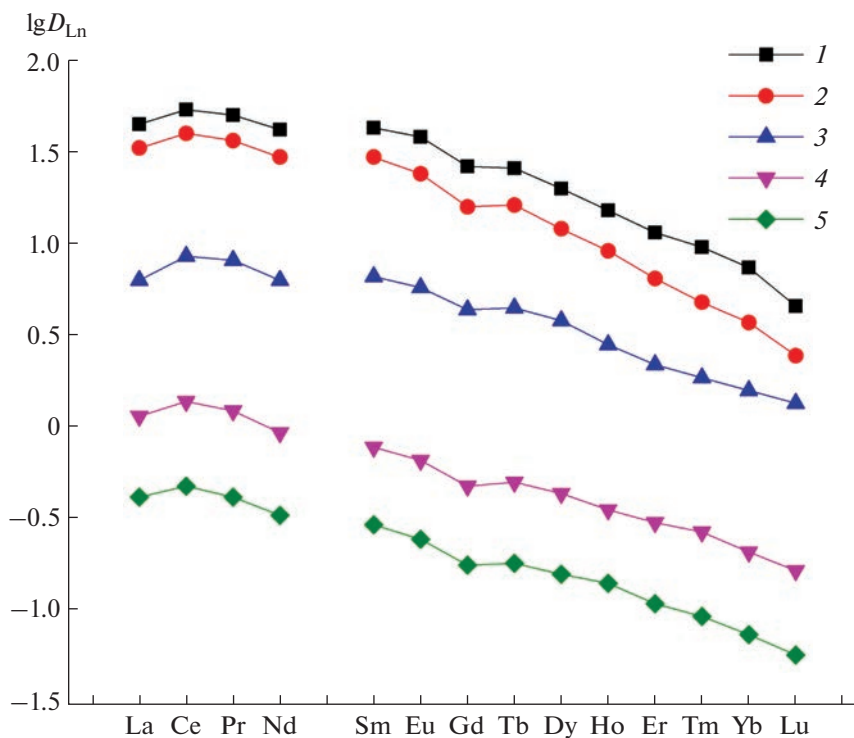


Рис. 2. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции смесями 0.05 моль/л соединения IV и 0.05 моль/л ДННСК (1–3) и растворами 0.05 моль/л соединения IV (4, 5) в хлороформе (1, 4), дихлорэтане (2, 5) и нитробензоле (3) из раствора 3 моль/л HNO_3 .

Бинарный экстрагент ЛНА на основе лиганда IV значительно превосходит соединение IV по своей экстракционной эффективности по отношению к катионам лантанидов(III) (рис. 2). В случае формирования экстрагируемых комплексов лантанидов катионная часть бинарного экстрагента облегчает координационную сольватацию катионов Ln^{3+} . В свою очередь, анионная часть обеспечивает их высокую гидрофобность, что способствует переходу ионов металлов в органическую фазу.

По мере увеличения атомного номера лантанида (Z) наблюдается снижение экстракции соединением IV и бинарным экстрагентом на его основе (рис. 2). Аналогичная зависимость $\lg D_{Ln}-Z$ наблюдается при извлечении лантанидов(III) из азотнокислых растворов при использовании КМФО [9, 19], что, вероятно, связано с увеличением энергии гидратации катионов Ln^{3+} с увеличением Z [9].

Было показано, что природа органического растворителя оказывает влияние на экстракционный процесс. Так, при экстракции эквимольными смесями соединения IV и ДННСК из 3 М раствора HNO_3 значения D_{Ln} увеличиваются в ряду нитробензол < 1,2-дихлорэтан < хлороформ (рис. 2) по мере снижения полярности органического разбавителя. В такой же последовательно-

сти изменяются величины D_{Ln} при экстракции ионов лантанидов(III) растворами соединения IV в органических растворителях (рис. 2). При экстракции ионов Ln(III) из 3 М раствора HNO_3 раствором соединения IV в нитробензоле величины D_{Ln} не превышают 0.01. Отметим, что при экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО [20] и бинарных экстрагентов на основе лигандов с метиленовым мостиком между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ [15] величины D_{Ln} возрастают с увеличением полярности органического разбавителя. Такое резкое отличие в поведении экстрагентов, различающихся характером линкера между двумя функциональными группами, требует дополнительного исследования.

Стехиометрическое соотношение металл : лиганд IV в комплексах определено с использованием метода сдвига равновесия. При постоянных концентрациях азотной кислоты в водной фазе и ДННСК в органической фазе угол наклона зависимостей $\lg D-\lg [L]$ составляет ~ 2 в случае экстракции Ln(III) и Th(IV) (рис. 3), что указывает на экстракцию этих ионов в виде дисольватов. При экстракции U(VI) угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{U}}-\lg [L]$ составляет 1.66 (рис. 3). Это указывает на то, что U(VI) экстрагируется в виде смеси моно- и дисольватов.

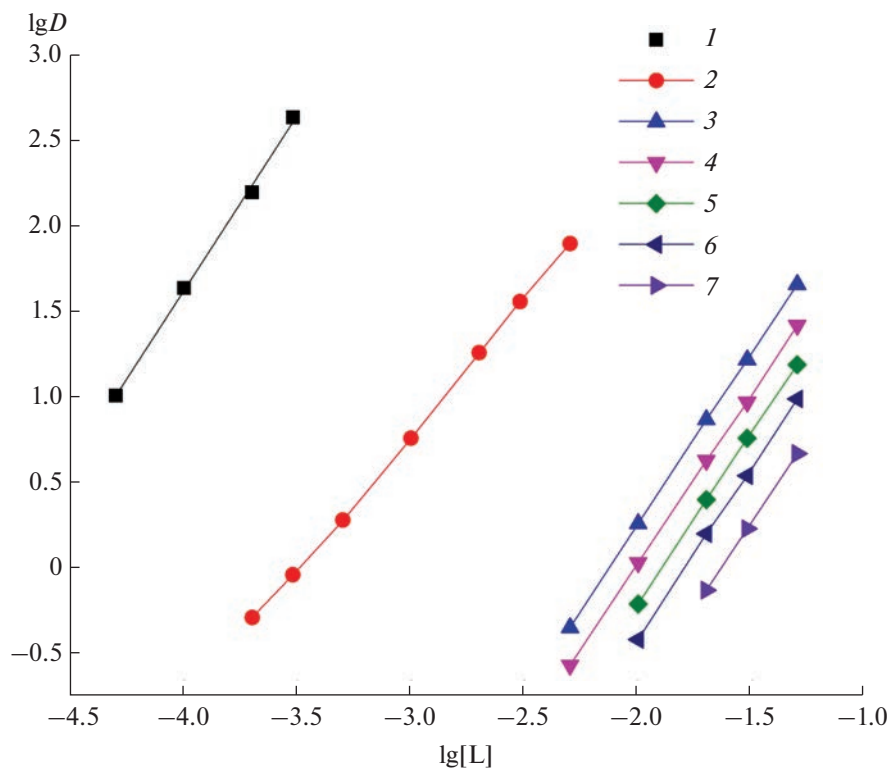


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), La(III) (3), Tb(III) (4), Ho(III) (5), Tm(III) (6) и Lu(III) (7) от концентрации соединения IV в хлороформе, содержащем ДННСК, при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 . [ДННСК], моль/л: 0.005 (1, 2), 0.05 (3–7).

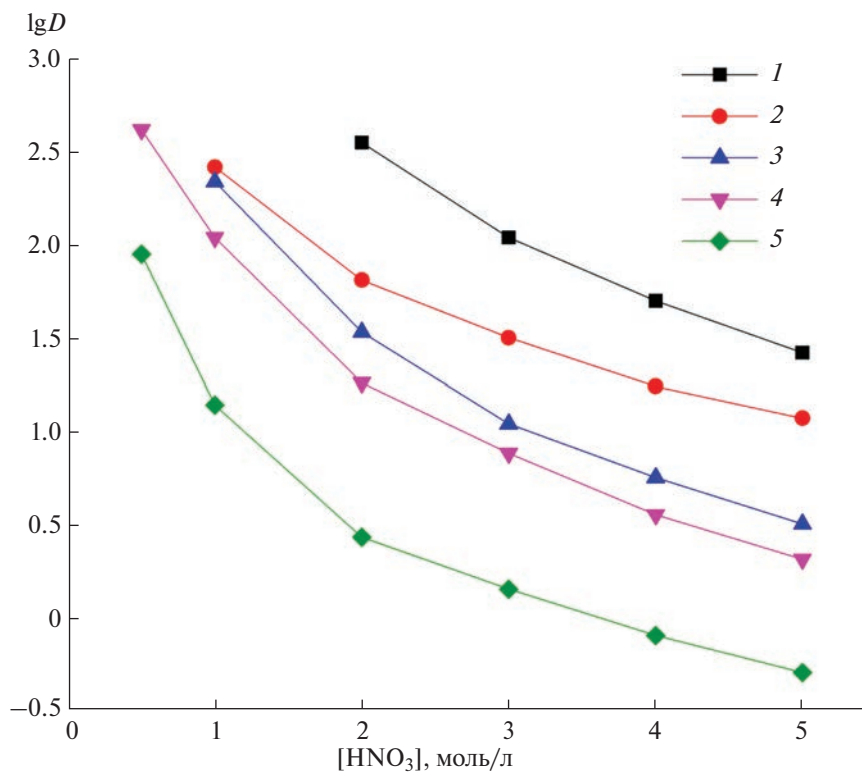
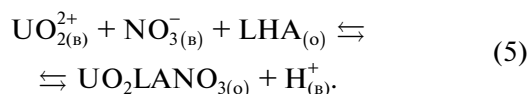
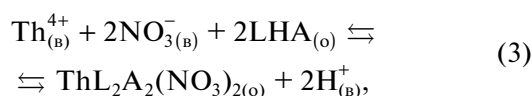
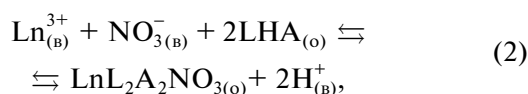


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), La(III) (3), Eu(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции эквимольными смесями соединения IV и ДННСК в хлороформе. [IV] = [ДННСК], моль/л: 0.001 (1), 0.005 (2), 0.025 (3–5).

В случае постоянной исходной концентрации IV и ДННСК в органической фазе рост концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе приводит к снижению коэффициентов распределения Ln(III), U(VI) и Th(IV) (рис. 4), что, вероятно, связано с миграцией протонов в водную фазу в процессе экстракции этих ионов по катионообменному механизму.

Процесс экстракции лантанидов, U(VI) и Th(IV) из растворов азотной кислоты растворами бинарного экстрагента на основе лиганда IV может быть описан уравнениями:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показали, что дифенилфосфорилмочевины с азотсодержащими фрагментами в алкильных радикалах при терминальном атоме азота взаимодействуют с динонилнафталинсульфокислотой в органических растворителях, что приводит к резкому снижению перехода этих лигандов в азотнокислые растворы. Образующиеся бинарные экстрагенты эффективно экстрагируют ионы Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов по катионообменному механизму. Наиболее высокую экстракционную способность по отношению к ионам лантанидов, а также селективность при экстракции Th(IV) и U(VI) в азотнокислых средах показал бинарный экстрагент на основе лиганда IV с ω -(2-оксопирролидино)пропильным радикалом при терминальном атоме азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2022 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-00697-22-00) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M. et al.* // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1156. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. *Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943.
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 23. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 123. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. *Werner E.J., Biros S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 2067. <https://doi.org/10.1039/c9qo00242a>
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. № 9–11. P. 931. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-3064>
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 11. С. 1052
8. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1986. V. 4. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1080/07366298608917853>
9. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H. et al.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1986. V. 4. № 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
10. *Чмута М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. *Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиуллина А.М. и др.* // *Докл. АН.* 2008. Т. 422. № 6. С. 762.
12. *Safiullina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2009. V. 19. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>
13. *Сафиуллина А.М., Лизунов А.В., Семенов А.А. и др.* // *Аналитика.* 2022. Т. 12. № 2. С. 114. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.2.114.128>
14. *Сафиуллина А.М., Лизунов А.В., Борисова Н.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 5. С. 631.
15. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1099.
16. *Danesi P.R., Chiarizia R., Scibona G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. № 11. P. 3926. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80089-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80089-2)
17. *Belova V.V., Martynova M.M., Tsareva Yu.V. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 293. 111568. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111568>
18. *Белова В.В.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
19. *Литвина М.Н., Чмута М.К., Мясоедов Б.Ф. и др.* // *Радиохимия.* 1996. Т. 38. № 6. С. 525.
20. *Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н.* // *Радиохимия.* 1993. Т. 35. № 1. С. 45.

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) СМЕСЯМИ 2,4,6-ТРИС(ДИАРИЛФОСФОРИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНОВ И ПИКРОЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, О. И. Артюшин^с, Е. В. Смирнова^с*,
Г. В. Бодрин^с, В. К. Брель^с

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, 142432 Россия

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

*e-mail: matveeva@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Обнаружен значительный синергетический эффект при экстракции ионов РЗЭ(III) из хлоридных растворов смесями пикролоновой кислоты и *трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазинов в 1,2-дихлорэтане, связанный с образованием гидрофобных смешанолигандных комплексов РЗЭ(III). Определены параметры экстракционного равновесия и стехиометрия образующихся комплексов. Изучено влияние на них состава водной фазы, природы органического растворителя и строения экстрагента. Наибольший синергетический эффект наблюдается в системе с *трис*(дитолилфосфорил)-1,3,5-триазином.

Ключевые слова: РЗЭ(III), экстракция, пикролоновая кислота, *трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазины, синергизм

DOI: 10.31857/S0044457X22602139, EDN: SNIRMA

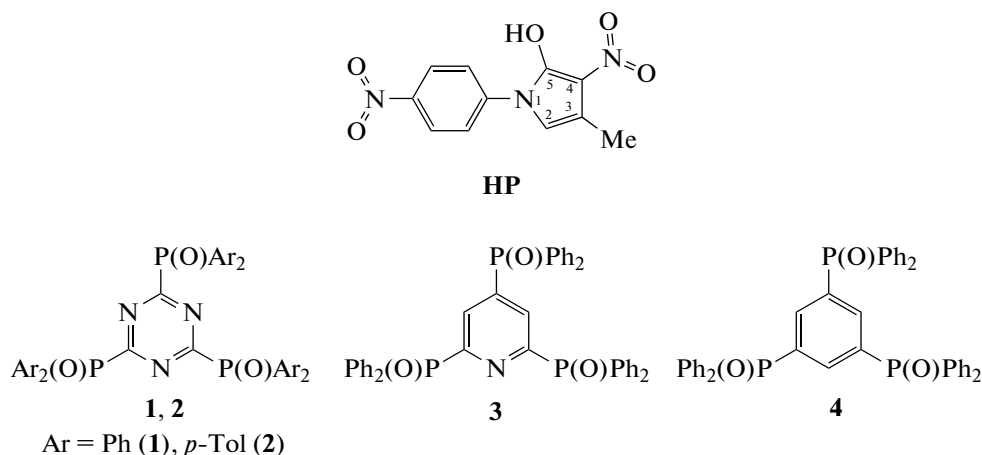
ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время чрезвычайно востребованы как в индивидуальном состоянии, так и в виде разнообразных соединений. Находившие ранее применение только в военной технике, сейчас они применяются как в различных отраслях промышленности, так и в бытовой технике, а также в медицине для получения контрастных соединений для компьютерной томографии и радиофармацевтических препаратов, в том числе для лечения онкологических заболеваний. Рост потребления РЗЭ требует наращивания их добычи, в том числе из сырья с низким их содержанием и техногенных отходов [1–3]. Наиболее эффективными при выделении и разделении РЗЭ в настоящее время являются экстракционные технологии с использованием нейтральных моно- и полидентатных соединений [4–8]. Среди фосфорорганических экстрагентов по своей эффективности заметно выделяются фосфоротные соединения, такие как фосфорилированные пиридины [9, 10] и пиразины [11]. Ближайшие их аналоги — синтетически более доступные *трис*(диарилфосфорил)-

1,3,5-триазины — существенно уступают им в экстракционной активности [12]. Одним из способов увеличения продуктивности процесса извлечения РЗЭ(III) из водных растворов является использование смеси экстрагентов. За счет синергетического эффекта такие системы позволяют применять более доступные и экономически выгодные реагенты с отличной конечной результативностью [13]. Так, высокий синергетический эффект был ранее обнаружен при экстракции РЗЭ(III) смесями кислотных соединений — β -дикетонов или ацилпиразолонов с нейтральными донорно-активными реагентами [14]. Поскольку с увеличением кислотных свойств экстрагентов возрастает их комплексообразующая способность [15], хорошего отклика следовало ожидать от использования 1-*n*-нитрофенил-3-метил-4-нитро-5-пиразолона (пикролоновой кислоты (НР), $pK_a = 2.52$ [16]), содержащего в молекуле две нитрогруппы (для сравнения у 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона $pK_a = 3.92$ [15]). Действительно, НР обладает высокой комплексообразующей способностью в отношении различных ионов металлов, что приводит к значи-

тельному увеличению экстракции РЗЭ(III) при использовании смесей НР с трибутилфосфатом, триалкилфосфиноксидами [16, 17], карбамоил-метилфосфиноксидами (КМФО) [18], тетрафенилметилendifосфиндиоксидом [19], а также

фосфорилированными азаподандами [20]. Вместе с тем изучение экстракции РЗЭ(III) растворами НР в смесях со сравнительно легкодоступными и недорогими *трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазины ранее не проводилось.



Представляло интерес оценить возможность положительного отклика при использовании растворов триазинов **1**, **2**, а также близких им по структуре трифосфорилированных пиридина **3** и бензола **4** в органических растворителях при экстракции РЗЭ(III) из хлоридных растворов как в индивидуальном состоянии, так и в смесях с НР. В настоящей работе представлены результаты таких исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в растворах CDCl_3 на приборе Bruker Avance 400 (^1H , 400.13 и ^{13}C , 100.61 МГц) при использовании сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона. Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе Bruker Avance 300 (121.49 МГц) в растворах CDCl_3 , используя в качестве внешнего стандарта 85%-ную H_3PO_4 . Для записи ИК-спектров (таблетки с KBr) был использован инфракрасный Фурье-спектрометр Magna-IR 750 (Nicolet), разрешение 2 см^{-1} , число сканов 128.

Пикролоновую кислоту (Chemapol, Польша) и органические растворители отечественного производства (1,2-дихлорэтан, хлороформ и толуол марки “х. ч.” или “ч. д. а.”) использовали без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Синтез соединения **4** описан в работе [21]; 2,4,6-*трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазины **1**, **2** были получены реакцией Арбузова из соответ-

ствующих эфиров кислот трехвалентного фосфора с цианурхлоридом по методике [22] и имели температуры плавления, совпадающие с литературными данными [12]. Поскольку в литературе отсутствуют спектральные характеристики данных соединений, мы приведем их ниже.

2,4,6-Трис(дифенилфосфорил)-1,3,5-триазин (1). ^{31}P ЯМР-спектр (δ_{P} , м.д.): 23.08. ^1H ЯМР-спектр (δ_{H} , м.д.): 7.71–7.43, 7.55–7.57, 7.75–7.79 (все м, 12H + 6H + 12H, C_6H_5). ^{13}C ЯМР-спектр (δ_{C} , м.д.): 128.42 (д, *ipso*-C в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$, $^1J_{\text{PC}} = 107.5$ Гц); 128.50 (д, *m*-C в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$, $^3J_{\text{PC}} = 13.0$ Гц); 132.21 (д, *o*-C в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц); 132.67 (с, *n*-C в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); 177.40 (дт, C(2), C(4), C(6), $^1J_{\text{PC}} = 138.9$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 539, 696, 1118, 1197 (P=O), 1438, 1482, 3054.

2,4,6-Трис(*n*-толилфосфорил)-1,3,5-триазин (2). ^{31}P ЯМР-спектр (δ_{P} , м.д.): 20.33. ^1H ЯМР-спектр (δ_{H} , м.д.): 2.41 (с, 18H, CH_3); 7.19–7.21 (м, 12H, *m*-CH в C_6H_4); 7.66 (дд, 12H, *o*-CH в C_6H_4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 11.8$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (δ_{C} , м.д.): 21.71 (CH_3); 125.64 (д, *ipso*-C в $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$, $^1J_{\text{PC}} = 109.3$ Гц); 129.26 (д, *m*-C в $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Гц); 132.45 (д, *o*-C в $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Гц); 143.24 (с, $\text{CH}_3\text{-C}$ в $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$); 176.97 (дт, C(2), C(4), C(6), $^1J_{\text{PC}} = 137.9$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 8.5$ Гц). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 535, 665, 806, 1119, 1199 (P=O), 1482, 1602, 3055.

2,4,6-Трис(дифенилфосфорил)пиридин (3) получен в две стадии через соответствующий фосфин:

1. 2,4,6-Трис(дифенилфосфинил)пиридин. К раствору дифенилфосфина (2.45 г, 13.2 ммоль) в

30 мл ТГФ прибавляли натрий (0.30 г, 13.2 ммоль), раскатанный в фольгу. Перемешивали при 20°C до полного растворения натрия (~4 ч), после чего охлаждали до -10°C и прибавляли за 20 мин раствор 2,4,6-трифторпиридина (0.47 г, 3.53 ммоль) в 5 мл ТГФ. Перемешивали при -10°C 2 ч, после чего охлаждение снимали и оставляли на ночь. Перемешивали 3 ч при 60°C, охлаждали до 20°C и прибавляли 3 мл метанола, затем 10 мл воды, после чего отгоняли растворители в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-этанол (1 : 1), получали 1.9 г (95%) фосфина, $t_{пл} = 135-136^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 77.64; Н 4.95; N 2.03; Р 14.59. Вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{NP}_3$, %: С 77.96; Н 5.11; N 2.22; Р 14.71. ^{31}P ЯМР-спектр (δ_r , м.д.): -5.96 (P(2)-C(4)); -3.32 (P(1)-C(2) и P(3)-C(6)). ^1H ЯМР-спектр (δ_H , м.д.): 6.89 (д, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.3$ Гц); 7.18-7.35 (м, 30H, $6\text{C}_6\text{H}_5$). ^{13}C ЯМР-спектр (δ_C , м.д.): 128.18 (д, *m*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$, $^3J_{\text{PC}} = 7.6$ Гц); 128.56 (д, *m*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Гц); 128.64 (с, *n*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$); 129.23 (с, *n*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$); 129.47 (дд, С(3), С(5), $^2J_{\text{PC}} = 22.0$ Гц, $^2J_{\text{PC}} = 15.1$ Гц); 133.84 (д, *o*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$, $^2J_{\text{PC}} = 20.4$ Гц); 133.98 (д, *o*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$, $^2J_{\text{PC}} = 20.0$ Гц); 134.25 (д, *ipso*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$, $^1J_{\text{PC}} = 10.1$ Гц); 135.94 (д, *ipso*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$, $^1J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц); 148.11 (дт, С(4), $^1J_{\text{PC}} = 20.1$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц); 163.53 (дд, С(2), С(6), $^1J_{\text{PC}} = 10.5$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 537, 697, 1120, 1187 (P=O), 1204, 1437, 3056.

2. 2,4,6-Трис(дифенилфосфорил)пиридин. К раствору 2,4,6-трис(дифенилфосфинил)пиридина (1.4 г, 2.2 ммоль) в 20 мл CHCl_3 прибавляли в течение 15 мин 30%-ную H_2O_2 (1.5 мл, 13.2 ммоль), при этом реакционная смесь разогревалась до 40°C. Перемешивали при 20°C 2 ч, прибавляли 20 мл воды, органический слой отделяли и сразу упаривали в вакууме досуха. Остаток сушили в вакууме до постоянного веса. Выход 1.5 г (колич.), $t_{пл} = 220-221^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 72.33; Н 4.86; N 2.15; Р 13.71. Вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}_3$, %: С 72.46; Н 4.75; N 2.06; Р 13.67. ^{31}P ЯМР-спектр (δ_r , м.д.): 20.47, 20.49 (P(1)-C(2), P(3)-C(6)); 25.95 (P(2)-C(4)). ^1H ЯМР-спектр (δ_H , м.д.): 7.33-7.36, 7.51-7.62, 7.68-7.73 (все м, 8H + 18H + 4H, $6\text{C}_6\text{H}_5$); 8.62-8.66 (м, 2H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$). ^{13}C ЯМР-спектр (δ_C , м.д.): 128.33 (д, *m*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$, $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Гц); 128.90 (д, *m*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Гц); 129.68 (д, *ipso*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$, $^1J_{\text{PC}} = 106.3$ Гц); 130.43 (дд, С(3), С(5), $^2J_{\text{PC}} = 20.5$ Гц, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Гц, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц); 130.98 (д, *ipso*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$, $^1J_{\text{PC}} = 105.1$ Гц); 131.84 (д, *o*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц);

131.86 (д, *o*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Гц); 131.95 (уш. с, *n*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$); 132.76 (уш. с, *n*-С в $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$); 144.65 (дт, С(4), $^1J_{\text{PC}} = 91.2$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$ Гц); 157.98 (дд, С(2), С(6), $^1J_{\text{PC}} = 125.7$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 16.5$ Гц, $^3J_{\text{PC}} = 7.6$ Гц). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 537, 697, 1120, 1187 (P=O), 1204, 1437, 3056.

Исходные водные растворы хлоридов РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением растворов HCl до требуемой концентрации. Все ионы РЗЭ(III) (кроме Рm) присутствовали в растворе, исходная концентрация каждого из них составляла 2×10^{-6} моль/л.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с пришлифованными пробками при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$, соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1 : 1. Контакт фаз осуществляли в роторном миксере со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию РЗЭ(III) в органической фазе определяли как разницу между их концентрациями до и после экстракции. Величины D_{Ln} рассчитывали как отношение концентраций РЗЭ(III) в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения D_{Ln} не превышала 10%. Концентрацию HCl в равновесных водных фазах определяли методом потенциометрического титрования раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что РЗЭ(III) практически не экстрагируются 0.01 М растворами соединений 1-4 и НР в дихлорэтаноле из 0.3 М раствора HCl (значения величин коэффициентов распределения РЗЭ(III) (D_{Ln}) не превышают 10^{-2}). В то же время при использовании смесей соединений 1-4 и НР наблюдается значительное увеличение экстракции ионов РЗЭ(III) в органическую фазу. Прослеживаемый синергетический эффект может быть связан с увеличением гидрофобности экстрагируемых комплексов РЗЭ(III) за счет вытеснения молекул воды из координационной сферы гидратированных пикролонатов $\text{LnP}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23] лигандами 1-4.

При экстракции смесями соединений 1-4 и НР в дихлорэтаноле отмечена зависимость значений D_{Ln} от атомного номера (Z) РЗЭ (рис. 1). Наблюдаемое уменьшение величины коэффициентов распределения с увеличением Z в ряду

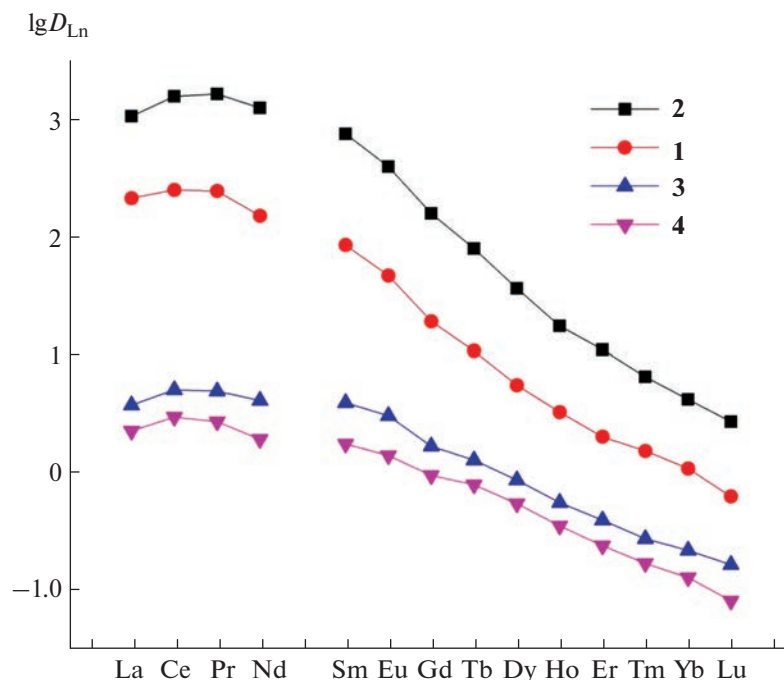


Рис. 1. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из 0.3 М растворов HCl смесями соединений 1–4 (0.01 моль/л) и пикролоновой кислоты (0.01 моль/л) в дихлорэтано.

РЗЭ(III) от La(III) к Lu(III) может быть связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} по мере увеличения Z вследствие уменьшения их ионных радиусов [24].

Структура соединений 1–4 оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями этих соединений и НР. 1,3,5-Трис(дифенилфосфорил)бензол 4 менее эффективен при экстракции, чем 2,4,6-трис(дифенилфосфорил)пиридин 3 (рис. 1). Фосфорилзамещенные триазины 1 и 2 в смеси с НР экстрагируют РЗЭ(III) значительно более эффективно, чем фосфорилзамещенный пиридин 3. При этом соединение 2 с *n*-толильными заместителями при атомах фосфора проявляет более высокую экстракционную способность, чем соединение 1 с фенильными заместителями (рис. 1), что связано с повышением донорной способности фосфорильного атома кислорода в молекуле экстрагента при снижении электроотрицательности заместителей при атомах фосфора [25]. Кроме того, более высокая липофильность лиганда 2 способствует повышению гидрофобности экстрагируемых комплексов РЗЭ(III).

Проведено сравнение значений D_{Ln} при экстракции РЗЭ(III) из 0.1 М раствора HCl смесями НР с фосфорилзамещенным триазином 2 и смесями НР с фосфорилзамещенным азаподандом $BuN[CH_2CH_2OCH_2CH_2P(O)Ph_2]_2$ 5 [20], КМФО $Ph_2P(O)CH_2C(O)NBu_2$ 6 [19], а также с монодентатным триоктилфосфиноксидом (ТОФО) в дихлорэтано. Как видно из данных табл. 1, экстрак-

ционная способность соединения 2 по отношению к La(III)–Ho(III) в системе с НР выше, чем азаподанда 5 и значительно превышает таковую ТОФО, что, вероятно, обусловлено полидентатной координацией фосфорилзамещенных триазинов 1, 2 с ионами РЗЭ(III) в процессе образования смешанных комплексов $Ln(III)$. Более того, рост величины фактора разделения La(III) и Lu(III) ($\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$) в ряду соединений ТОФО (0.6) < 6 (1.7) < 5 (5.2) < 2 (249) указывает на высокую селективность экстракции РЗЭ(III) соединением 2.

Весомый вклад в продуктивность экстракции РЗЭ(III) смесями НР и фосфорилзамещенных триазинов вносит природа органического растворителя. При экстракции растворами НР и соединения 2 величины D_{Ln} возрастают по мере снижения полярности органических растворителей в ряду 1,2-дихлорэтан < хлороформ < толуол (табл. 2). Похожая тенденция наблюдалась ранее при экстракции смесями пикролоновой кислоты и фосфорилзамещенных азаподандов [20].

Кислотность водной фазы имеет сильное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями нейтральных донорно-активных веществ и кислотных хелатообразующих реагентов [15]. В случае экстракции РЗЭ(III) смесью НР и триазина 2 наблюдается уменьшение величины коэффициентов распределения с ростом концентрации HCl в равновесной водной фазе (рис. 2). При этом для всех РЗЭ(III) угловой наклон зависимо-

Таблица 1. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из 0.1 М растворов HCl растворами смеси фосфорилсодержащих экстрагентов (0.001 моль/л) и НР (0.003 моль/л) в 1,2-дихлорэтане

Экстрагент	D_{Ln}						
	La	Nd	Eu	Tb	Ho	Tm	Lu
2	22.4	25.1	16.6	2.24	0.52	0.19	0.09
5 [20]	1.1	1.5	1.4	0.69	0.42	0.29	0.21
6 [19]	0.34	1.07	0.98	0.85	0.59	0.37	0.20
ТОФО [19]	0.017	0.072	0.16	0.11	0.071	0.048	0.028

Таблица 2. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из 0.3 М растворов HCl растворами смеси соединения **2** (0.005 моль/л) и НР (0.005 моль/л) в органических растворителях

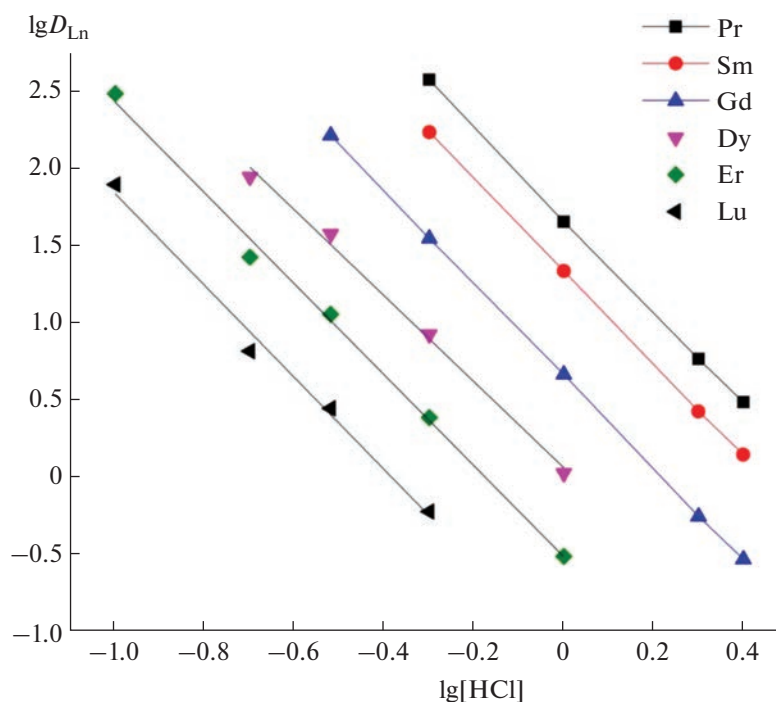
Растворитель	D_{Ln}						
	La	Nd	Eu	Tb	Ho	Tm	Lu
Толуол	398	363	151	47.8	13.8	6.3	2.8
Хлороформ	56.2	50.6	19.1	5.6	1.8	0.63	0.28
1,2-Дихлорэтан	40.7	39.8	14.1	3.32	0.74	0.26	0.11

сти $\lg D_{Ln} - \lg [HCl]$ близок к -3 , что соотносится с переходом трех ионов H^+ в водную фазу в процессе катионообменной экстракции.

При постоянной концентрации соединения **2** в органической фазе и постоянной концентрации HCl в водной фазе тангенс угла наклона зависи-

мости $\lg D_{Ln} - \lg [HR]$ близок к 3 (рис. 3), что соответствует участию трех молекул НР в процессе экстракции ионов РЗЭ(III).

Стехиометрическое соотношение РЗЭ(III) : **2** (L) в экстрагируемых комплексах РЗЭ(III) определено методом сдвига равновесия. Нецелочисленный (1.2–1.5) угловой наклон зависимостей

**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HCl в равновесной водной фазе при экстракции смесью соединения **2** (0.01 моль/л) и НР (0.01 моль/л) в дихлорэтане.

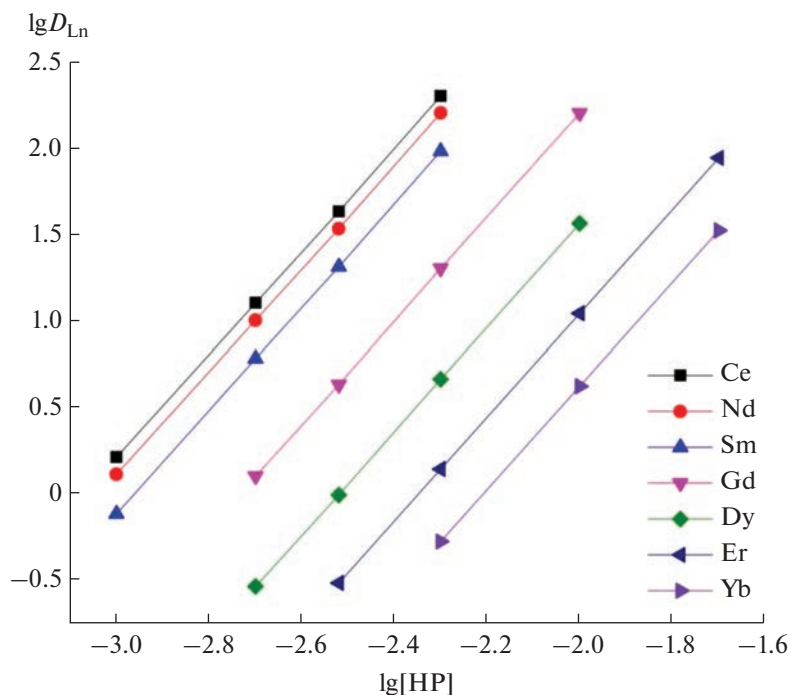


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации пикролоновой кислоты в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л соединения **2**, при экстракции из 0.3 М раствора HCl.

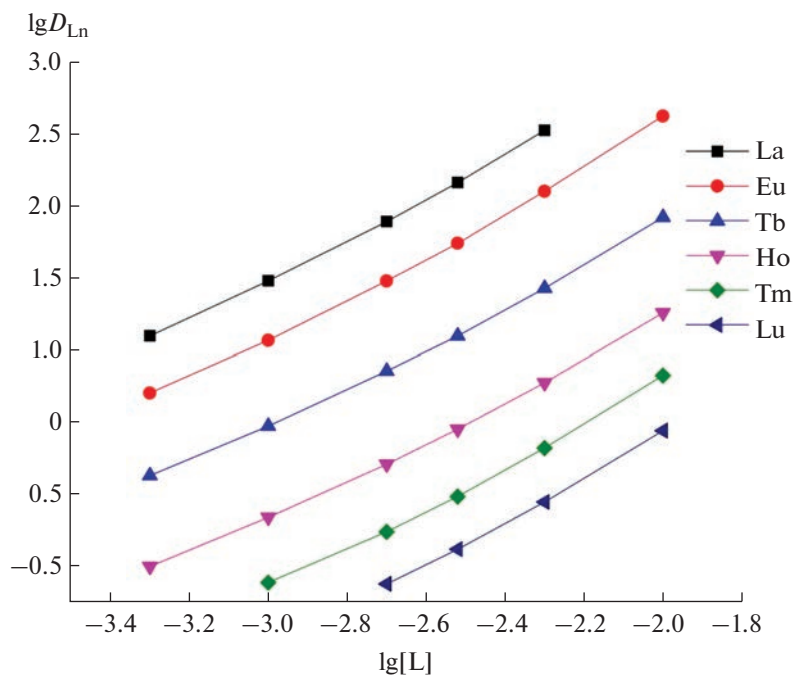


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации соединения **2** в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л НР, при экстракции из 0.3 М раствора HCl.

$\lg D_{Ln} - \lg [L]$ при постоянной концентрации пикролоновой кислоты в органической фазе и HCl в водной фазе (рис. 4) указывает на извлечение комплексов с соотношением РЗЭ(III) : L = 1 : 1 и

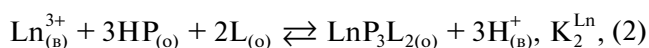
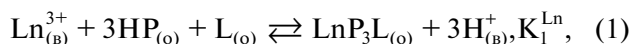
1 : 2, в то время как соотношение Eu(III) : ТОФО при экстракции Eu(III) смесями НР и ТОФО в хлороформе составляет 1 : 2 [17]. Наблюдаемое уменьшение числа лигандов **2** в составе экстраги-

Таблица 3. Константы экстракции смешанных комплексов РЗЭ(III) с НР и соединениями **2** и **7** состава LnP_3L и LnP_3L_2 в дихлорэтано

Ln(III)	НР–2		НР–7	
	$\lg K_1^{\text{Ln}}$	$\lg K_2^{\text{Ln}}$	$\lg K_1^{\text{Ln}}$ [19]	$\lg K_2^{\text{Ln}}$ [19]
La	9.71 ± 0.05	12.34 ± 0.05	9.21 ± 0.04	12.80 ± 0.06
Ce	9.81 ± 0.05	12.54 ± 0.05	9.81 ± 0.05	12.98 ± 0.06
Pr	9.78 ± 0.05	12.52 ± 0.05	10.04 ± 0.05	12.92 ± 0.06
Nd	9.57 ± 0.06	12.46 ± 0.06	10.06 ± 0.05	12.81 ± 0.06
Sm	9.41 ± 0.05	12.21 ± 0.05	10.34 ± 0.05	12.95 ± 0.06
Eu	9.39 ± 0.05	11.73 ± 0.05	10.29 ± 0.05	12.85 ± 0.06
Gd	8.96 ± 0.06	11.51 ± 0.06	10.06 ± 0.05	12.46 ± 0.06
Tb	8.78 ± 0.04	11.16 ± 0.04	10.14 ± 0.05	12.59 ± 0.06
Dy	8.46 ± 0.05	10.81 ± 0.05	10.02 ± 0.05	12.45 ± 0.06
Ho	8.15 ± 0.04	10.49 ± 0.04	9.91 ± 0.05	12.20 ± 0.06
Er	7.88 ± 0.05	10.31 ± 0.05	9.73 ± 0.05	12.06 ± 0.06
Tm	7.65 ± 0.04	10.24 ± 0.04	9.64 ± 0.05	11.91 ± 0.06
Yb	7.58 ± 0.05	10.09 ± 0.05	9.51 ± 0.05	11.72 ± 0.06
Lu	7.47 ± 0.04	9.66 ± 0.04	9.31 ± 0.04	11.48 ± 0.06

руемых комплексов РЗЭ(III) может говорить о большей дентатности фосфорилированных триазинов по сравнению с ТОФО.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов межфазное распределение ионов РЗЭ(III) в процессе их экстракции растворами смесей НР и фосфорилсодержащих триазинов может быть описано уравнениями:



где символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно; K_1^{Ln} и K_2^{Ln} – константы экстракции. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от равновесных концентраций компонентов в органической и водной фазах может быть выражена как

$$D_{\text{Ln}} = \left(K_1^{\text{Ln}} [\text{L}]_{(\text{о})} + K_2^{\text{Ln}} [\text{L}]_{(\text{о})}^2 \right) [\text{НР}]_{(\text{о})}^3 [\text{H}^{+}]_{(\text{в})}^{-3}. \quad (3)$$

В табл. 3 приведены рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнению (3) константы экстракции РЗЭ(III) смесями НР и фосфорилсодержащего триазина **2** в дихлорэтано. Там же для сравнения приведены константы экстракции РЗЭ(III) смесями НР и диоксида $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ **7** [19]. Можно видеть, что значения K_{Ln} при экстракции смесями НР и диоксида **7** выше, чем в системе НР–2, что указывает на более высокую экстракционную способность диоксида **7**. Однако в системе с фосфорилсодержащим триазином **2** селективность экстракции

РЗЭ(III) значительно выше. Величина $\beta_{\text{La/Lu}}$ при экстракции смесью **2** и НР в дихлорэтано превышает 200, тогда как в системе с **7** она не превышает 8 [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракция ионов РЗЭ(III) пикролоновой кислотой существенно возрастает в присутствии фосфорилзамещенных триазинов за счет синергетического эффекта, обусловленного образованием гидрофобных смешанолигандных комплексов РЗЭ(III) LnP_3L и LnP_3L_2 . По эффективности и селективности экстракции РЗЭ(III) фосфорилсодержащие триазины значительно превосходят КМФО и ТОФО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-03-2023-642) с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neves H.P., Ferreira G.M.D., Ferreira G.M.D. et al.* // Sep. Pur. Technol. 2022. V. 282. 120064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>
2. *Zhou B.L., Li Z.X., Chen C.C.* // Minerals. 2017. V. 7. P. 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>
3. *Moalla R., Gargouri M., Khmiri F. et al.* // Environ. Eng. Res. 2018. V. 23. P. 36. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.055>
4. *Liu T., Chen J.* // Sep. Pur. Technol. 2021. V. 276. 119263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119263>
5. *Li D.* // J. Rare Earths. 2019. V. 37. P. 468. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.07.016>
6. *Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y. et al.* // Sep. Pur. Technol. 2021. V. 256. 117857. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857>
7. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
8. *Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 513.
9. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 2554. <https://doi.org/10.1039/C8DT04729D>
10. *Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.009>
11. *Smirnova E.V., Artyushin O.I., Vologzhanina A.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 664. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.032>
12. *Чмутова М.К., Матросов Е.И., Иванова Л.А. и др.* // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 70.
13. *Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3442. <https://doi.org/10.1021/ie000356j>
14. *Atanassova M., Kurteva V.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 11303. <https://doi.org/10.1039/C5RA22306G>
15. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977. 140 с.
16. *Ali A.* // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. P. 925.
17. *Habib-ur-Rehman, Ali A., Waquar F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 303. P. 139. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3440-3>
18. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 156.
19. *Turanov A.N., Karandashev V.K.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. P. 104. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1288044>
20. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харламов А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 1652.
21. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 8. С. 1289.
22. *Hewertson W., Shaw R.A., Smith B.C.* // J. Chem. Soc. 1963. P. 1670.
23. *Osman M.M., Abou Ali S.A., Ali G.A.* // Pak. J. Sci. Ind. Res. 1984. V. 276. P. 85.
24. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. № 5–6. P. 1257. <https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
25. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.57

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИАМИНА, МОРФОЛОГИЯ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА

© 2023 г. В. А. Прытков^a (ORCID: 0000-0001-9275-8684), А. А. Ханнанов^a (ORCID: 0000-0001-5119-8449), В. Г. Евтюгин^a (ORCID: 0000-0002-3859-6124), А. Р. Гатаулина^a (ORCID: 0000-0002-9649-5022), М. П. Кутырева^{a, *} (ORCID: 0000-0001-6674-8685)

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: mkutyreva@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 07.01.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Разработана методика одностадийного синтеза металлополимерного наноконкомпозита на основе наночастиц серебра и сверхразветвленного полиэфира второй псевдогенерации, функционализированного по периферии 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом. В условиях синтеза в среде H₂O или ДМСО сверхразветвленный полиэфир, декорированный этилендиаминовыми фрагментами, может выступать в роли и восстановителя, и стабилизатора наноразмерного состояния серебра. Синтезированный композитный наноматериал представляет собой агрегаты сверхразветвленного полиэфирополиамина, допированные нанокластерами и наночастицами Ag(0) сфероидной симметрии с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. Гидродинамический диаметр агрегатов и диаметр частиц увеличиваются с ростом мольного соотношения $n_{\text{Ag}^+}/\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и составляют 34–90 и 7–14 нм соответственно.

Ключевые слова: наночастицы серебра, сверхразветвленные полимеры, композитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X22601857, **EDN:** SMKOPD

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы серебра, обладающие высокой поверхностной энергией, электропроводностью, спектральной активностью, широким спектром действия на все виды микроорганизмов независимо от природы, являются перспективными объектами для создания биосовместимых композитных материалов, смарт-материалов для медицины, фармакологии [1–7]. Преимущество использования наночастиц металлов в дизайне биоактивных композитов состоит в том, что, в отличие от антибиотиков, они не вызывают резистентность, эффективно разрушают устойчивые пленки патогенов на различных поверхностях и способны реализовывать два механизма взаимодействия с биологическими объектами с формированием локальных и глобальных повреждений клеточных структур [8–10].

Функциональные свойства наночастиц серебра определяются их морфологией, составом, свойствами поверхности и локального окруже-

ния [1, 2, 5, 11, 12]. Показано, что диаметр сферических наночастиц серебра определяет специфичность биологической активности [2, 10], а с уменьшением размера наночастиц наблюдается увеличение антибактериальной, антимикотической и противовирусной активности [10]. Не менее значимым свойством является форма наночастиц серебра. Так, наибольшим спектром биоцидной активности обладают сферические наночастицы [10]. Обе эти характеристики определяются способом получения и природой стабилизатора [1, 2, 5, 11–13]. Важен также выбор соединений, используемых для синтеза композитных наночастиц серебра, который впоследствии влияет на токсичность наноматериала [14–18].

К настоящему времени известно достаточное количество подходов к синтезу наночастиц серебра [2, 13, 19–22]. Одним из наиболее широко применяемых подходов является химический синтез наночастиц серебра в виде гидро- или органонозоль путем восстановления прекурсоров — солей металлов электронодонорными восстано-

вителями (такими как тетрагидроборат натрия, гидразин, амины и т.д.) при умеренных температурах [13, 19]. При этом в реакционную систему дополнительно вводят стабилизаторы: ПАВ, цитраты, дендримеры и полимеры различных классов [2, 5, 13, 20]. Таким образом, синтез наночастиц металлов, как правило, осуществляется в многокомпонентных реакционных системах, что приводит к нежелательной хемосорбции на поверхности наночастиц реагентов и/или продуктов реакции. Следствием этого является флуктуация агрегационных свойств, полидисперсность наночастиц и неустойчивость их целевых функциональных характеристик. Использование такого подхода, как синтез наночастиц металлов в двухкомпонентной системе, когда восстановитель и стабилизатор нанофазы является одним и тем же веществом [13, 20], позволяет повысить чистоту наноматериала, контролировать его агрегационные свойства и снизить токсичность.

Сверхразветвленные полиэфиры и их производные являются перспективными нетоксичными биodeградируемыми макромолекулярными платформами для создания гибридных материалов медицинского и фармацевтического назначения [23–25]. Архитектура макромолекулы обеспечивает ее стабилизационные свойства при формировании наночастиц благородных металлов [26, 27], а большое число периферийных функциональных групп, доступных для модификации, позволяет настроить функциональную активность полимера, в том числе придать макромолекуле восстановительную активность. В предыдущих работах нами было показано, что сверхразветвленный полиэфиropолиол в мягких условиях при комнатной температуре не проявляет восстановительную активность по отношению к ионам переходных 3d-металлов и формирование нанофазы полимеркомпозитного материала происходит только при использовании активного восстановителя [28–30]. При этом известно, что алифатические амины могут являться успешными восстановителями для формирования наночастиц благородных металлов [13, 19]. В предыдущих работах нами была представлена методика синтеза сверхразветвленного полиэфира (СРП), содержащего в терминальном положении 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатные группы, и продемонстрированы возможности аминифункционализированной платформы полиэфира для предорганизации и стабилизации ионов меди(II) [31]. Синтезированные медьсодержащие аминосРП позиционированы как перспективные соединения с антираковой активностью. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные об использовании сверхразветвленных полимеров или их функциональных производных в роли восстановителей при синтезе композитных наноматериалов, допированных наночастицами металлов. Можно

предположить, что результатом взаимодействия аминифункционализированного полиэфиropолиола с ионами Ag(I) может стать их восстановление с последующим формированием нанокластеров и/или наночастиц серебра в составе супрамолекулярного агрегата на основе СРП.

Таким образом, цель настоящей работы — оценка процессов формирования нанокластеров и наночастиц серебра в среде сверхразветвленного аминифункционализированного полиэфиropолиола, а также дизайн и оценка свойств композитного материала на основе сверхразветвленного полиэфиropолиамина, допированного нанокластерами и наночастицами серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и используемые реагенты. Для синтеза нанокомпозитного материала использовали AgNO₃ (99%, Alfa Aesar). В качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц серебра применяли сверхразветвленный полиэфир второй псевдогенерации — **НВРЕ** (hyperbranched polyester, ядро — пентаэритрит, мономер — 2,2-дигидроксиметилпропановая кислота), функционализированный 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом, — полиэфиropолиамин **НВРЕ-РА** (hyperbranched polyester polyamine, аминное число 413 ± 8 мг/г HCl, процентное содержание аминогрупп 21.24 мас. %, $C_{NHEtNH_2} = 5.7$ ммоль/г) [31]. Растворителями для синтеза и выделения наночастиц служили ДМСО и деионизированная вода (сопротивление 16.8 МОм · см). ДМСО предварительно обезвоживали и очищали согласно стандартным методикам [32].

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 750 (Perkin Elmer) в интервале 200–1000 нм при $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ с использованием термостатирующей системы, включающей термостатируемый держатель кювет, проточный термостат Julabo MB-5A и термостат Пельте РТР-1. Для измерения использовали полипропиленовые кюветы толщиной 1 см. Точность измерения оптической плотности (A) составляла $\pm 1\%$.

ИК-спектры диффузного отражения исследуемых соединений регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (Perkin Elmer) с применением приставки диффузного отражения Diffuse ATR в режиме автофокуса без извлечения образца в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} с частотой 1 спектр/мин.

Концентрацию (C , частиц/мл) и гидродинамический диаметр (d_h , нм) наночастиц в растворе определяли методом анализа траекторий наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA) на приборе NanoSight LM-10 (Malvern Instruments). В качестве детектора применяли CMOS камеру

C11440-50B с датчиком захвата изображения FL-280 Hamamatsu Photonics (Япония). Измерения проводили в специальной кювете для водных растворов, снабженной лазером с длиной волны 405 нм (версия CD, S/N 2990491), уплотнительное кольцо выполнено из материала Kalrez. Температуру в камере определяли с помощью контактного термометра OMEGA HH804 (Engineering, Inc) для всех измерений.

Морфология поверхности синтезированных наночастиц была оценена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании Междисциплинарного центра “Аналитическая микроскопия” Казанского федерального университета. Изображения ПЭМ регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens при ускоряющем напряжении 100 кВ, а размер и форму гибридных наночастиц оценивали с помощью AxioVision rel.48.

Синтез металлополимерного композита, допированного нанокластерами и наночастицами серебра (AgNPs). Синтез зольей композитного материала проводили методом химического восстановления при варьировании мольного соотношения $\text{Ag}^+ / (\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ -фрагменты НВРЕ-РА в среде ДМСО для образцов AgNPs-1–AgNPs-3 и в водной среде для образца AgNPs-4. Навеску полиэфирополиамиона растворяли в соответствующем растворителе при комнатной температуре и в полученный раствор вносили навеску нитрата серебра. Соотношение $n_{\text{Ag}^+} / n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$ составило 1 : 4 для образцов AgNPs-1 и AgNPs-4, 1 : 2 для образца AgNPs-2 и 1 : 1 для образца AgNPs-3. Реакционную смесь выдерживали при магнитном перемешивании в течение 30 мин. По мере формирования зольей образцов цвет растворов менялся от желтого до темно-коричневого. По окончании перемешивания коллоиды хранили в закрытых стеклянных сосудах в темном месте, перед проведением исследований растворы выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин для разрушения агрегатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для целей медицины и фармакологии перспективным направлением является разработка методик синтеза наночастиц металлов, проявляющих биологическую активность или способных выступать носителем молекул лекарственных препаратов, без участия активного восстановителя [2, 5, 7, 11–13, 15, 16, 19, 20]. Природа компонентов синтеза и их количество определяют морфологию нанофазы и функциональные свойства металлополимерного композита. Переход к системам, в которых макромолекулярный стабилизатор выполняет функции и восстановителя иона

металла-предшественника, является подходом к снижению токсичности материала.

Для создания нанокомпозита, содержащего наночастицы серебра, нами были выбраны сверхразветвленные полиэфирополиолы, сочетающие в себе широкие возможности для стабилизации, а также биodeградируемость и низкую цитотоксичность [23]. В работе [31] представлена методика синтеза сверхразветвленного полимера, содержащего периферические этилендиаминовые фрагменты. Полученный полиэфирополиамин может являться восстановителем ионов металлов, а наличие разветвленной структуры и агрегационной активности полимера позволяет реализовывать матричную стабилизацию наночастиц серебра [33].

Синтез наночастиц серебра выполняли методом химического восстановления соли-предшественника AgNO_3 в среде ДМСО для AgNPs-1–AgNPs-3 и в среде H_2O для AgNPs-4. В качестве стабилизатора и восстановителя использовали сверхразветвленный полиэфир второй псевдогенерации НВРЕ, содержащий в терминальных положениях группы 3-[(2-аминоэтил)амино]пропionата, – полиэфирополиамин НВРЕ-РА (рис. 1) [32]. Синтез наночастиц серебра проводили восстановлением смеси, содержащей соль AgNO_3 и полиэфирополиамин, при варьировании $n_{\text{Ag}^+} / n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$ (рис. 2).

При восстановлении ионов Ag^+ в ходе синтеза наблюдали изменение окраски коллоидного раствора от светло-желтого для раствора полиэфирополиамиона до желтого для AgNPs-1, светло-коричневого для AgNPs-2 и темно-коричневого для AgNPs-3, что может свидетельствовать об изменении диаметра частиц нанофазы [5, 21, 34].

Для подтверждения образования наночастиц серебра и изучения процессов созревания в ДМСО и H_2O были использованы данные электронной спектроскопии поглощения. Нормализованные электронные спектры поглощения, характеризующие изменения оптической плотности интермедиатов и наночастиц в системе в течение 2.5 мес. для образцов AgNPs-1–AgNPs-3, синтезированных в ДМСО, и образца AgNPs-4, синтезированного в H_2O , представлены на рис. 3. Интенсивные полосы в диапазоне длин волн от 290 до 370 нм можно отнести к низкоразмерным кластерным интермедиатам наночастиц **I**, **II** в соответствии с рис. 3 [21, 35]. Широкие полосы поглощения при длинах волн в диапазоне от 390 до 450 нм соответствуют положению полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металлического серебра [11, 34].

При увеличении $n_{\text{Ag}^+} / n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$ в синтезе наблюдается bathochromный сдвиг полосы плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра и,

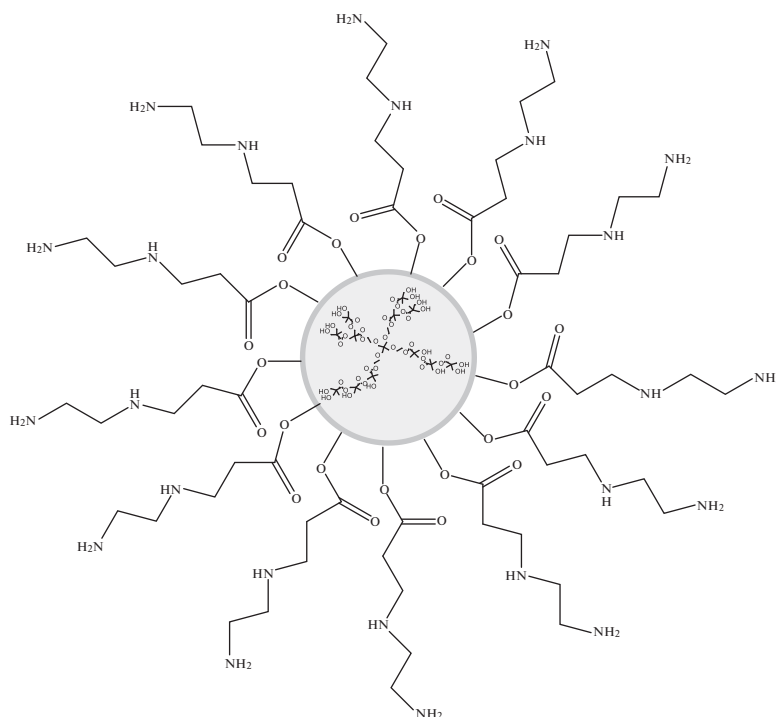


Рис. 1. Сверхразветвленный полиэфир, функционализированный 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом, — полиэфи-рополиамин НВРЕ-РА [32].

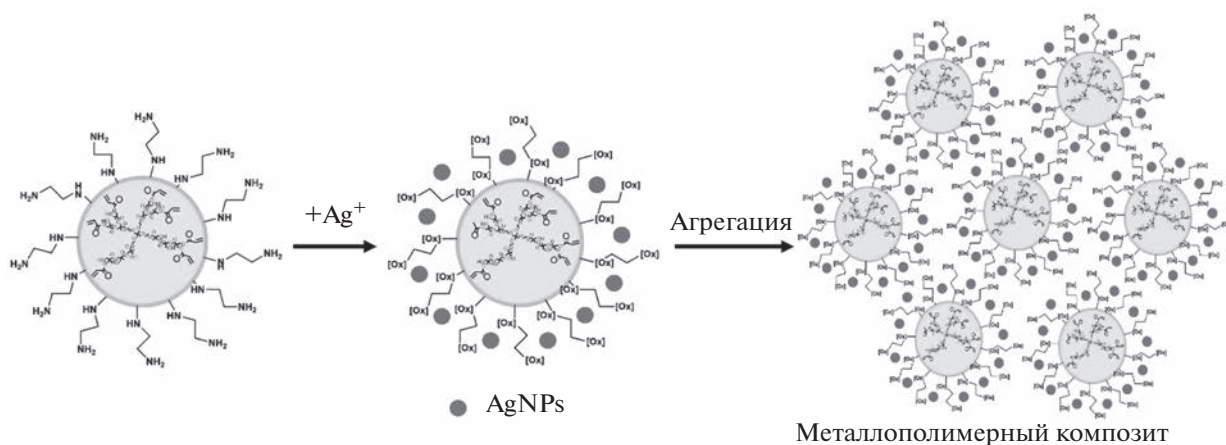


Рис. 2. Схема допирования НВРЕ-РА нанокластерами или наночастицами серебра.

по всей видимости, смена механизма созревания наночастиц с дигестивного [36] на прямой Оствальдовский [37]. На это указывают уменьшение оптической плотности при длинах волн интермедиатов для образцов AgNPs-2 и AgNPs-3 и рост интенсивности ППР с течением времени. В то же время при высоком содержании полимера стабилизатора для образца AgNPs-1 с течением времени интенсивность ППР снижается с одновременным увеличением интенсивности полосы поглощения низкоразмерных кластерных интер-

медиатов. При смене среды синтеза с ДМСО на H_2O в образце AgNPs-4 наблюдается картина, аналогичная таковой для образца AgNPs-1. Однако при длительном хранении происходит частичное растворение наночастиц серебра с миграцией атомов и увеличением концентрации низкоразмерных интермедиатов. Предположительно, это связано с дополнительным участием ДМСО в электростатической стабилизации.

Процессы окисления сверхразветвленного полиэфи-рополиамина изучены по данным ИК-

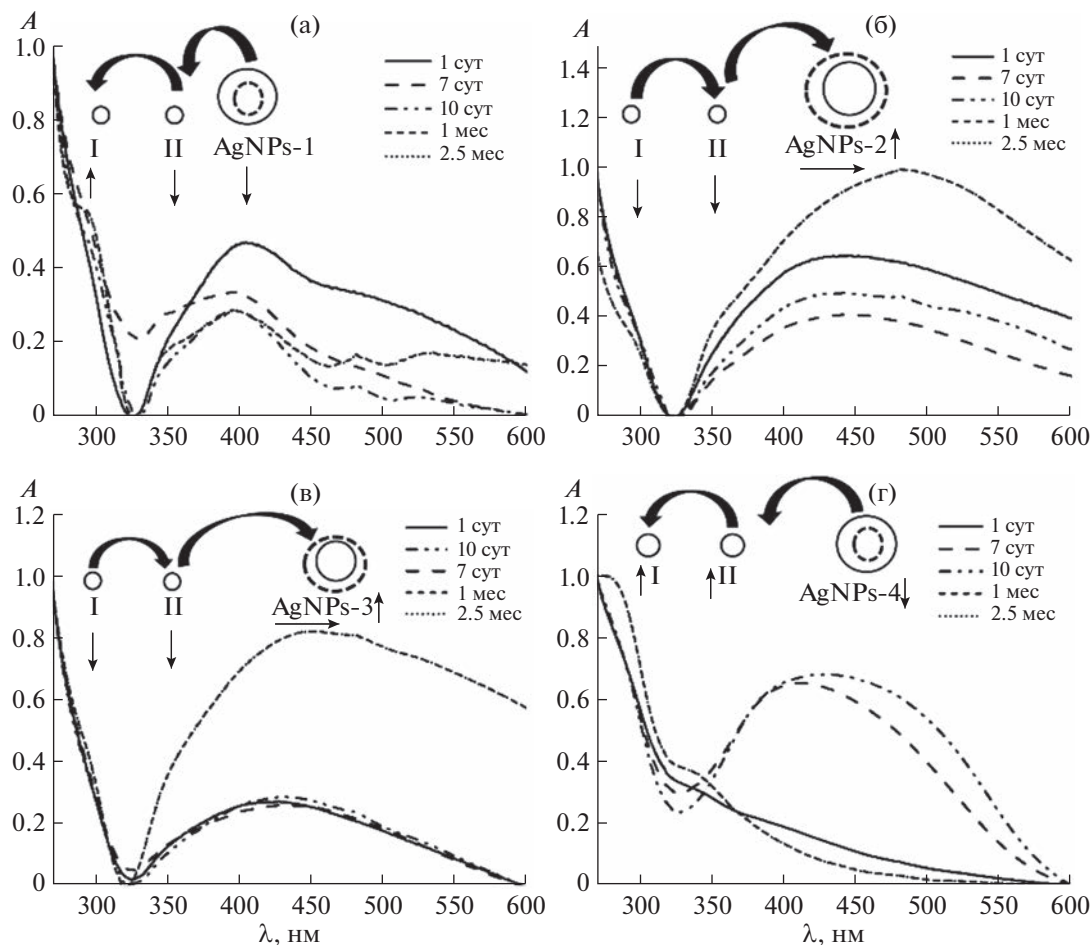


Рис. 3. Эволюция электронных спектров поглощения в системе полиэфиropолиамин– Ag^+ для образцов AgNPs-1 (а), AgNPs-2 (б), AgNPs-3 (в), AgNPs-4 (г).

спектроскопии диффузного отражения. Сверхразветвленный 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионат выступает и в роли восстановителя, и в роли стабилизатора наночастиц серебра. В рамках работы сделана попытка изучения процесса окисления полиамина методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения. Согласно литературным данным, в процессе восстановления ионов металла с образованием наночастиц могут участвовать первичные и вторичные аминогруппы этилендиаминовых фрагментов [13, 19].

Окисление аминов протекает сравнительно легко ввиду их основной природы. В отличие от третичных аминов, которые наиболее легко окисляются и образуют N-окиси (рис. 4а), являющиеся биполярными ионами, вторичные амины образуют N,N-диалкилгидроксиламины в результате миграции протона (рис. 4б, 4в). Механизм окисления первичных аминов более сложный, так как производное гидроксиламина, образующееся на первых стадиях, может окисляться до нитрозосоединений. Если при α -углеродном атоме находится

атом водорода, образующееся нитрозосоединение изомеризуется в оксим (рис. 4г) [38].

В ИК-спектре диффузного отражения в области $1800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рис. 5) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ и сложноэфирного фрагмента COC при 1731 и 1141 см^{-1} соответственно. Также наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний аминогрупп этилендиаминовых фрагментов при 1676 , 982 см^{-1} (NH_2) и 1585 , 1070 см^{-1} (NH). Ввиду неполного замещения гидроксильных фрагментов в процессе синтеза полиэфиropолиамина [31] в спектре присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний OH -групп при 1328 и 914 см^{-1} .

Закономерности изменения интенсивности поглощения аминных фрагментов при 1676 (рис. 6а) и 1585 см^{-1} (рис. 6б), гидроксильных фрагментов при 1328 см^{-1} (рис. 6в), а также появление и увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{N}-\text{O}$ при

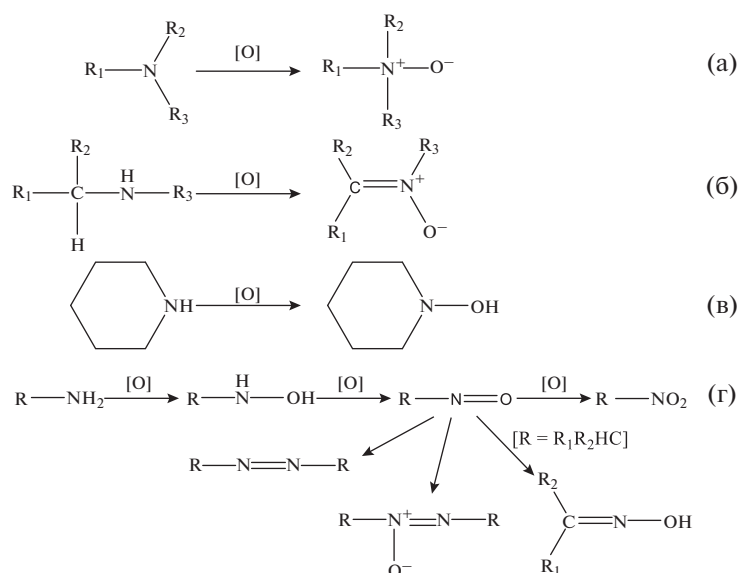


Рис. 4. Теоретическая схема окисления третичных (а), вторичных (б) и первичных (в, г) аминов.

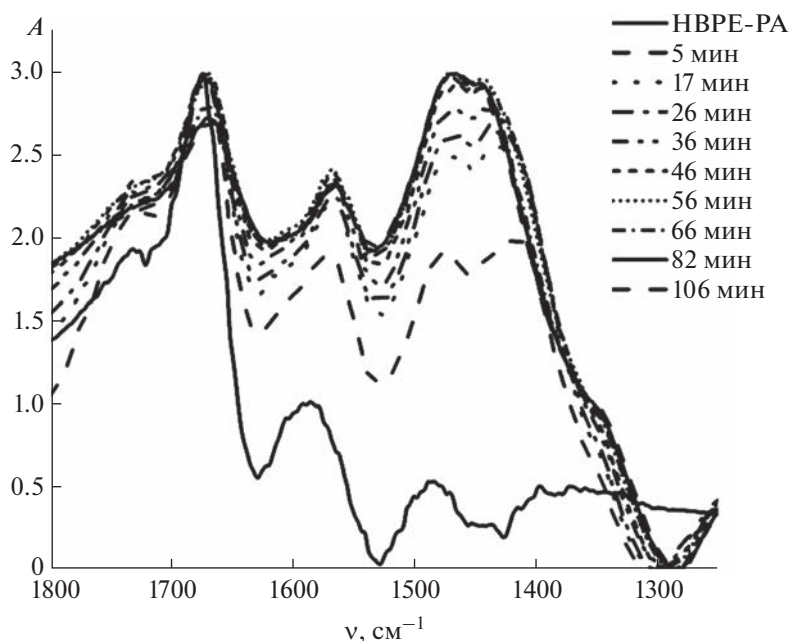


Рис. 5. ИК-спектр диффузного отражения сверхразветвленного полиэфиروполиамина НВРЕ-РА.

930 cm^{-1} (рис. 6г) позволяют предположить, что окисление терминальных фрагментов полиамина идет до гидроксиламина. Детальное изучение процессов окисления требует дальнейшего изучения.

Агрегационные характеристики дисперсий AgNPs изучены удобным и наглядным методом анализа траекторий наночастиц (NTA). Этим методом нами были оценены гидродинамический диаметр частиц и концентрация частиц в системе в ДМСО для образцов AgNPs-1–AgNPs-3 и в H_2O

для образца AgNPs-4 (рис. 7а). Помимо этого, были получены зависимости среднего гидродинамического диаметра частиц и их концентрации в системе от времени для образца AgNPs-4 (рис. 7б).

Для образцов наночастиц, синтезированных в ДМСО, наблюдается увеличение среднего значения гидродинамического диаметра d_h^{mean} и d_h основной фракции (d_h^{mode}) с ростом концентрации соли-предшественника в синтезе (табл. 1).

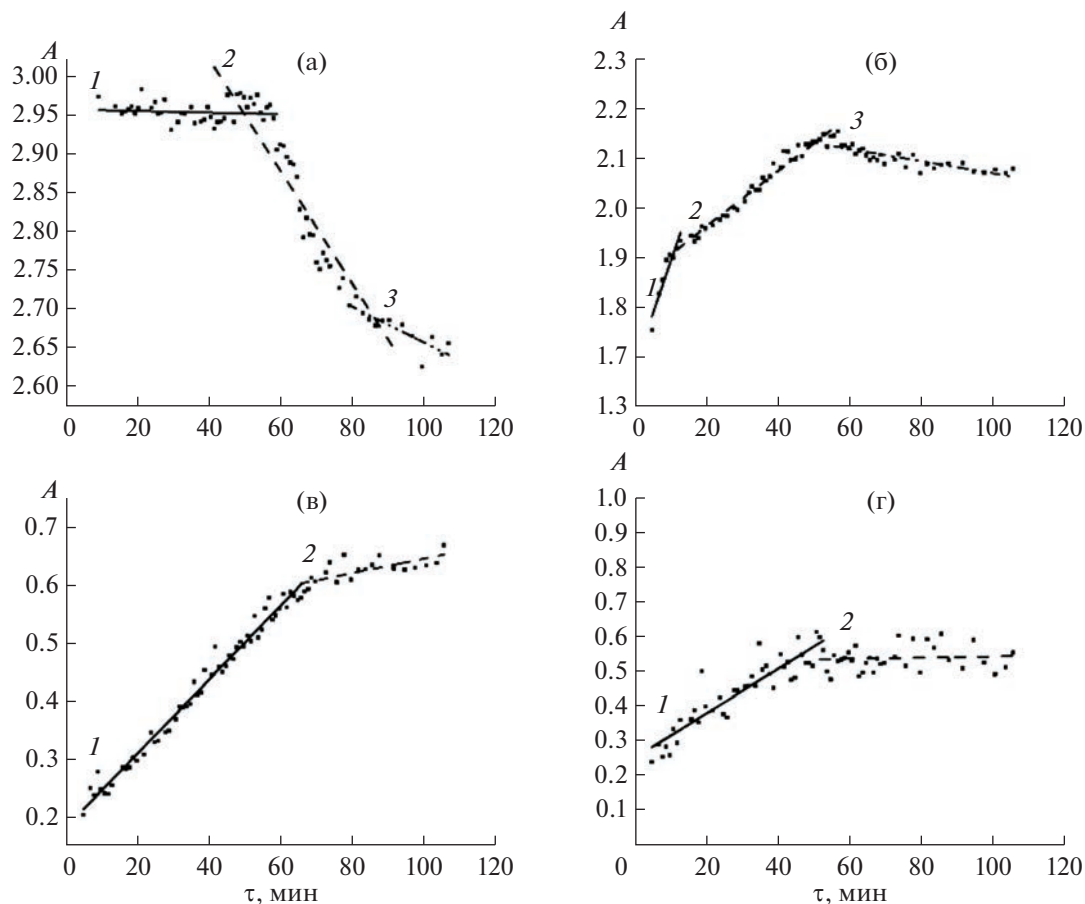


Рис. 6. Зависимости изменения ИК-спектров диффузного отражения системы AgNO_3 –полиε-капролактон–полиε-капролактам НВРЕ-РА при значениях волновых чисел деформационных колебаний групп $-\text{NH}_2$ (а) ($\chi_1^2 = 1.68\text{E-}4$, $\chi_2^2 = 1.3\text{E-}3$, $\chi_3^2 = 2.37\text{E-}4$), $-\text{NH}-$ (б) ($\chi_1^2 = 4.2\text{E-}4$, $\chi_2^2 = 1.4\text{E-}4$, $\chi_3^2 = 1.5\text{E-}4$), $-\text{OH}-$ (в) ($\chi_1^2 = 2.44\text{E-}4$, $\chi_2^2 = 2.61\text{E-}4$) и валентных колебаний $\text{N}-\text{O}$ (г) ($\chi_1^2 = 1.7\text{E-}3$, $\chi_2^2 = 1.4\text{E-}3$).

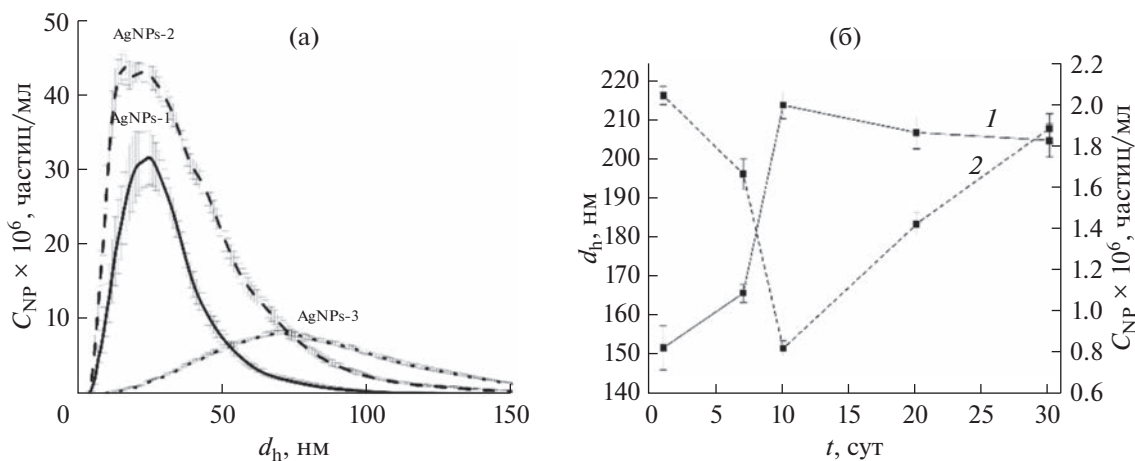


Рис. 7. Агрегационные характеристики образцов AgNPs-1–AgNPs-3 в ДМСО, образца AgNPs-4 в H_2O (а); зависимость изменения среднего значения гидродинамического диаметра (1) и концентрации (2) частиц AgNPs-4 в водном растворе от времени (б) по данным НТА.

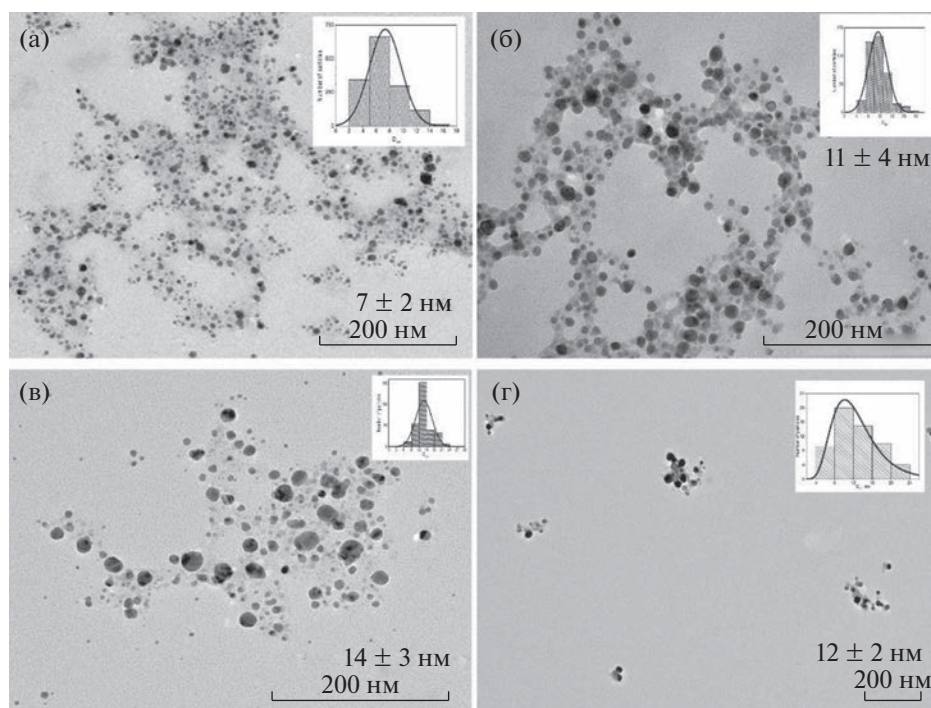
Таблица 1. Положение полосы плазмонного резонанса, размер и концентрация частиц AgNPs по данным методов НТА и ПЭМ

Образец	Среда/ стабилизатор	$n_{\text{Ag}^+} : n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$	$\lambda_{\text{ППР}}$, нм	$d_{\text{h(NTA)}}^{\text{mean}}$, нм	$d_{\text{h(NTA)}}^{\text{mode}}$, нм	$C_{\text{NP(NTA)}} \times 10^6$, частиц/мл	$d_{\text{(ПЭМ)}}$, нм
AgNPs-1	DMSO/НВРЕ-РА	1 : 4	400	34 ± 1	23 ± 1	23	7 ± 2
AgNPs-2	DMSO/НВРЕ-РА	1 : 2	483	41 ± 1	19 ± 2	30	11 ± 4
AgNPs-3	DMSO/НВРЕ-РА	1 : 1	450	90 ± 1	69 ± 2	6.8	14 ± 3
AgNPs-4	H ₂ O/НВРЕ-РА	1 : 4	430	205 ± 4	163 ± 12	1.9	12 ± 2

Также от образца AgNPs-1 к образцу AgNPs-2 наблюдается рост концентрации агрегатов металлополимерного композита в растворе ДМСО, что может быть связано с ростом числа наночастиц металла, стабилизированных полиэфирополиамином. Переход к образцу AgNPs-3 сопровождается значительным снижением концентрации частиц, что связано с увеличением d_{h} их агрегатов. Смена среды синтеза с ДМСО на H₂O для наночастиц AgNPs-4 приводит к увеличению среднего гидродинамического диаметра частиц в системе от 34 до 205 нм (табл. 1). Вероятно, данный эффект связан с отсутствием дополнительной электростатической стабилизации молекулами ДМСО. Для образца AgNPs-4 можно сопоставить данные эволюции электронных спектров поглощения и данные НТА (рис 7б). Так, до 10-го дня наблюдается увеличение интенсивности и батохромный сдвиг ППР наночастиц серебра, что соответствует росту

среднего гидродинамического диаметра агрегатов металлополимерного композита. Далее средний диаметр частиц при этом изменяется незначительно.

Морфология синтезированного нанокompозита была оценена методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 8). Установлено, что для всех образцов нанокompозита характерно наличие сферических структур. Металлическая фаза стабилизируется в составе матрицы полиэфирополиамина. Данные электронной дифракции аналогичны для всех образцов AgNPs и подтверждают образование металлической фазы серебра с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой (рис. 9). Увеличение концентрации соли предшественника в синтезе, а также смена среды синтеза с ДМСО на H₂O приводят к росту диаметра наночастиц серебра аналогично данным НТА. Морфология синтезированных наночастиц позволяет


Рис. 8. Данные ПЭМ образцов AgNPs-1–AgNPs-4 (а–г), диаграммы распределения частиц.

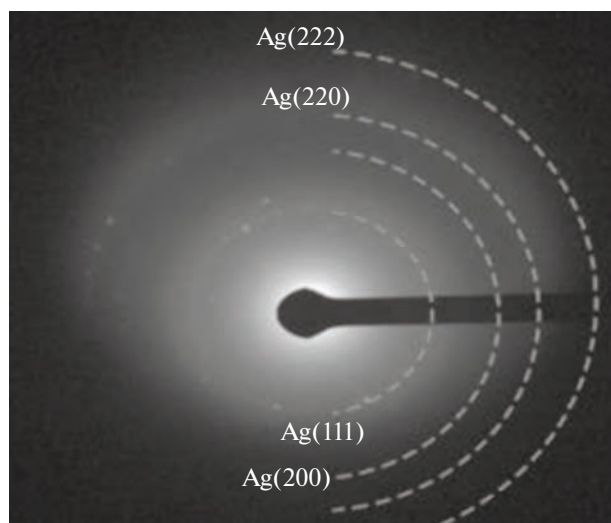


Рис. 9. Электронная дифрактограмма AgNPs-1.

позиционировать их для дальнейшего биомедицинского применения. Работы будут связаны с оптимизацией состава полимер-металлического композитного материала для обеспечения его монодисперсности в растворе.

Таким образом, показана возможность использования сверхразветвленного полиэфира, содержащего в терминальном положении 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатные группы, в роли восстановителя и стабилизатора при синтезе наночастиц серебра методом химического восстановления в растворах ДМСО и H_2O и разработана методика одностадийного синтеза Ag-содержащего нанокompозита. Установлено, что созревание наночастиц серебра в матрице сверхразветвленного полиэфира, функционализированного 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом, характеризуется наличием двух типов низкоразмерных кластерных интермедиатов и фазой наночастиц. Увеличение начальной концентрации ионов серебра в синтезе приводит к смене механизма созревания наночастиц с дигестивного на прямой Оствальдовский. Синтезированный композитный наноматериал представляет собой агрегаты сверхразветвленного полиэфирополиамины, допированные нанокластерами и наночастицами Ag(0) сфероидной симметрии с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. Увеличение начальной концентрации ионов серебра в синтезе и замена растворителя ДМСО на H_2O приводят к увеличению диаметра наночастиц серебра.

Разработанный подход позволит синтезировать широкий круг композитных наноматериалов на основе сверхразветвленных аминокфункционализированных полиэфиров с потенциальной биоцидной активностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терентьева Е.А., Аняри В.В., Кочук С.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 978. <https://doi.org/10.1134/S1061934817110107>
2. Vishwanath R., Negi B. // Curr. Res. Green Sustain. Chem. 2021. V. 4. P. 100205. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100205>
3. Prasher P., Sharma M., Mudila H. et al. // Colloid Interface Sci. Commun. 2020. V. 35. P. 100244. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100244>
4. Skóra B., Krajewska U., Nowak A. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 13451. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92812-w>
5. Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 284. P. 102246. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102246>
6. Gomes H.I.O., Martins C.S.M., Prior J.A.V. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 964. <https://doi.org/10.3390/nano11040964>
7. Dawadi S., Katuwal S., Gupta A. et al. // J. Nanomater. 2021. V. 2021. P. 6687290. <https://doi.org/10.1155/2021/6687290>
8. Meleshko A.A., Afinogenova A.G., Afinogenov G.E. et al. // Russ. J. Infect. Immun. 2020. V. 10. № 4. P. 639. <https://doi.org/10.15789/2220-7619-AIA-1512>
9. Yin I.X., Zhang J., Zhao I.S. et al. // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 2555. <https://doi.org/10.2147/IJN.S246764>
10. Кричевский Г.Е. // НБИКС-Наука. Технологии. 2020. Т. 12. № 4. С. 32.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
12. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
13. Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 7. P. 605. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n07ABEH004201>
14. Gul A.R., Shaheen F., Rafique R. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 407. P. 127202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127202>
15. Jalab J., Abdelwahed W., Kitaz A. et al. // Heliyon. 2021. V. 7. № 9. P. e08033. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08033>
16. Mani M., Pavithra S., Mohanraj K. et al. // Environ. Res. 2021. V. 199. P. 111274. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111274>

17. *Anees Ahmad S., Sachi Das S., Khatoon A. et al.* // Mater. Sci. Energy Technol. 2020. V. 3. P. 756.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.002>
18. *Xu L., Wang Y.Y., Huang J. et al.* // Theranostics. 2020. V. 10. № 20. P. 8996.
<https://doi.org/10.7150/thno.45413>
19. *Mourdikoudis S.* // The Royal Society of Chemistry. 2021. P. 482.
<https://doi.org/10.1039/9781839163623>
20. *Malassis L., Dreyfus R., Murphy R.J. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 39. P. 33092.
<https://doi.org/10.1039/c6ra00194g>
21. *Ершов Б.Г.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20.
22. *Hileuskaya K.S., Mashkin M.E., Kraskouski A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1128.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080067>
23. *Кутырева М.П., Улахович Н.А., Кутырев Г.А. и др.* Биологически активные гиперразветвленные полимеры и их металлокомплексы. М.: Прометей, 2014. 172 с.
24. *Suraj Belgaonkar M., Kandasubramanian B.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 147. P. 110301.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110301>
25. *Saadati A., Hasanzadeh M., Seidi F.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2021. V. 142. P. 116308.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116308>
26. *Esumi K., Torigoe K.* // Adsorpt. Nanostructure. 2001. V. 117. P. 80.
https://doi.org/10.1007/3-540-45405-5_15
27. *Esumi K., Suzuki A., Yamahira A. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 2604.
<https://doi.org/10.1021/la991291w>
28. *Medvedeva O.I., Kambulova S.S., Ulakhovich N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 9. P. 1985.
<https://doi.org/10.1134/S1070363217090146>
29. *Khannanov A.A., Rossova A.A., Ignatyeva K.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 547. P. 168808.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168808>
30. *Evtugyn G., Porfireva A., Stepanova V. et al.* // Sensors. 2013. V. 13. № 12. P. 16129.
<https://doi.org/10.3390/s131216129>
31. *Gataulina A.R., Prytkov V.A., Ulakhovich N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 425.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220030159>
32. *Беккер Г.* Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1. 454 с.
33. *Balogh L., Valluzzi R., Laverdure K.S. et al.* // J. Nanopar. Res. 1999. V. 1. P. 353.
<https://doi.org/10.1023/A:1010060404024>
34. *Amirjani A., Firouzi F., Haghshenas D.F.* // Plasmonics. 2020. V. 15. № 4. P. 1077.
<https://doi.org/10.1007/s11468-020-01121-x>
35. *Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A. et al.* // Polymer Sci., Ser. B. 2015. V. 57. № 6. P. 608.
<https://doi.org/10.1134/S1560090417050062>
36. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1439.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070146>
37. *Garcia P.R.A.F., Prymak O., Grasmik V.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 1. P. 225.
<https://doi.org/10.1039/c9na00569b>
38. *Murahashi S.I., Imada Y.* // ChemInform. 2008. V. 36. № 45. P. 497.
<https://doi.org/10.1002/9783527619405.ch50>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.79.025.3

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МАРКИ 08X18N10 С ПОМОЩЬЮ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СРЕДЫ

© 2023 г. П. Е. Тюлягин^a, *, Е. С. Мишина^a, А. С. Полякова^a, Н. М. Мурашова^a, А. Г. Мурадова^a

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

*e-mail: tyulagin@vivaldi.net

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Химическая полировка металлов с помощью наноструктурированных сред — обратных микроэмульсий — интересна с точки зрения усовершенствования методики полировки металлов концентрированными кислотами, поскольку в ней достигается существенное уменьшение концентрации травящего реагента (кислоты). Показана возможность применения обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия—бутанол-1—керосин—водный раствор соляной кислоты для химической полировки нержавеющей стали марки 08X18N10, в рамках которой определены области существования микроэмульсии в рассматриваемой системе и подобраны условия проведения химической полировки нержавеющей стали микроэмульсией додецилсульфата натрия. Выбраны условия очистки поверхности образца нержавеющей стали после химической полировки, при которых происходит наиболее полное удаление компонентов микроэмульсии с поверхности стали, но при этом не происходит изменения микрорельефа поверхности.

Ключевые слова: химическое полирование, микроэмульсия, микрорельеф, сталь 08X18N10

DOI: 10.31857/S0044457X23600032, **EDN:** SOHEFZ

ВВЕДЕНИЕ

Производство изделий из металлов часто сопряжено с образованием на поверхности изделия множества неровностей, совокупность которых формирует микро- и нанорельеф поверхности [1, 2]. В некоторых случаях, например при изготовлении материалов из титана и его сплавов для костных имплантатов, шероховатость поверхности создается искусственно с целью имитации на поверхности металла естественной наноструктуры кости [3, 4]. Однако чаще всего высокие требования качества, предъявляемые к изделиям машиностроения, повышают важность технологических процессов, направленных на уменьшение высоты неровностей микрорельефа этих изделий. Подобные процессы модификации микрорельефа, называемые полировкой, применяются в качестве финишной обработки для широкого класса металлических изделий бытового и технического назначения [5, 6]. Эффективность таких процессов оценивается, главным образом, по двум характеристикам микрорельефа, а именно: по средней шероховатости и наибольшей высоте неровностей.

На данный момент в промышленности широко применяются четыре вида технологических

процессов уменьшения неровностей микро- и микрорельефа поверхности: механическая полировка, электрохимическая полировка, электролитно-плазменная полировка и химическая полировка. Причем последние три вида обеспечивают не только уменьшение высот неровностей микрорельефа, но также значительное уменьшение внутренних механических напряжений на поверхности металла и увеличение его химической стойкости [7–11].

Сталь является одним из самых распространенных конструкционных металлических материалов. Для финишной обработки деталей сложной формы из нержавеющей стали различных марок больше всего подходит электролитно-плазменная полировка благодаря своей дешевизне, экологичности и безопасности для рабочего персонала [12–14]. Кроме того, этот вид полировки, наравне с химической полировкой, позволяет обрабатывать стальные изделия относительно сложной формы. Однако, если стальное изделие имеет слишком сложную форму с большим количеством глубоких отверстий и тонкими стенками (подобные изделия могут быть получены с помощью технологии 3D-печати), равномерная полировка его поверхности с помощью указанных вы-

ше четырех видов полировки становится некачественной по причине сильно неравномерного съема металла на разных участках такого изделия [15–18].

Наноструктурированные жидкие среды, такие как обратные микроэмульсии, диаметр капель которых может составлять от нескольких единиц до десятков нанометров, могут использоваться для разработки и усовершенствования технологических процессов, происходящих в системах жидкость–твердая фаза. К таким процессам можно отнести синтез наночастиц в микроэмульсиях, извлечение металлов из частиц твердой фазы с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий, а также химическую полировку и травление металлов [19–24]. Преимуществом обратных микроэмульсий для химической полировки является то, что травящий реагент локализован внутри капель микроэмульсии. Это позволяет снизить суммарную концентрацию травящего реагента в полирующей жидкости, что, в свою очередь, снижает токсичность данной жидкости, а также позволяет добиться более равномерного полирования поверхности за счет диффузионных ограничений [25].

Обратные микроэмульсии могут образовываться при содержании в водной фазе соляной кислоты [26–28], что указывает на возможность использования таких систем в качестве носителей реагентов для химического травления поверхности нержавеющей стали. Корректировка состава такой обратной микроэмульсии и условий процесса обработки металла (температура, скорость перемешивания, продолжительность процесса) позволяет регулировать финальный результат: растравливание поверхности стали или ее полировку.

Цель работы — исследование области существования микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия (SDS), содержащей соляную кислоту, с последующим подбором составов обратной микроэмульсии и условий, необходимых для осуществления химического полирования нержавеющей стали марки 08X18H10.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы: додецилсульфат натрия (не менее 95% основного вещества), бутанол-1 (ч), керосин TC-1 (смесь углеводородов, плотность при 20°C 777 кг/м³), ацетон (ч. д. а.), соду пищевую, соляную кислоту 35% (х. ч.) и бидистиллированную воду.

Микроэмульсионную систему получали при одновременном смешивании в бюксе емкостью 50 мл рассчитанного количества SDS, бутанола-1, керосина и водного раствора соляной кислоты при постоянном перемешивании компонентов

на магнитной мешалке со скоростью 900 об/мин до полного растворения твердых частиц SDS. Количество каждого компонента микроэмульсионной системы представляется следующими переменными:

$$S = \frac{n_{\text{бут}}}{n_{\text{SDS}}},$$

где $n_{\text{бут}}$ — число молей бутанола-1, n_{SDS} — число молей SDS;

$$X_j = \frac{A_j}{A_j + B},$$

где X_j — относительная массовая доля компонента j микроэмульсионной системы, в данном случае $X_{\text{в.ф}}$ (где A_j — масса водной фазы микроэмульсии ($m_{\text{в.ф}}$), которая представляет собой либо воду, либо водный раствор соляной кислоты, B — сумма масс SDS и бутанола-1) или $X_{\text{кер}}$ (где A_j — масса керосина ($m_{\text{кер}}$), $B = m_{\text{в.ф}}$). Содержание соляной кислоты выражается в виде ее молярной концентрации в водной фазе микроэмульсионной системы, $C_{\text{HCl в в.ф}}$, моль/л.

Область существования микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–водная фаза определяли методом титрования смеси SDS– n -бутанол–водная фаза керосином. Максимальное содержание соляной кислоты в микроэмульсии определяли методом приготовления микроэмульсионной системы с фиксированной $C_{\text{HCl в в.ф}}$. В обоих случаях границей области существования микроэмульсии IV типа по классификации Винзора (т.е. микроэмульсии, не находящейся в равновесии с избытком водной и/или масляной фазы) являлось появление устойчивого помутнения и последующее расслоение микроэмульсии. Исследования проводили при температуре 25°C.

Термическую устойчивость микроэмульсий разных составов определяли путем их нагревания в диапазоне температур от 25 до 80°C в циркуляционном жидкостном термостате LT-TW/22 до появления устойчивого помутнения и последующего расслоения микроэмульсии.

Размер капель микроэмульсий оценивали методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Все измерения проводили при следующих параметрах: дисперсионная среда — керосин ($n_D = 1.41$; $\eta = 0.86$ мПа·с), дисперсная фаза — вода ($n_D = 1.33$; абсорбция света = 1.0). Для проведения измерений образцы термостатировали при заданной температуре (25 или 60°C) в течение 3 мин. Из полученной гистограммы распределения размеров высчитывали моду, которую записывали как размер капель микроэмульсии.

Для проведения химической полировки использовали лист прокатной стали марки 08Х18Н10 толщиной 51 ± 1 мкм. Измерение толщины листа стали до и после полировки проводили с помощью микрометра МЕГЕОН 80800, инструментальная погрешность равна 1 мкм. Размер стальной пластинки, подвергаемой полировке, составлял 8×8 мм. Процесс химической полировки проводили при температуре 60°C в течение 10–50 мин без механического перемешивания, либо при перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 50 и 100 об./мин. По окончании процесса полировки стальную пластинку последовательно промывали в ацетоне, водном растворе соды с концентрацией 20 г/л и кипящей бидистиллированной воде.

Эффективность очистки стальной пластинки от компонентов обратной микроэмульсии оценивали по краевому углу смачивания методом “сидячей капли” с помощью оптической установки на базе микроскопа VEB Carl Zeiss Jena. На поверхность стальной пластинки наносили 5 капель бидистиллированной воды размером 2–3 мм, у каждой из которых измеряли угол смачивания θ и определяли инструментальную погрешность измеряемого угла. После этого с учетом доверительной вероятности, равной 0.95, рассчитывали среднее значение краевого угла смачивания и величину итоговой погрешности рассчитанного среднего.

Поверхность стали качественно оценивали с помощью пьезо-профилометра Nanoeducator II (NT-MDT, Россия), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega3 SBN (Tescan, Чехия) и микроинтерферометра Линника МИИ-4. С помощью микроинтерферометра, после расшифровки интерферограмм также определяли такие параметры, как среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) и наибольшую высоту профиля (R_z). Значения этих параметров рассчитывали по ГОСТ 25142-82, при этом базовая длина составила 81.2 мкм, а длина всего участка измерения — 812 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение области существования микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–водный раствор соляной кислоты

Для выбора составов микроэмульсионных систем, пригодных для полировки стали, были определены области существования микроэмульсии SDS в диапазоне $X_{\text{в.ф}}$ от 0.2 до 0.7 при $S = 10$ в присутствии соляной кислоты с $C_{\text{HCl в в.ф}} = 0.01, 0.1$ и 1 моль/л. Их сравнивали с областью существования микроэмульсии в системе аналогичного состава, но не содержащей кислоты в водной фа-

зе. Полученные фазовые диаграммы системы додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–водная фаза приведены на рис. 1.

На фазовой диаграмме показаны границы области существования микроэмульсии додецилсульфата натрия, относящейся к IV типу по классификации Винзора. Область существования такой микроэмульсии в присутствии $C_{\text{HCl в в.ф}} = 0.01$ моль/л (линия 2) практически не изменяется по сравнению с системой без кислоты (линия 1). Если $C_{\text{HCl в в.ф}}$ увеличить до 0.1 моль/л, область существования микроэмульсии немного расширяется (линия 3). Однако при увеличении $C_{\text{HCl в в.ф}}$ до 1 моль/л микроэмульсия IV типа в рассматриваемой системе не образуется. Следует также отметить, что при малом содержании воды в системе область существования микроэмульсии ограничивается пределом растворимости додецилсульфата натрия [30].

Предполагаем, что для эффективной полировки металлов предпочтительно использовать обратные микроэмульсии с небольшим содержанием водной фазы. Для этого на основании полученной фазовой диаграммы была выбрана обратная микроэмульсия следующего состава: $S = 10$, $X_{\text{в.ф}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$ (рис. 1, точка 5). Было определено, что в водной фазе такой микроэмульсионной системы может содержаться до 0.6 моль/л соляной кислоты. При увеличении $C_{\text{HCl в в.ф}}$ до 0.7 моль/л обратная микроэмульсия в данной системе не образуется. Гидродинамический размер капель обратной микроэмульсии данного состава без кислоты при 25°C составил ~3 нм.

Поскольку процесс химической полировки стали может проводиться при повышенной температуре, была определена термическая устойчивость выбранной обратной микроэмульсии, содержащей $C_{\text{HCl в в.ф}}$ от 0.1 до 0.6 моль/л, в интервале температур от 25 до 80°C . Определено, что во всех случаях расслоения микроэмульсионной системы на несколько фаз не происходит и обратная микроэмульсия сохраняет свою устойчивость в исследуемом диапазоне температур. Гидродинамический диаметр капель обратных микроэмульсий, содержащих указанные концентрации соляной кислоты, при температуре 60°C по сравнению с диаметром капель микроэмульсии без кислоты при 25°C не изменяется. Он также составляет около 3 нм.

Таким образом, обратная микроэмульсия выбранного состава ($S = 10$, $X_{\text{в.ф}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$) может использоваться для проведения химической полировки стали. Рекомендуемая $C_{\text{HCl в в.ф}}$ не должна превышать 0.6 моль/л.

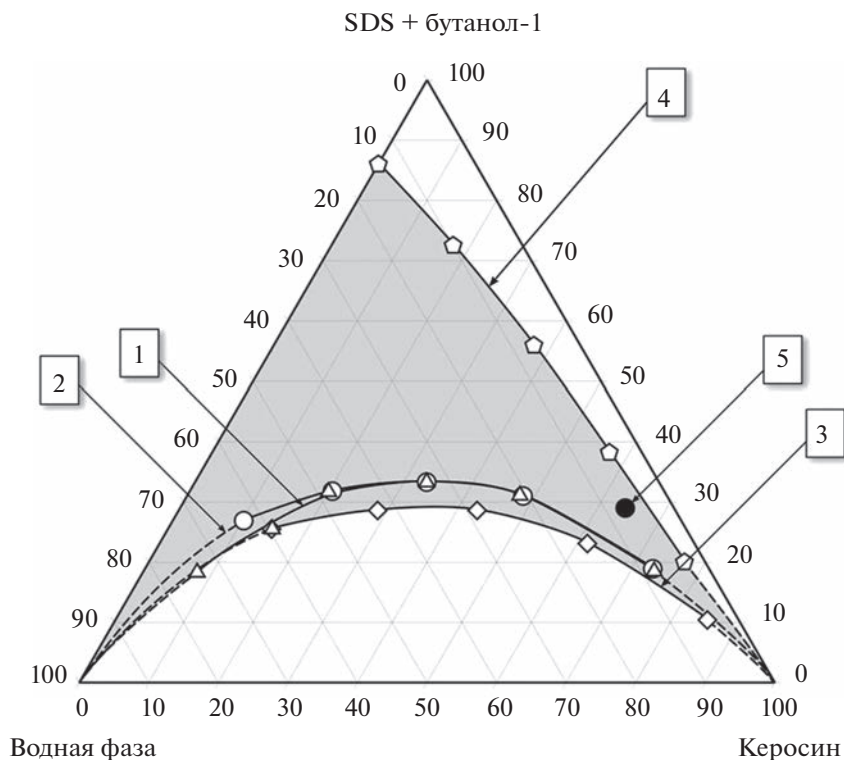


Рис. 1. Псевдотрехкомпонентная фазовая диаграмма системы додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–водный раствор соляной кислоты. Область существования микроэмульсионной системы типа IV выделена серым цветом. Границы области существования микроэмульсии: 1 – без кислоты; 2 – при $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.01$ моль/л; 3 – при $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.1$ моль/л; 4 – предел растворимости додецилсульфата натрия [30]; 5 – выбранный состав обратной микроэмульсии для химической полировки стали.

Выбор условий очистки поверхности образца нержавеющей стали после химической полировки

Для обеспечения качественного измерения шероховатости микрорельефа поверхности стали после полировки необходимо отмыть пластинку от компонентов обратной микроэмульсии, в частности, от додецилсульфата натрия, который в процессе полировки адсорбируется на поверхности стали. Присутствие SDS на поверхности стали оказывает влияние на смачивание этой поверхности водой. Таким образом, эффективность очистки нержавеющей стали можно контролировать по величине краевого угла капли бидистиллированной воды, нанесенной на поверхность пластинки.

Краевой угол смачивания, образованный каплей воды на поверхности стали, взятой для проведения исследования, без какой-либо предварительной обработки поверхности (θ_1) составил $78^\circ \pm 6^\circ$. Это значение соответствует литературным данным для стали марки AISI 304 (аналог 08X18H10), на которой краевой угол смачивания капли воды составляет $70^\circ \pm 10^\circ$ [31, 32]. Погружение этой пластинки в обратную микроэмульсию состава $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$ без кислоты на 15 мин при нагревании до 60°C и перемешивании

при 300 об/мин привело к значительному уменьшению краевого угла смачивания до $15^\circ \pm 7^\circ$. Пример капли приведен на рис. 2а.

Для очистки поверхности стали после ее обработки обратной микроэмульсией в условиях, указанных выше, было предложено использовать последовательную промывку в ацетоне, водном растворе соды с концентрацией 20 г/л и в кипящей бидистиллированной воде, так как данные реагенты чаще всего используются для очистки поверхности различных металлов [33–35]. Было изучено влияние температуры раствора соды и продолжительности обработки пластинки в указанных реагентах на качество очистки поверхности стали. Продолжительность каждой стадии очистки варьировали в диапазоне 15–30 мин, так как большая продолжительность очистки сильно замедлила бы проведение исследования, а меньшая, скорее всего, не приводила бы к эффективной очистке. Условия проведения очистки и полученные значения краевого угла смачивания капли воды на поверхности приведены в табл. 1.

Как видно из представленных в таблице данных, $69^\circ \pm 4^\circ$ – это единственное значение краевого угла смачивания, статистически пересекающееся со значением θ_1 . Исходя из этого, следует,

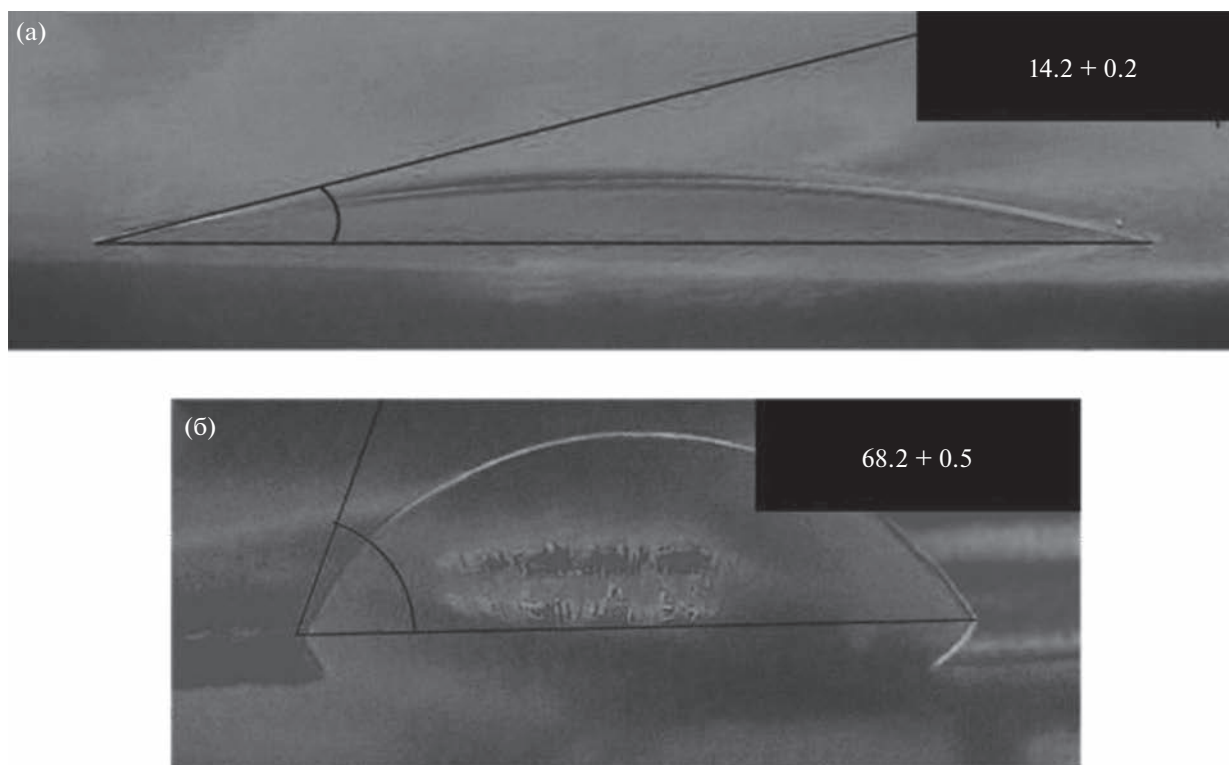


Рис. 2. Микрофотографии каплей бидистиллированной воды на поверхности стали, обработанной микроэмульсией додецилсульфата натрия, с результатами измерения краевого угла смачивания вместе с инструментальной погрешностью (а), а затем промытой последовательно в ацетоне, растворе соды 20 г/л и в кипящей воде при продолжительности каждой стадии промывки 30 мин (б).

что способ очистки 4 является достаточным для удаления компонентов обратной микроэмульсии с поверхности стали. Небольшое различие между этими величинами, возможно, связано с тем, что на пластинке изначально присутствовали маслянистые загрязнения.

Для проверки предположения о том, что выбранный способ очистки не оказывает влияния на микрорельеф поверхности нержавеющей стали, был проведен анализ шероховатости поверхности пластинки до и после ее очистки способом

4, а также после обработки пластинки обратной микроэмульсией состава $S = 10$, $X_{в.ф} = 0.2$, $X_{кер} = 0.9$ без кислоты в течение 15 мин при 60°C и перемешивании при 300 об/мин с последующей очисткой таким же способом. Полученные величины R_a и R_z для поверхности нержавеющей стали марки 08X18H10 приведены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что значения R_a и R_z исследованных образцов находятся в пределах погрешности измерения. Таким образом, очистка поверхности стали от компонентов об-

Таблица 1. Изменение краевого угла смачивания капли бидистиллированной воды на поверхности нержавеющей стали после очистки различными способами

Очистка стали последовательным промыванием реагентами						Краевой угол $\theta \pm \Delta\theta$, град	№ способа очистки
реагент 1	время, мин	реагент 2	время, мин	реагент 3	время, мин		
Ацетон	30	Кипящая вода	30	—	—	59 ± 3	1
	15	Раствор соды при 40°C	15	—	15	65 ± 4	2
						64 ± 2	3
	30	Раствор соды при 70°C	30	Кипящая вода	30	69 ± 4	4
		Раствор соды при 95°C				61 ± 3	5

Таблица 2. Средняя шероховатость (R_a) и наибольшая высота профиля поверхности (R_z) нержавеющей стали до и после обработки обратной микроэмульсией додецилсульфата натрия и очистки

Тип образца	$R_a \pm \Delta R_a$, нм	$R_z \pm \Delta R_z$, нм
Сталь без очистки	96 ± 4	490 ± 20
Сталь, очищенная способом 4	90 ± 4	470 ± 10
Сталь, погруженная в обратную микроэмульсию, а затем очищенная способом 4	91 ± 4	480 ± 20

ратной микроэмульсии с помощью предложенного способа последовательной промывки уксусом, раствором соды и кипящей водой не оказывает влияния на результат измерения шероховатости. Поэтому в дальнейшем для очистки поверхности стали перед исследованием микрорельефа поверхности использовали именно этот метод.

Выбор условий химической полировки стали с помощью обратной микроэмульсии

Обработка стали обратной микроэмульсией с составом $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{к.р.}} = 0.9$, $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.6$ моль/л в течение 50 мин привела к значительному растравливанию поверхности металла. Данный эффект хорошо виден при сравнении топографии микрорельефа стали до и после обработки, полученной с помощью пьезопрофилометра (рис. 3). Разница между наименьшей и наибольшей точками микрорельефа поверхности после обработки микроэмульсией увеличилась почти в 2 раза, что говорит об избыточности такой $C_{\text{HCl в в.ф.}}$ для применения в полировании. Измерить величины R_a и R_z данной растравленной поверхности с помощью микроинтерферометра не удалось из-за полного отсутствия какой-либо регулярности рельефа хотя бы по одной из двух перпендикулярных осей, лежащих на плоскости, которая соответствует поверхности стали. Данная нерегулярность поверхности хорошо заметна при сравнении двух микрофотографий, полученных с помощью СЭМ (рис. 4). На первой микрофотографии видно, что сталь до обработки обратной микроэмульсией имела регулярность рельефа вдоль оси, проходящей из нижнего левого угла в верхний правый угол микрофотографии. На второй микрофотографии не существует такой оси, вдоль которой наблюдалась бы какая-либо регулярность рельефа, что приводило к значительным шумам при расшифровке интерферограмм, полученных с помощью микроинтерферометра для данной поверхности, вследствие чего не удалось измерить значения R_a и R_z .

Важно отметить, что изменения толщины стальной пластинки в пределах 1 мкм при таком

сильном воздействии травящего реагента зафиксировано не было. В связи с этим при полировке стали обратными микроэмульсиями с меньшей концентрацией кислоты измерения толщины стальной пластинки не проводили, так как считали, что их толщина в вышеуказанных пределах также не изменяется.

На основании полученного результата более детально изучено изменение микрорельефа поверхности нержавеющей стали при обработке обратной микроэмульсией с составом $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{к.р.}} = 0.9$ и $C_{\text{HCl в в.ф.}}$ от 0.1 до 0.4 моль/л с шагом 0.1 моль/л. Продолжительность воздействия на поверхность стали варьировалась от 10 до 50 мин с шагом в 10 мин.

Результат химической полировки оценивали по параметрам R_a и R_z с помощью микроинтерферометра. На рис. 5 приведены зависимости этих параметров от продолжительности полировки при разных $C_{\text{HCl в в.ф.}}$. В качестве нулевой точки были выбраны значения $R_a = 90 \pm 4$ нм и $R_z = 470 \pm 10$ нм, полученные для стали, очищенной последовательной промывкой уксусом, раствором соды 20 г/л, кипящей водой (способ очистки 4, табл. 2).

По характеру изменения параметра R_a видно, что статистически значимое уменьшение средней шероховатости поверхности стали при полировке обратной микроэмульсией с $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.1$ моль/л наблюдается только в последние 20 мин процесса и составляет 8% по сравнению с нулевой точкой. Наибольшая высота профиля поверхности (R_z) также уменьшается в последние 20 мин, однако это изменение незначительно относительно нулевой точки. Такой вид зависимостей R_a и R_z от продолжительности обработки пластинки может говорить о недостаточной концентрации соляной кислоты в системе для эффективной полировки стали.

При $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.2$ и 0.3 моль/л прослеживается снижение шероховатости профиля поверхности с увеличением продолжительности проведения процесса. При $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.2$ моль/л статистически значимое уменьшение R_a наблюдается уже через 10 мин полировки и составляет 12% по срав-

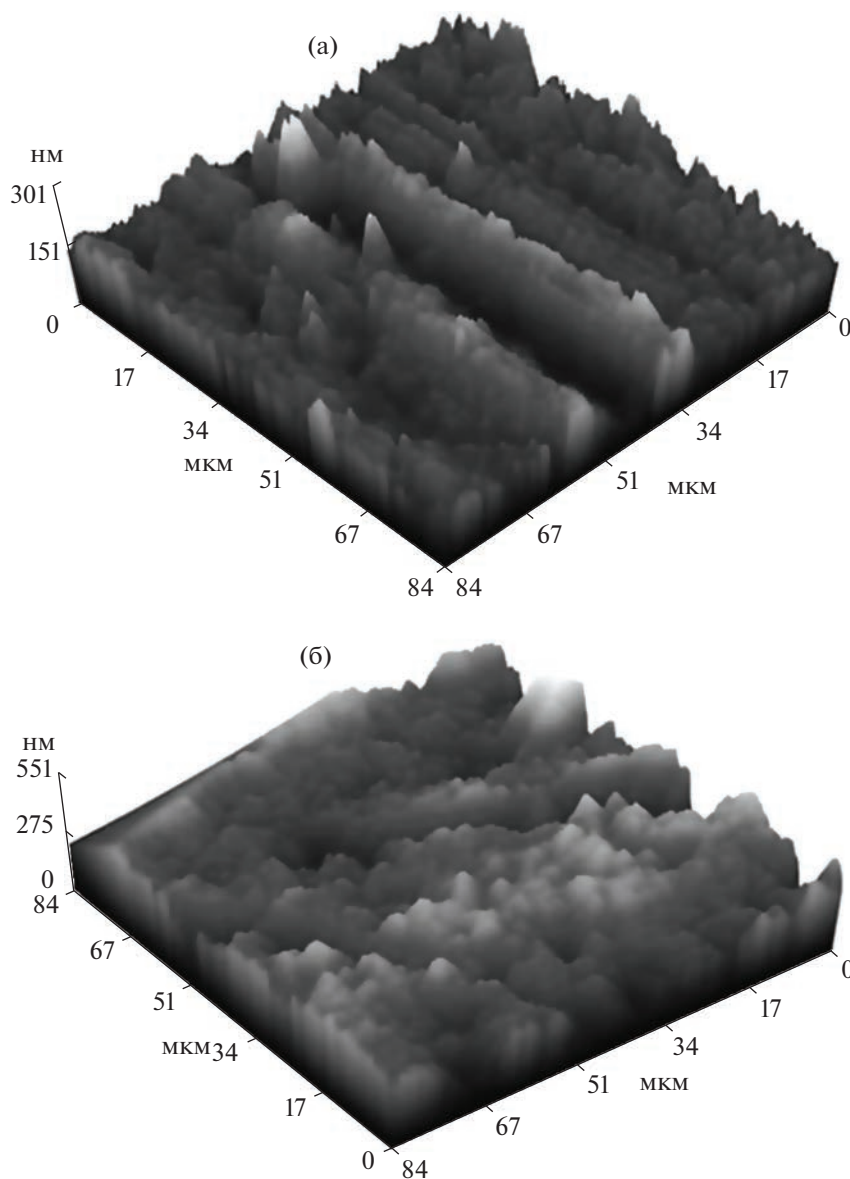


Рис. 3. Топография микрорельефа поверхности стали: а – до обработки обратной микроэмульсией, б – после обработки обратной микроэмульсией с составом $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$, $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.6$ моль/л в течение 50 мин.

нению с нулевой точкой, а через 40 мин достигает уже 19%. Наибольшая высота профиля поверхности при этом постепенно уменьшается в течение первых 30 мин процесса, после чего статистически значимых изменений этого параметра не наблюдается. При $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.3$ моль/л значение R_a уже на 10 мин опускается на 22% от нулевой точки, далее статистически значимых изменений не наблюдается. Для наибольшей высоты профиля поверхности наблюдаются три статистически различных этапа: резкое уменьшение R_z на 20% в первые 10 мин полировки, уменьшение R_z на 5% через 20 мин от начала полировки, увеличение R_z

на 5% через 30 мин от начала полировки, после чего данный параметр не изменяется.

Постепенное снижение средней шероховатости и наибольшей высоты профиля говорит о том, что в ходе полировки растворяются как самые крупные, так и мелкие выступы. Из увеличения параметра R_z спустя 30 мин полировки обратной микроэмульсией с $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.3$ моль/л следует, что обратная микроэмульсия перестает взаимодействовать с крупными выступами, однако продолжает оказывать влияние на более мелкие неровности, о чем свидетельствует снижение средней шероховатости. Такой характер кривых указывает на эффективную полировку стали об-

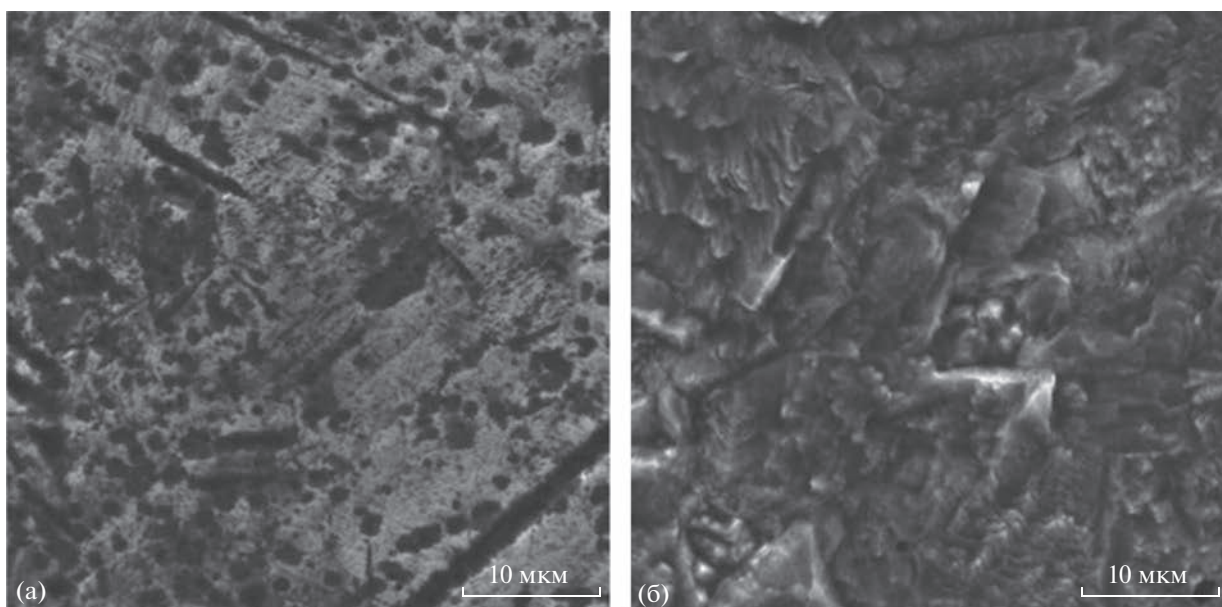


Рис. 4. Полученные с помощью СЭМ микрофотографии поверхности стали: а – до обработки обратной микроэмульсией, б – после обработки обратной микроэмульсией с составом $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$, $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.6$ моль/л в течение 50 мин.

ратной микроэмульсией с $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.3$ моль/л уже в течение первых 10 мин с сохранением эффекта в течение следующих 40 мин, однако наилучший результат достигается за 20 мин.

При $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.4$ моль/л можно выделить три статистически различных этапа изменения средней шероховатости: в первые 10 мин полировки параметр R_a уменьшается на 11% относительно нулевой точки, затем через 40 мин происходит увеличение параметра R_a на 5% по сравнению со значением R_a через 10 мин полировки, а через 50 мин средняя шероховатость пластины становится равной средней шероховатости нулевой точки. Аналогичным образом изменяется и параметр R_z . В данном случае можно предположить, что выбранная концентрация кислоты слишком высокая для химической полировки

стали и, скорее всего, при дальнейшем воздействии приведет к растравливанию поверхности металла.

Поскольку рассмотренный выше процесс химической полировки стали проводился при нагревании в отсутствие механического перемешивания, дополнительно была проведена оценка влияния перемешивания микроэмульсии на микрорельеф поверхности стали. Полировку в данном случае проводили с помощью обратной микроэмульсии с составом $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$ и $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.3$ моль/л в течение 20 мин при температуре 60°C. Сравнивали значения R_a и R_z при полировке стали без перемешивания и при перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 50 и 100 об/мин. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Средняя шероховатость (R_a) и наибольшая высота профиля поверхности (R_z) нержавеющей стали после полировки обратной микроэмульсией додецилсульфата натрия в течение 20 мин при различных скоростях перемешивания

Скорость механического перемешивания, об/мин	$R_a \pm \Delta R_a$, нм		$R_z \pm \Delta R_z$, нм	
	до полировки	после полировки	до полировки	после полировки
Без перемешивания	95 ± 9	68 ± 6	490 ± 40	400 ± 20
50	92 ± 9	87 ± 4	490 ± 40	510 ± 50
100	85 ± 6	99 ± 6	490 ± 20	561 ± 20

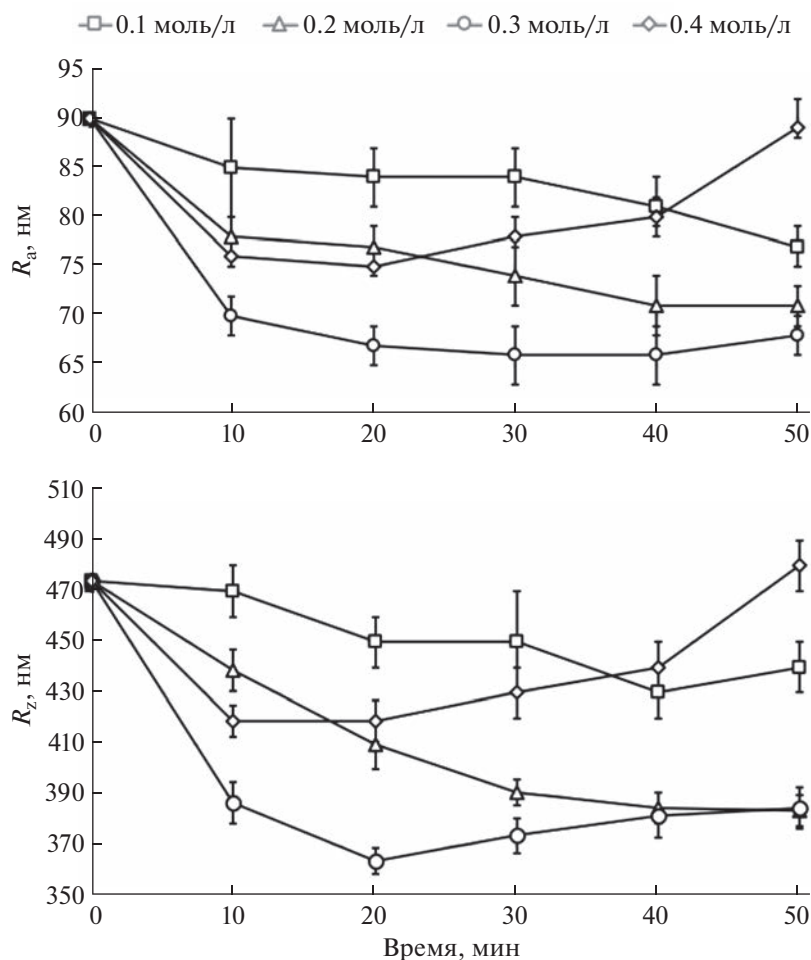


Рис. 5. Зависимости параметров R_a и R_z для стали от продолжительности обработки при полировке нержавеющей стали обратными микроэмульсиями додецилсульфата натрия с разными концентрациями соляной кислоты в водной фазе.

Из представленных данных видно, что механическое перемешивание оказывает негативное влияние как на среднюю шероховатость, так и на наибольшую высоту профиля поверхности нержавеющей стали, причем при увеличении скорости перемешивания уже до 100 об/мин наблюдается растравливание поверхности. Наиболее вероятной причиной увеличения R_a и R_z при использовании перемешивания микроэмульсии во время полировки стали является то, что процесс полировки контролируется диффузией капель с травящим реагентом к поверхности металла, а перемешивание способствует ускорению данного процесса [25] и тем самым увеличивает скорость полировки стали. Из этого следует, что механическое перемешивание микроэмульсии в процессе химической полировки нержавеющей стали является избыточным.

Таким образом, значительное уменьшение шероховатости нержавеющей стали происходит в широком диапазоне составов обратной микро-

эмульсии SDS с $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.2\text{--}0.3$ моль/л при продолжительности процесса химической полировки в широком временном диапазоне от 10 до 40 мин в отсутствие механического перемешивания микроэмульсии.

На рис. 6 приведены типичные изображения топографии микрорельефа поверхности стальной пластины до обработки обратной микроэмульсией (нулевая точка) и после обработки обратной микроэмульсией с $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.2$ моль/л в течение 20 мин без механического перемешивания, полученные с помощью микроинтерферометра.

На представленном рисунке хорошо видно уменьшение высоты неровностей поверхности почти на 200 нм. С учетом сохранности формы стальной пластинки можно говорить о верности предположения механизма химической полировки с помощью обратной микроэмульсии [25]. Вследствие броуновского движения капли обратной микроэмульсии, размер которой на три порядка больше размера молекулы неорганической

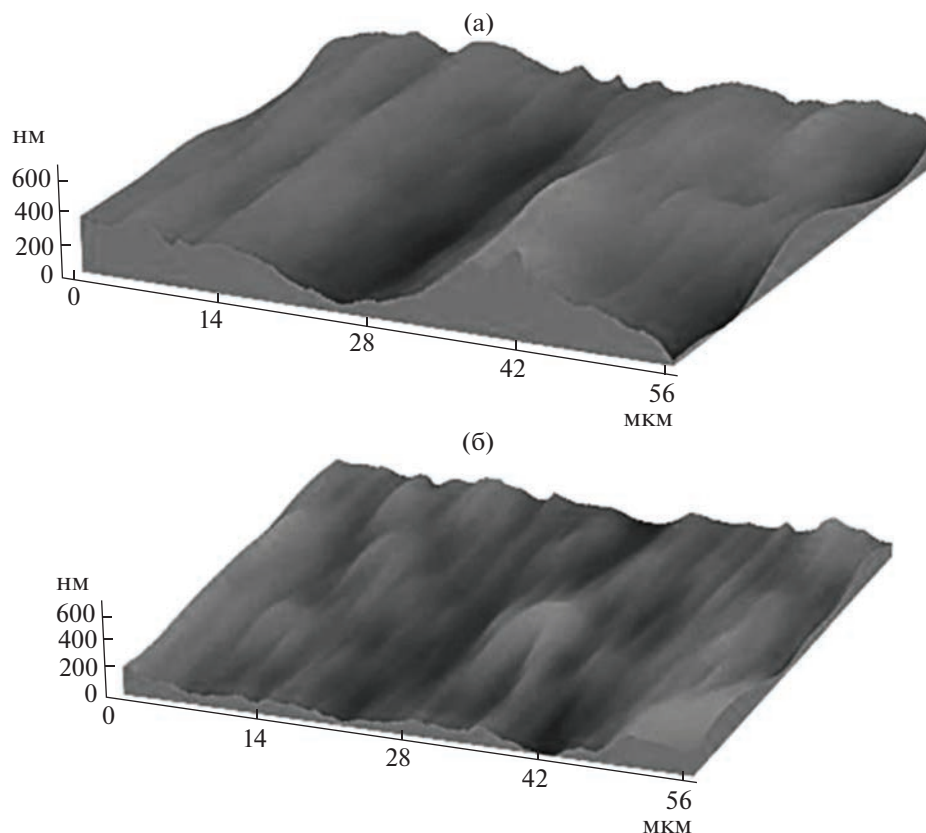


Рис. 6. Топография микрорельефа поверхности стали: а – до обработки обратной микроэмульсией; б – после обработки обратной микроэмульсией с составом $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$, $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.3$ моль/л в течение 20 мин.

кислоты, с наибольшей вероятностью будут сталкиваться с выступами, а не со впадинами микрорельефа поверхности металла и тем самым растворять выступы на поверхности, не увеличивая размер впадин. Поскольку гидродинамический диаметр капель обратной микроэмульсии SDS до полировки и спустя 50 мин проведения процесса сохраняется на уровне 3 нм, можно предположить, что продукты реакции взаимодействия соляной кислоты с компонентами нержавеющей стали не оказывают значительного влияния на микроэмульсионную систему, а следовательно, и на предложенный процесс химической полировки стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена область существования микроэмульсии IV типа по классификации Винзора в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–водный раствор соляной кислоты при $S = 10$ и $C_{\text{HCl в в.ф.}}$ от 0.01 до 1 моль/л. Показано, что присутствие соляной кислоты с концентрацией 0.01 моль/л почти не изменяет область существования микроэмульсии, а с концентрацией 0.1 моль/л – увеличивает ее по сравнению с такой

же микроэмульсионной системой, но без кислоты. Увеличение $C_{\text{HCl в в.ф.}}$ до 1 моль/л препятствует образованию в системе микроэмульсии IV типа.

Для проведения процесса химической полировки нержавеющей стали марки 08X18H10 предложен состав обратной микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия–бутанол-1–керосин–водный раствор соляной кислоты: $S = 10$, $X_{\text{в.ф.}} = 0.2$, $X_{\text{кер}} = 0.9$. Определено, что такая обратная микроэмульсия имеет широкую область существования, может содержать в водной фазе до 0.6 моль/л соляной кислоты и сохраняет свою устойчивость в диапазоне температур от 25 до 80°C. Гидродинамический диаметр капель таких обратных микроэмульсий составляет 3 нм.

Определено влияние $C_{\text{HCl в в.ф.}}$ и продолжительности процесса полировки на микрорельеф поверхности нержавеющей стали. Показано, что наибольшее статистически значимое изменение средней шероховатости поверхности достигается при $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.2$ моль/л спустя 40 мин полировки (изменение R_a на 19% по сравнению с R_a необработанной стальной пластины) и при $C_{\text{HCl в в.ф.}} = 0.3$ моль/л через 10 мин (изменение R_a на 22% по сравнению с R_a необработанной стальной пла-

стины). Данные результаты получены при полировке стали при температуре 60°C в отсутствие механического перемешивания микроэмульсии. Проведение полировки в аналогичных условиях при перемешивании микроэмульсии приводит к ухудшению результата полировки, а также к растрескиванию поверхности стали.

Выбран способ очистки поверхности нержавеющей стали после химической полировки, а именно: последовательная промывка в ацетоне, растворе соды с концентрацией 20 г/л, нагретом до 70°C, и в кипящей бидистиллированной воде. Продолжительность каждой стадии промывки составляет 30 мин. Показано, что выбранный способ очистки не влияет на шероховатость поверхности нержавеющей стали.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

П.Е. Тюлягин — идея и планирование эксперимента, определение области существования микроэмульсии, получение изображений с СЭМ и расшифровка интерферограмм. Е.С. Мишина — получение обратной микроэмульсии с травящими реагентами, очистка поверхности стали, измерение краевых углов смачивания, проведение химической полировки, измерение шероховатости поверхности стали. А.С. Полякова — определение области существования микроэмульсии, анализ литературы. Н.М. Мурашова — организация инструментальных исследований. А.Г. Мурадова — написание статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marinescu I.D., Rowe B., Dimitrov B. et al.* Tribology of abrasive machining processes. William Andrew, 2012. 586 p.
2. *Grechishnikov V.A., Petukhov Yu.E., Pivkin P.M. et al.* // Russ. Eng. Res. 2016. V. 36. № 3. P. 229. <https://doi.org/10.3103/S1068798X16030059>
3. *Камынина О.К., Кравчук К.С., Лазов М.А. и др.* // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 958.
4. *Nazarov D.V., Smirnov V.M., Zemtsova E.G. et al.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2018. V. 4. № 9. P. 3268. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00342>
5. *Xi J., Shentu L., Hu J. et al.* // Appl. Opt. 2017. V. 56. № 2. P. 184. <https://doi.org/10.1364/AO.56.000184>
6. *Maiboroda V., Tarhan D., Dzhalil D. et al.* // Acta Mech. Automat. 2020. V. 14. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2478/ama-2020-0001>
7. *Догадкина Е.В., Донцов М.Г., Парфенюк В.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 554.
8. *Dzhemelinskiy V., Lesyk D., Goncharuk O. et al.* // Eastern-European J. Enterprise Technol. 2018. V. 1. № 12. P. 35. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.124031>
9. *Tseng W., Wang Y., Chin J.* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 11. P. 4273. <https://doi.org/10.1149/1.1392627>
10. *Habibzadeh S., Li L., Shum-Tim D., Davis E.C. et al.* // Corrosion Sci. 2014. V. 87. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.010>
11. *Gomez-Gallegos A.A., Mill F., Mount A.R.* // J. Manufacturing Processes. 2016. V. 23. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.05.010>
12. *Duradji V.N., Kaputkin D.E., Duradji A.Y.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 14. P. E513. <https://doi.org/10.1149/2.0811714jes>
13. *Belkin P.N., Kusmanov S.A., Parfenov E.V.* // Appl. Surface Sci. Adv. 2020. V. 1. P. 100016. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100016>
14. *Quitze S., Kröning O., Safranchik D. et al.* // J. Manuf. Process. 2022. V. 75. P. 1123. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.01.064>
15. *Tyagi P., Goulet T., Riso C. et al.* // Additive Manufacturing. 2019. V. 25. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.11.001>
16. *Tyagi P., Goulet T., Riso Chr. et al.* // Int. J. Adv. Manufacturing Technol. 2019. V. 100. № 9. P. 2895. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2890-0>
17. *Smithells metals reference book* / Eds. Gale W.F., Totemeier T.C. Elsevier, 2003. 2033 p.
18. *Zhu W.-L., Beaucamp A.* // Int. J. Machine Tools Manufacture. 2020. V. 158. 103634. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2020.103634>
19. *Арымбаева А.Т., Шапаренко Н.О., Поповецкий П.С. и др.* // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 1001.
20. *Демидова М.Г., Шапаренко Н.О., Подлипская Т.Ю. и др.* // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 729
21. *Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В.* // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 2. С. 249.
22. *Полякова А.С., Мурашова Н.М.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 2. С. 66.
23. *Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 309.
24. *Guo Y., Li Hy., Yuan Yh. et al.* // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2021. V. 28. № 6. P. 947. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2105-1>
25. *Huang Y.J., Yates M.Z.* // Colloids Surf. A. 2006. V. 281. № 1–3. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.041>
26. *Guo Y., Zhao J., Yang Sh. et al.* // Powder Technol. 2006. V. 162. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.12.012>

27. Nassar N.N. // J. Dispersion Sci. Technol. 2010. V. 31. P. 1714.
<https://doi.org/10.1080/01932690903297306>
28. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57. № 8. С. 1655.
29. Wang F., Fang B., Zhang Z. et al. // J. Chem. Engineer. Data. 2008. V. 53. № 6. P. 1256.
<https://doi.org/10.1021/jc700601a>
30. da Silva V.L., Ribeiro L.S., de Oliveira Freitas J.C. et al. // J. Pet. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 7. P. 2845.
<https://doi.org/10.1007/s13202-020-00952-y>
31. Krylach I.V., Kudryashov S.I., Olekhovich R.O. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. № 10. P. 105602.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab3d32>
32. Shchedrina N., Karlagina Y., Itina T. E. et al. // Optical and Quantum Electronics. 2020. V. 52. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11082-020-02280-1>
33. Rudawska A. // Int. J. Adhesion Adhesives. 2014. V. 50. P. 235.
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.01.032>
34. Oleffjord I., Kozma L. // Mater. Sci. Technol. 1987. V. 3. P. 954.
<https://doi.org/10.1179/mst.1987.3.11.954>
35. Гадалов В.Н., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е. и др. // Изв. Тульского гос. ун-та. Технические науки. 2017. № 11–12. С. 124.

УДК 54.01

ХII МЕЖДУНАРОДНОЕ КУРНАКОВСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

© 2023 г. А. И. Рудской^а, Н. Т. Кузнецов^б, В. К. Иванов^б,
А. А. Попович^а, В. П. Данилов^{б, *}

^аСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

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

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

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Приведены сведения о совещаниях и конференциях по физико-химическому анализу, проведенных ранее в СССР и Российской Федерации. Охарактеризована научная деятельность Н.С. Курнакова и его учеников в период работы в Петербургском политехническом университете. Рассмотрены результаты исследований различных неорганических и органических систем, направленных на синтез новых веществ и материалов и новых технологических процессов, выполненных в Российской Федерации и за рубежом в последние годы.

Ключевые слова: водно-солевые системы, природные соли, безводные соли, удобрения, оксиды металлов, магнитные материалы, неравновесные системы

DOI: 10.31857/S0044457X23600068, **EDN:** SOHUSL

27–29 сентября 2022 г. в Санкт-Петербурге на базе Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого состоялось ХII Международное совещание по физико-химическому анализу. Организаторами совещания выступили Министерство науки и высшего образования РФ, Российская академия наук, Национальная академия наук Беларуси, Правительство Санкт-Петербурга, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Российский научный фонд и другие организации.

Совещания и конференции по физико-химическому анализу проводятся с 1933 г. в различных городах СССР и Российской Федерации. На этих научных форумах докладываются и на высоком научном уровне в доброжелательной и благоприятной атмосфере обсуждаются результаты исследований, актуальные проблемы физико-химического анализа, а также физикохимии и технологии веществ и материалов. Краткие сведения о предыдущих совещаниях и конференциях по физико-химическому анализу отражены в табл. 1.

Выбор Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого в качестве организации, на базе которой проводилось Сове-

щание в 2022 г., не случаен. С именем университета связана многолетняя научно-педагогическая деятельность Николая Семеновича Курнакова. Работая в университете, он окружил себя плеядой талантливых ученых, совместно с которыми были получены важные научные результаты в области физико-химического анализа твердых металлических систем.

Среди ближайших соратников Н.С. Курнакова был Сергей Федорович Жемчужный, который совместно с Н.С. Курнаковым исследовал электропроводность твердых металлических систем; они пришли к выводу о высокой чувствительности и информативности этого метода. В период с 1899 по 1929 гг. С.Ф. Жемчужным и Н.С. Курнаковым была опубликована 41 совместная работа в отечественных и зарубежных научных журналах.

С.Н. Курнаков приложил огромные усилия для того, чтобы лаборатория общей химии, включающая кабинеты термического анализа, металлографии электрических измерений и калориметрии, физических испытаний, микрофотографии, отвечали самым высоким требованиям современности. Н.С. Курнаков исходил из убеждения, "...что высшие технические школы должны быть не только учебными, но и научными учреждениями. Наряду с университетами высшая

Таблица 1. Сведения о совещаниях и конференциях по физико-химическому анализу, проведенных в СССР и Российской Федерации

Название	Время и место проведения
Первая Всесоюзная конференция по физико-химическому анализу	24–29 октября 1933 г., Ленинград, ИФХА
Вторая Всесоюзная конференция по физико-химическому анализу	30 января–4 февраля 1950 г., Москва, ИОНХ
Третье Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу	01–04 июня 1955 г., Москва, ИОНХ и ИМЕТ
Четвертое Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу, посвященное 199-летию со дня рождения академика Н.С. Курнакова	07–10 декабря 1960 г., Москва, ИОНХ и ИМЕТ
Пятое Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу	13–15 сентября 1976 г., Москва, ИОНХ и ИМЕТ
Шестое Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу	22–24 ноября 1983 г., Киев, ИОНХ АН УССР
Седьмое Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу	04–06 октября 1988 г., Фрунзе, ИНФХ АН Киргизской ССР
Восьмое Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу	17–19 сентября 1991 г., Саратов, Саратовский гос. университет
IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу	05–09 июля 2010 г., Пермь, Пермский государственный университет
X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу	01–05 июля 2013 г., Самара, Самарский государственный технический университет
XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу	27 июня–01 июля 2016 г., Воронеж, Воронежский государственный университет

техническая школа должна двигать науку путем самостоятельных исследований. В настоящее время задачи чистой науки и техники так тесно связаны между собой, что разделены быть не могут.”

Работая вместе с такими выдающимися учеными, как Николай Александрович Мишуткин, Владимир Александрович Кистяковский, Александр Александрович Байков, Владимир Ефимович Грум-Гризмайло, Павел Павлович Федотьев, Н.С. Курнаков с успехом внедрял основные результаты научных исследований этих ученых в учебный процесс. Так, совместно с В.А. Кистяковским для учебных и научных целей эффективно использовалась лаборатория физической химии В.А. Кистяковского. Эта лаборатория была первой в России. По ее образцу создавались лаборатории в других русских высших учебных заведениях. Можно продолжить перечень выдающихся результатов, полученных Н.С. Курнаковым с соратниками. Достаточно отметить, что с его именем и именами его коллег тесно связано развитие целого ряда электрохимических производств в нашей стране, изучение природных богатств России и их эффективное использование в отечественной промышленности.

На XII Международном Курнаковском совещании было представлено восемь пленарных и 72 секционных доклада по четырем направлениям:

- Развитие теории и методов физико-химического анализа.
- Физико-химический анализ неорганических систем.
- Современные технологии производства конструкционных и функциональных материалов. Применение методов физико-химического анализа для их контроля.
- Физико-химический анализ органических систем, включая биологически активные соединения.

По итогам совещания издан сборник трудов.

Отмечено, что за прошедшие со времени XI Совещания шесть лет в научно-исследовательских центрах Российской Федерации, а также в странах ближнего зарубежья успешно продолжались исследования в области физико-химического анализа и его применения при разработке различных новых химико-технологических процессов, создании новых конструкционных и функциональных материалов.

Результаты исследований отражены в пленарных и секционных докладах.

Наиболее широко были представлены практически ориентированные исследования водно-солевых систем. Так, В.П. Даниловым рассмотрены результаты исследований в области химии и технологии природных солей, проводившихся в Институте физико-химического анализа и в ИОНХ РАН в период 1918–2022 гг., приведшие к открытию крупных месторождений солей, установлению закономерностей минералообразования в солеродных бассейнах, разработке новых технологических процессов, синтезу новых соединений (противогололедных реагентов, добавок в цемент, удобрений и др.) (ИОНХ РАН) [1–3]. Коллективом В.П. Данилова, Д.Ф. Кондакова и Е.А. Фроловой разработаны новые эффективные противогололедные реагенты для применения на аэродромах. Теми же авторами доложено об исследованиях условий осаждения магния из рассолов Волгоградского бишофитового месторождения и поведении микрокомпонентов при осаждении, что позволило рекомендовать возможную последовательность стадий извлечения компонентов из рассола при его переработке [4].

Сотрудниками Пермского государственного национального исследовательского университета Н.С. Кистановой, О.С. Кудряшовой и И.Н. Коневой выполнены исследования фазовых равновесий в четверной взаимной водной системе из нитратов и хлоридов кальция и калия. Разработаны методики синтеза двойных нитратов кальций-калия, эффективных теплоаккумулирующих материалов [5, 6]. Коллектив О.С. Кудряшовой, А.М. Елохова и Н.С. Кистановой в своем докладе предложил способ разработки составов жидких комплексных удобрений с использованием фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем, реализованный на практике [7]. С.А. Мазуниным, Н.С. Кистановой, А.В. Елсуковым и др. разработаны новые эффективные методы исследования фазовых равновесий в водных многокомпонентных системах, позволяющие значительно уменьшить затраты труда и времени на исследование [8–10].

В Санкт-Петербургском государственном университете коллективом Г.Х. Мисикова, А.А. Самарова, М.А. Тойкка и А.М. Тойкка исследованы фазовые равновесия в системе уксусная кислота–амиловый спирт–амилацетат–вода в поллитермических условиях. Эти данные необходимы для организации и оптимизации совмещенных процессов синтеза/разделения в технологии получения амилацетата [11–14].

В.В. Данилиной, Д.Г. Черкасовым и К.К. Ильиным (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского) изучены фазовые рав-

новесия в системах бромид калия–вода–пиридин (триэтиламин), определены условия для экстрактивной кристаллизации соли [15].

Коллегами из ИХТРЭМС КНЦ РАН (А.Ю. Соколов, А.Г. Касиков) разработан процесс получения оксалата железа из отходов медно-никелевого производства.

Сотрудниками Орловского государственного университета им. И.С. Тургенева (В.А. Беник, Е.Н. Грибанов, Э.Р. Оскотская) разработана методика определения антибиотиков тетрациклиновой группы в природных водах, включающая их сорбционное концентрирование алюмосиликатом, десорбцию и хроматографическое определение.

Несколько докладов были посвящены магнитным материалам. Так, В.А. Кецко, М.Н. Смирнова и др. (ИОНХ РАН) синтезировали новые материалы для устройств магнитоплазмоники на основе церийсодержащих феррогранатов [16]. Сотрудниками ИОНХ РАН О.Г. Эллерт, А.В. Егорышевой обнаружены необычные магнитные свойства тройных пироксенов, содержащих висмут и лантан: от кооперативного парамагнетизма до скошенного антиферромагнетизма и возвратного спинового стекла. Фазовые равновесия в системе из арсенидов кадмия и марганца исследованы С.Ф. Маренкиным, А.И. Рилем. Обнаружен ряд составов, перспективных в качестве сенсоров температуры и магнитного поля [17–19].

Сотрудниками Самарского государственного технического университета И.К. Гаркушиным с коллегами исследованы фазовые равновесия в широком круге многокомпонентных солевых систем. Результаты могут найти применение в различных областях техники: в химических источниках тока, системах хранения тепловой энергии и в других областях науки и техники [20, 21].

При изучении фазовых равновесий в системах нитрат натрия–нитрат калия и сульфат лития–сульфат натрия в поллитермических условиях П.П. Федоровым (ИОФ РАН) установлены превращения фазовых переходов второго рода в фазовые переходы первого рода, которым на фазовых диаграммах отвечают три критические точки. Полученные данные являются вкладом в теорию физико-химического анализа.

Широко развиваются расчетные методы в физико-химическом анализе. В Санкт-Петербургском государственном университете (К.А. Золотовский, А.М. Тойкка, А.В. Петров) методами молекулярной динамики определены границы устойчивости в расслаивающихся жидкофазных системах. Результаты применимы для анализа свойств промышленно значимых смесей пропилацетат–вода и этилпропионат–вода.

В.Д. Балдановым, А.Э. Зеленой и В.И. Луцыком (Институт физического материаловедения

СО РАН) построена 3D-компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы марганец—медь—никель, которая будет использована при синтезе сплавов заданного состава [22].

Авторский коллектив из Физико-технического института НАН Беларуси и Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (Б.Б. Хина, В.Е. Бабюк, П.Г. Габдуллин, О.Е. Квашенкина) предложил новый метод расчета адиабатической температуры СВС в системе никель—алюминий [23].

Новые фундаментальные подходы, дающие возможность применять основные принципы физико-химического анализа (принципы непрерывности, соответствия и совместимости) к неравновесным системам, предложены М.Л. Хейфецем, С.А. Чижиком, П.А. Витязем, В.Т. Сенютем и А.Г. Колмаковым (ОИМ, ИТМ, ИПФ НАН Беларуси, ИМЕТ РАН). Эти авторы выполнили исследования условий и режимов синтеза нанодIAMAZных материалов из шихты, содержащей частицы нанодIAMAZа и наночастицы графитоподобного углерода.

В ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН А.Г. Касиковым, В.В. Семушиным и П.В. Смирновым установлены факторы, влияющие на морфологию поверхности электролитного кобальта Кольского ГМК и разработаны меры, позволяющие полностью исключить питтинговую коррозию и получить кобальт высокого качества.

Работы, направленные на создание методов синтеза оксидных материалов различного назначения, также широко представлены на XII Международном Курнаковском совещании. Так, коллектив из ИОНХ РАН, МГУ, РХТУ, НИУ ВШЭ (С.В. Голодухина, К.Р. Латыпова, Л.С. Разворотнева, Е.Ю. Либерман и А.В. Егорышева) разработал методику синтеза новых катализаторов окисления оксида углерода на основе антимонатов железа, кобальта и никеля [24].

Конструкционные вспененные геополимерные материалы на основе золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС получены Е. Яценко, Б.М. Гольцман, Л.А. Яценко, А.И. Извариным (Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова) [25].

В результате изучения взаимодействия в системах оксид алюминия—нитрид алюминия—оксид титана Л.Г. Скворцовой, А.В. Ищенко, Н.С. Ахмадуллиной и Ю.Ф. Каргиным (ИМЕТ РАН, Российский технологический университет, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина) получены образцы керамических материалов, оксонитриды алюминия, легированные ионами титана.

Совещание показало, что физико-химический анализ по-прежнему является фундаментальной

основой химико-технологических процессов переработки природного и техногенного сырья, направленного поиска и контролируемого синтеза новых химических веществ и материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040115>
2. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. и др. // Химическая технология. 2021. Т. 22. № 10. С. 444. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-10-444-446>
3. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Химическая технология. 2021. Т. 22. № 7. С. 290. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-7-290-293>
4. Данилов В.П., Барановская В.Б., Фролова Е.А. и др. // Химическая технология. 2022. Т. 23. № 3. С. 105. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-3-105-108>
5. Кистанова Н.С., Мукминова А.Р., Конева И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1620. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2111012X>
6. Belosludseva A.I., Shabanov R.A., Kistanova N.S. et al. // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2020. V. 10. № 3. Р. 246. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-3-246-256>
7. Кистанова Н.С., Кудряшова О.С., Мазунин С.А. и др. // Способ определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений, RU 2529163 C1, 27.09.2014, 2014.
8. Кистанова Н.С., Мазунин С.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1248. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2009007X>
9. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 50. <https://doi.org/10.1134/S0044453718120300>
10. Misikov G., Toikka M., Samarov A. et al. // Fluid Phase Equilib. 2022. V. 552. P. 113265. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113265>
11. Senina A., Samarov A., Toikka M. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 345. P. 118246. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118246>
12. Trofimova M., Misikov G., Samarov A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 161. P. 106515. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106515>
13. Toikka M., Vernadskaya V., Samarov A. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 471. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.009>
14. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. № 2. P. 428. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00753>
15. Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova C.E. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2021. V. 12. № 2. P. 210. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>

16. *Ril' A.I., Marenkin S.F., Volkov V.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 892. P. 162082.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162082>
17. *Риль А.И., Маренкин С.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1469.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21100147>
18. *Kulatov E.T., Uspenskii Y.A., Oveshnikov L.N. et al.* // Acta Mater. 2021. V. 219. P. 117249.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117249>
19. *Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 224.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22020064>
20. *Сухаренко М.А., Гаркушин И.К., Керимова К.И.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 2. С. 159.
<https://doi.org/10.31857/S004445372202025X>
21. *Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Baldanov V.D.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 4. С. 466.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10551>
22. *Kvashenkina O.E., Eidelman E.D., Osipov V.S. et al.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 7. P. 1144.
<https://doi.org/10.1134/S1063784220070117>
23. *Golodukhina S.V., Razvorotneva L.S., Egorysheva A.V. et al.* // Dokl. Chem. 2021. V. 500. № 2. P. 199.
<https://doi.org/10.1134/S0012500821100013>
24. *Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Trofimov S.V. et al.* // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 7. P. 2587.
<https://doi.org/10.3390/ma15072587>