

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 2

Февраль 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 2, 2023

Тема выпуска: Термодинамика и материаловедение
(к 90-летию со дня рождения академика Ф.А. Кузнецова)
Редакторы: К.С. Гавричев, Н.И. Мацкевич

Предисловие 157

Синтез и свойства неорганических соединений

Плотность, тепловое расширение, энтальпия, теплоемкость и теплопроводность
кальция в интервале температур 720–1290 К

*Р. Н. Абдуллаев, Р. А. Хайрулин, А. Ш. Агажанов,
А. Р. Хайрулин, Ю. М. Козловский, Д. А. Самошкин* 158

Термодинамическое исследование летучего комплекса бензоилтрифторацетоната
магния с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином

*Е. С. Викулова, С. В. Сысоев, А. В. Сартакова, Э. А. Рихтер,
В. А. Рогов, А. А. Назарова, Л. Н. Зеленина, Н. Б. Морозова* 167

Координационные соединения

Термодинамическое исследование процессов сорбции газообразного ферроцена
на металлоорганическом каркасе $[Zn_4(ndc)_4(ur)_2(dmf)]$

Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, С. А. Сапченко, Н. В. Гельфонд 174

Влияние положения заместителей на давление насыщенного пара
тетрафторзамещенных фталоцианинов цинка

Д. В. Бонегардт, С. В. Трубин, А. С. Сухих, Д. Д. Клямер, Т. В. Басова 181

Теоретическая неорганическая химия

Уравнение состояния периклаза на основе функций Планка–Эйнштейна

*А. В. Перевожиков, А. И. Максимов, И. И. Бабаян,
Н. А. Коваленко, И. А. Успенская* 191

Физические методы исследования

Термодинамика монокристаллов на основе молибдата цезия: стандартная
энтальпия образования, энтальпия решетки, теплоемкость

*Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, В. А. Трифонов, Д. А. Самошкин,
А. А. Чернов, С. В. Станкус, С. А. Лукьянова,
В. Н. Шлегель, В. П. Зайцев, В. А. Кузнецов* 203

Физико-химический анализ неорганических систем

Термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния
и редкоземельных элементов при высоких температурах

В. А. Ворожцов, В. Л. Столярова, С. А. Кириллова, С. И. Лопатин 209

Комплексы скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом —
предшественники для химических газофазных процессов:
синтез, структура, термические свойства

А. М. Макаренко, Н. В. Куратьева, Д. П. Пищур, К. В. Жерикова 221

Термохимические исследования соединений на основе оксидов висмута,
диспрозия, самария, ниобия

*Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, Н. В. Гельфонд, Е. Н. Ткачев,
М. Ю. Мацкевич, О. И. Ануфриева, П. П. Безверхий* 229

Термодинамические свойства растворов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ <i>А. В. Нестеров, А. М. Демченко, А. А. Поташиников, А. Л. Восков, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская</i>	234
Термодинамическая характеристика летучих алкиламинборанов как прекурсоров формирования пленок BC_xN_y <i>С. В. Сысоев, В. С. Суляева, М. Л. Косинова</i>	241

Физикохимия растворов

Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ <i>А. В. Дзубан, А. А. Новиков, А. В. Нестеров, Ш. Цяньчэнь, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская</i>	248
--	-----

Неорганические материалы и наноматериалы

CVD-синтез пленок графитоподобного нитрида углерода из меламина <i>Е. Н. Ермакова, Е. А. Максимовский, И. В. Юшина, М. Л. Косинова</i>	256
Влияние фтора на термолюминесценцию в LiMgPO_4 <i>М. О. Калинин, Д. А. Акулов, О. И. Гырдасова, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Н. И. Медведева, Д. Г. Келлерман</i>	265
Высокотемпературные электропроводящие полимерные композиты с одностенными углеродными нанотрубками <i>В. А. Кузнецов, А. А. Федоров, Б. Ч. Холхоев, Е. Н. Ткачев, А. С. Буинов, В. Ф. Бурдуковский</i>	271
Влияние условий синтеза на термолюминесценцию LiMgPO_4 <i>О. И. Гырдасова, М. О. Калинин, Д. А. Акулов, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман</i>	277
Роль SiO_2 в образовании гидратных фаз в присутствии CH_4/CO_2 <i>Ю. Ю. Божко, Р. К. Жданов, К. В. Гец, О. С. Субботин, В. Р. Белослудов</i>	283

ПРЕДИСЛОВИЕ

DOI: 10.31857/S0044457X22700179, EDN: LRQFDW

Настоящий спецвыпуск посвящен одному из актуальных направлений современной науки — “Термодинамике и материаловедению” и приурочен к 90-летию со дня рождения академика Федора Андреевича Кузнецова.

Невозможно себе представить развитие любой области науки и техники без новых материалов, они необходимы для освоения космического пространства, развития неосвоенных территорий, таких как Арктика, экологически чистых технологий, медицины, электронной промышленности и др. Для быстрого предсказания и создания новых материалов используется широкий комплекс физико-химических методов, в частности термодинамика. Термодинамика позволяет предсказать направления изменения свойств соединений и систем, оптимизировать условия синтеза материалов, определить устойчивость, деградацию и объяснить природу многих процессов при создании новых материалов.

Академик Федор Андреевич Кузнецов (12.07.1932 (Иркутск)—4.02.2014 (Новосибирск)) — выдающийся советский и российский физико-химик, многие годы посвятивший развитию направления “Термодинамики и материаловедения”. В самые сложные годы перестройки Ф.А. Кузнецов был директором Института неорганической химии СО РАН (1983—2005 гг.) и од-

новременно возглавлял созданный им отдел, который сначала назывался Отделом химии материалов для микроэлектроники, а затем был переименован в Отдел химии функциональных материалов. В 1981 г. в составе коллектива (проф. Г.Ф. Воронин (МГУ) и др.) академик Ф.А. Кузнецов был удостоен Государственной премии СССР за цикл исследований по химической термодинамике полупроводников. Он также широко известен как международный деятель: в Российской академии наук Ф.А. Кузнецов отвечал за связи с Востоком (Япония, Индия и др.), был членом CODATA. Совместно со своими учениками (д. х. н. Н.И. Мацкевич, к. х. н. Ю.Г. Стенин) основал в 2001 г. Сибирско-Уральский семинар “Термодинамика и материаловедение”, который после присоединения к организаторам Санкт-Петербургской школы ученых стал симпозиумом по “Термодинамике и материаловедению”. С 2001 по 2022 гг. проведено 14 симпозиумов в Новосибирске, Екатеринбурге, Санкт-Петербурге.

В спецвыпуске представлены работы ведущих школ России по термодинамике и материаловедению из Санкт-Петербурга, Москвы, Нижнего Новгорода, Новосибирска, Екатеринбурга и др. Составители надеются, что выпуск будет полезен широкому кругу ученых.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК [536.2+536.4+536.6]:669.891

ПЛОТНОСТЬ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ, ЭНТАЛЬПИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КАЛЬЦИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 720–1290 К

© 2023 г. Р. Н. Абдуллаев^а, *, Р. А. Хайрулин^а, А. Ш. Агажанов^а,
А. Р. Хайрулин^а, Ю. М. Козловский^а, Д. А. Самошкин^а

^аИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: abdullaev.rasul88@gmail.com

Поступила в редакцию 02.09.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Теплофизические свойства кальция (чистотой 99.75 вес. %) экспериментально исследованы с высокой точностью в интервале температур 720–1290 К твердого и жидкого состояний с использованием dilatометрического метода, метода просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения, метода смешения и метода лазерной вспышки. Исследовано поведение плотности, энтальпии и коэффициента теплопроводности кальция в области плавления–кристаллизации. Измеренное значение теплоты плавления составило 8075 Дж/моль, относительного изменения плотности при плавлении – 3.3%, относительного изменения коэффициента теплопроводности при плавлении – 26%. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. Результаты измерений при температурах выше 720 К либо значительно уточняют имеющиеся литературные данные, либо являются единственными на настоящий момент. Подтверждено, что теплоемкость жидкого кальция постоянна в интервале 1115–1290 К. Построены аппроксимационные уравнения и разработана таблица рекомендуемых значений исследованных свойств кальция в интервале температур 720–1290 К, включающем твердое и жидкое состояния.

Ключевые слова: твердое состояние, жидкое состояние, плавление, теплофизические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22601638, **EDN:** LRJQST

ВВЕДЕНИЕ

Щелочноземельные металлы все чаще предлагаются в качестве корректирующих добавок в материалы, перспективные для использования в различных отраслях промышленности [1–7]. Однако вплоть до настоящего времени данные металлы остаются одними из наименее изученных (за исключением магния). Надежное исследование их теплофизических свойств проводилось лишь в небольшой области вокруг комнатной температуры [8–15]. При этом проблема состоит не только в существенном разбросе имеющихся в литературе данных, но и в характерных различиях предлагаемых температурных зависимостей [8, 9]. В пересмотре и уточнении в первую очередь нуждаются экспериментальные и расчетные данные, полученные при температурах выше ~700 К твердого и жидкого состояний, а также в области фазовых переходов.

Хорошим примером разброса, фрагментарности и противоречивости накопленных на сегодняшний день результатов служит обзор данных

по теплофизическим свойствам одного из наиболее распространенных металлов в природе – кальция [8–27]. Согласно [16–20], даже экспериментальные данные по плотности кальция в окрестности комнатной температуры имеют разброс более 3%, хотя обычно измерение данного параметра проводится наиболее точно по сравнению с другими теплофизическими свойствами. Далее до температуры ~716 К, где кальций существует в виде α -модификации с кубической градиентрированной решеткой, рекомендуемые данные и температурные зависимости плотности, коэффициентов теплового расширения, энтальпии и теплоемкости [8–10, 13, 14] показывают не плохое согласие между собой. Однако выше ~716 К (в области существования β -модификации кальция с объемно-центрированной кубической решеткой, жидкого состояния, а также фазового перехода между ними) экспериментальные данные либо единичны, либо существенно отличаются друг от друга [8, 9, 21–25]. По коэффициенту теплопроводности кальция данные находятся в еще

худшем состоянии. По мнению авторов настоящей работы, исследование теплопроводности этого металла проводилось лишь в работах [26, 27] до температур, не превышающих 500 К. При этом в [26, 27] не приводится чистота использованного кальция, а различие между результатами для разных образцов доходит до ~ 1.5 раз.

Столь скудное состояние имеющейся на настоящий момент информации о теплофизических свойствах кальция при температурах выше 720 К связано с рядом экспериментальных трудностей, общих для всех щелочноземельных металлов. Среди наиболее вероятных причин недостатка или отсутствия достоверных экспериментальных данных в первую очередь стоит выделить их высокую химическую активность, высокое давление паров в жидком состоянии, недостаточную чистоту исходного исследуемого металла и ее изменение во время эксперимента. Перечисленные проблемы могут быть решены путем использования дистиллированного кальция, проведения экспериментов в герметичных ячейках из не взаимодействующих с кальцием материалов (вакуумированных или заполненных высокочистым инертным газом) и путем применения бесконтактных методов исследования теплофизических свойств веществ (в частности, гамма-метода и флэш-метода). Такой подход уже использован при исследовании теплофизических свойств магния в твердом и жидком состояниях [28, 29].

Существующие на настоящий момент знания о теплофизических свойствах кальция не позволяют адекватно оценить и спрогнозировать перспективы его практического применения (в сверхлегких конструкционных материалах, биосовместимых и биоразлагаемых сплавах, анодных материалах, материалах-абсорбентах водорода и др.), затрудняют установление общих закономерностей изменения макроскопических характеристик металлов в зависимости от положения в Периодической системе элементов, а также оптимизацию процессов синтеза соединений на их основе.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование плотности, теплового расширения, энтальпии, теплоемкости и теплопроводности кальция в интервале температур 720–1290 К конденсированного состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные ранее исследования [17, 20, 26] сходятся в выводах о существенном влиянии примесей на качество измерений физических свойств кальция. В настоящей работе для приготовления образцов использовали дистиллированный кальций с чистотой не менее 99.75 вес. % ($\text{Fe} < 0.00056\%$, $\text{Cu} < 0.0015\%$, Mg , $\text{Na} < 0.018\%$, $\text{Mn} <$

0.0013% , $\text{Li} < 0.001\%$, $\text{Ba} < 0.00005\%$, $\text{Sr} < 0.2\%$). Основной примесью оказался стронций, обладающий схожими с кальцием свойствами и не образующий с ним каких-либо соединений [18]. Его доля не превышала 0.2 вес. %, что не должно оказывать заметного влияния на измерения. Для исследования термических, калорических и транспортных свойств кальция при высоких температурах были изготовлены измерительные ампулы из тантала марки ТВЧ-1 и молибдена марки МЧВП. Все детали измерительных ячеек предварительно отжигали в вакууме (при давлении не более 1 мПа) в течение 1 ч в области температур 800–1100 К. Известно [30], что молибден практически не взаимодействует с кальцием при температурах до 1300 К — растворимость молибдена в расплаве кальция при температуре 1200 К не превышает 0.00035 ат. % [30]. Опыт использования тантала в экспериментальных исследованиях жидкого кальция [23, 26] свидетельствует об отсутствии значительного взаимодействия между этими металлами. Следует отметить, что воспроизводимость результатов для различных термических циклов исследования теплофизических свойств расплава кальция в настоящей работе подтверждает химическую инертность этого металла по отношению к материалам ампул (танталу и молибдену). Заполнение измерительных ячеек образцами кальция проводили в перчаточном боксе в атмосфере высокочистого аргона (99.992 об. %). Герметизацию ампул с кальцием осуществляли аргонно-дуговой сваркой непосредственно в инертной атмосфере бокса.

Для исследования теплофизических свойств кальция в настоящей работе применяли экспериментальные установки и методы, использованные ранее при изучении свойств чистого магния [28, 29]. Измерение относительного удлинения ϵ и линейного коэффициента теплового расширения α твердого кальция в интервале температур 780–950 К проводили dilatометрическим методом с применением dilatометра DIL-402C [31, 32]. Образец кальция — сплошной бездефектный слиток цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 25 мм с отшлифованными плоскопараллельными торцами. Эксперименты на dilatометре DIL-402C проводили в атмосфере высокочистого гелия. Неопределенности данного метода были оценены ранее [31, 32] — ошибка измерения α составила 1–3%. Температурную зависимость плотности β -модификации кальция $\rho_c(T)$ рассчитывали с использованием данных о тепловом расширении, полученных на dilatометре, и значения плотности ρ_f при комнатной температуре T_r , измеренного методом Архимеда в силиконовом масле с точностью 0.05%.

Плотность и тепловое расширение кальция в области плавления—кристаллизации и в жидком

состоянии исследовали методом просвечивания образцов узким пучком монохроматического гамма-излучения на установке ГП-2 [32, 33]. В качестве источника гамма-квантов с энергией 662 кэВ использовали ампулу с изотопом цезия 137. На пути пучка гамма-квантов в печи ГП-2, заполненной аргоном, располагали образец кальция в цилиндрической молибденовой ампуле диаметром 39 мм и высотой 70 мм. В крышку ампулы вварена тонкостенная молибденовая гильза для хромель-алюмелевой термопары (тип К), использованной для измерения температуры образца в гамма-экспериментах. Для расчетов плотности кальция в твердом ρ_c и жидком ρ_m состояниях применяли относительный вариант гамма-метода с использованием данных дилатометрических экспериментов и следующих формул:

$$\rho_c(T) = \rho_r \left\{ \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_r)/J(T_r)]} \right\}^{3/2}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \rho_m(T) = \\ = \rho_m(T_f) \left\{ \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_f)/J_f]} \right\} \left\{ \frac{1 + \bar{\alpha}_g(T_f)(T_f - T_r)}{1 + \bar{\alpha}_g(T)(T - T_r)} \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где J и J_0 — интенсивности гамма-излучения, проходящего через ампулу с образцом и без него соответственно; J_L — интенсивность гамма-излучения, прошедшего через ампулу с жидким образцом при температуре плавления; T_f — температура плавления кальция; $\bar{\alpha}_g$ — средний линейный коэффициент теплового расширения молибдена. Значение относительного скачка плотности $\delta\rho_f$ кальция при плавлении рассчитывали из соотношения:

$$\delta\rho_f = \frac{\rho_c(T_f) - \rho_m(T_f)}{\rho_c(T_f)} = \frac{\ln(J_L/J_S)}{\ln(J_0(T_f)/J_S)}, \quad (3)$$

где J_S — интенсивность гамма-излучения, прошедшего через ампулу с твердым образцом при температуре плавления. При построении итоговых температурных зависимостей плотности и коэффициентов теплового расширения кальция использовали как данные дилатометрических экспериментов, так и результаты измерений гамма-методом с учетом их преимуществ и особенностей: в твердом состоянии предпочтение отдается дилатометрическому методу как более точному и чувствительному, в жидком состоянии и в области плавления—кристаллизации — гамма-методу. Неопределенности измеренных значений плотности и объемного коэффициента теплового расширения расплава кальция лежат в интервалах 0.3–0.5 и 3–4% соответственно.

Измерение инкремента энтальпии $H_T - H_{298}$ и теплоемкости C_p твердого и жидкого кальция проводили методом смешения на массивном

изотермическом калориметре, подробное описание которого приведено в [34, 35]. Герметичная танталовая ампула с образцом подвешивается в электропечи калориметра, заполненной атмосферой высокочистого аргона (99.992 об. %). Температура образца измеряется Pt/Pt-Rh-термопарой (тип S), которая находится непосредственно внутри измерительной ячейки в защитной танталовой гильзе. Перед основными экспериментами с кальцием на калориметре проводили серии тарировочных экспериментов: определение коэффициента теплоотдачи калориметрического блока и его теплового эквивалента, измерение массовой энтальпии пустой танталовой ампулы. Условия проведения тарировочных экспериментов с пустой ампулой были идентичны основным. Одним из преимуществ сконструированного в ИТ СО РАН калориметра является предусмотренный автоматический режим сброса ампулы, что позволяет компенсировать погрешности, связанные с потерями тепла ампулой в тарировочных и основных экспериментах. Апробация экспериментальной установки на сапфире [34] показала, что данное преимущество с рядом других позволяет ограничить относительную погрешность измерения энтальпии и теплоемкости до значений, не превышающих 0.2 и 4% соответственно.

Исследование тепло- и температуропроводности кальция проводили методом лазерной вспышки [36] на установке LFA-427. В интервале температур 720–900 К измерения проводили с использованием стандартного варианта флэш-метода на однородном и бездефектном образце кальция в форме таблетки диаметром 12 мм и высотой 1.5 мм с плоскопараллельными отшлифованными торцами (далее цилиндрический образец). Нижняя сторона таблетки кальция нагревается коротким (<1 мс) лазерным импульсом, при этом с помощью ИК-детектора регистрируется временная зависимость температуры ее верхней поверхности. Из вида данной зависимости с использованием двумерной радиационной модели [37, 38] определяется температуропроводность a образца. Общая погрешность определения температуропроводности данным способом лежит в интервале 2–4%. Теплопроводность λ кальция рассчитывали по результатам измерений температуропроводности, удельной массовой теплоемкости C_p , и плотности ρ , используя соотношение:

$$\lambda = a\rho C_p. \quad (4)$$

В области плавления—кристаллизации и жидкого состояния измерение коэффициента теплопроводности кальция проводили модифицированным вариантом метода лазерной вспышки [39], приспособленным для исследования жидких и пластичных материалов. Образец кальция располагался в герметичной молибденовой ампуле

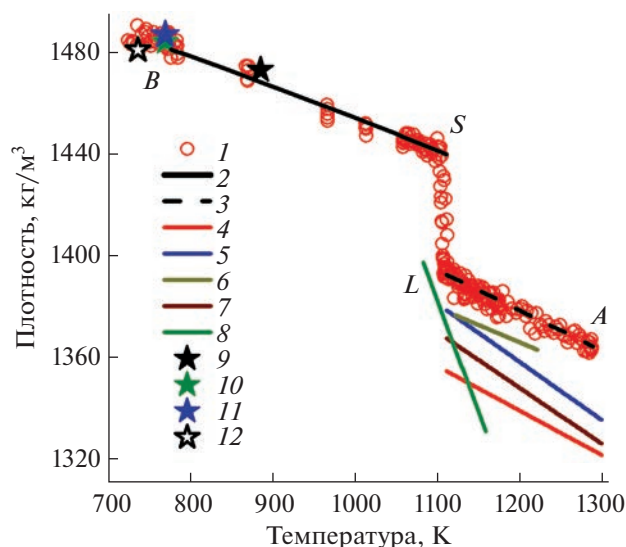


Рис. 1. Температурная зависимость плотности кальция в твердом состоянии (*BS*), в области плавления—кристаллизации (*SL*) и в области жидкого состояния (*LA*): 1 — данные гамма-экспериментов; 2 — результаты дилатометрических измерений; 3 — зависимость (6); 4 — экспериментальные данные [21]; 5 — рекомендованная зависимость [21]; 6 — данные [22]; 7 — данные [23]; 8 — данные [24]; 9 — данные [18]; 10 — данные [17] для кальция чистотой 99.96 вес. %; 11 — данные [17] для кальция чистотой 99.66 вес. %; 12 — данные [19].

так, что в расплавленном состоянии металл заполнял тонкую (толщиной 2.5 мм) плоскопараллельную область между тиглем ампулы и ее крышкой. В данном случае ИК-детектор снимает термограмму с верхней поверхности молибденовой крышки измерительной ячейки. При обработке полученных данных проведено численное решение двумерного нестационарного уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах с использованием разработанного пакета программ [39], реализующего трехслойную модель тигель—расплав—крышка. Данная модель учитывает геометрию измерительной ячейки, а также начальные и граничные условия задачи, подробно описанные в [39, 40]. Входящие в расчетную модель данные по теплофизическим свойствам материала ячейки были взяты из следующих источников: линейный коэффициент теплового расширения молибдена и плотность молибдена — из работы [41], коэффициент температуропроводности молибдена — из [42], теплоемкость молибдена — из [41]. Оценка полученных данных вариантом флэш-метода экспериментальных данных по коэффициентам теплопроводности и температуропроводности расплавов варьирует от 4 до 6% [29, 40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены дилатометрические исследования относительного удлинения и линейного коэффициента теплового расширения β -кальция в интервале 780–950 К. Результаты, полученные в ходе двух циклов нагрева—охлаждения образца, совпали друг с другом в пределах погрешностей измерений, что указывает на отсутствие существенного загрязнения исследуемого кальция атмосферой печи дилатометра. Совместная обработка экспериментальных значений α методом наименьших квадратов дает следующую температурную зависимость:

$$\alpha = 12.89 + 0.016715T, \quad (5)$$

где α в 10^{-6} K^{-1} , T в К.

При комнатной температуре 293.15 К проводили измерение плотности кальция методом Архимеда в силиконовом масле. Измеренное значение плотности $\rho_f = 1535.8 \pm 0.8 \text{ kg/m}^3$ лежит примерно в середине разброса имеющихся в литературе экспериментальных данных [16–20]. С использованием ρ_f и уравнения (5) построена температурная зависимость плотности β -кальция, изображенная на рис. 1.

В более широком интервале температур 730–1290 К исследование плотности кальция проведено гамма-методом. На рис. 1 видно, что результаты дилатометрических и гамма-экспериментов совпадают друг с другом в пределах случайных погрешностей последних. Сравнение значений плотности β -кальция, рассчитанных из параметров кристаллической решетки [17–19], с нашими данными показывает их хорошее согласие между собой, особенно с результатом [17] для кальция чистотой 99.96 вес. %.

Измеренное гамма-методом значение скачка плотности при плавлении—кристаллизации кальция составило $3.3 \pm 0.2\%$. В литературе не удалось обнаружить сведений о прямых измерениях скачков объема кальция при плавлении. В работе [43] приведено значение $\delta\rho_f = 4.26\%$, рассчитанное по уравнению Клапейрона—Клаузиуса. Такое отличие рассчитанной величины $\delta\rho_f$ от экспериментальной, вероятно, указывает на недостаточную надежность литературных данных о наклоне линии равновесия твердой и жидкой фаз на P – T -диаграмме этого металла.

Аппроксимация полученных гамма-методом экспериментальных данных по плотности расплава кальция методом наименьших квадратов дает следующую температурную зависимость:

$$\rho_m = 1569.7 - 0.1596T, \quad (6)$$

где ρ_m в kg/m^3 .

На рис. 1 приведено сравнение зависимости (6) с имеющимися в литературе данными [21–24]. Значительный разброс результатов [21–24] по

плотности и коэффициентам теплового расширения жидкого кальция связан с недостатками высокотемпературных исследований плотности химически активных расплавов стандартными методами, использованными в [21–24]: недостаточная чистота используемых образцов или их загрязнение в ходе экспериментов, наличие газовых включений в образце или на границе расплав–тигель (пикнометрический метод [24]) или расплав–пробное тело (метод Архимеда [22]), ошибки в определении глубины погружения капилляра в исследуемую жидкость (метод максимального давления в газовом пузырьке [21, 23]) и др. Несовершенства примененных в [21–24] методик удалось избежать в настоящей работе путем использования герметичной молибденовой ампулы для защиты дистиллированного кальция от загрязнений и бесконтактного гамма-метода, исключающего также ошибки, связанные с массой и геометрическими размерами образца. С учетом вышесказанного полученные в настоящей работе результаты по плотности (в том числе по скачку плотности) и коэффициентам теплового расширения твердого β -кальция и расплава этого металла могут быть рекомендованы в качестве справочных как наиболее надежные или единственные на данный момент.

Инкремент энтальпии $H_T - H_{298}$ кальция измеряли методом смешения в ходе 15 экспериментов: 8 в твердом состоянии и 7 в жидком. Соответствующие экспериментальные точки представлены на рис. 2. Аппроксимация данных по энтальпии β -кальция полиномом второй степени методом наименьших квадрат (с учетом значения $H_T - H_{298} = 0$ Дж/моль при $T = 298.15$ К) дала следующую температурную зависимость энтальпии магния в области твердого состояния:

$$H_T - H_{298} = -5389 + 21.986T + 6.719 \times 10^{-3}T^2, \quad (7)$$

где $H_T - H_{298}$ в Дж/моль. В отдельном эксперименте в ходе охлаждения жидкого кальция было проведено измерение температуры фазового перехода расплав–твердое состояние — $T_f = 1114.9 \pm 1.5$ К. Затвердеванию расплава в танталовых ампулах предшествовало небольшое переохлаждение. Значение T_f в пределах погрешностей измерений совпадает с рекомендуемыми значениями температуры плавления–кристаллизации 1115 ± 2 [8] и 1114 ± 3 К [9]. Данное наблюдение указывает на отсутствие значительного количества гидридов, оксидов и нитридов в исследованных образцах, поскольку их содержание в кальции в качестве примесей оказывает существенное влияние на температуру ликвидуса [30].

В жидком состоянии проводили аппроксимацию линейной зависимостью:

$$H_T - H_{298} = 35550 + 38.34(T - T_f). \quad (8)$$

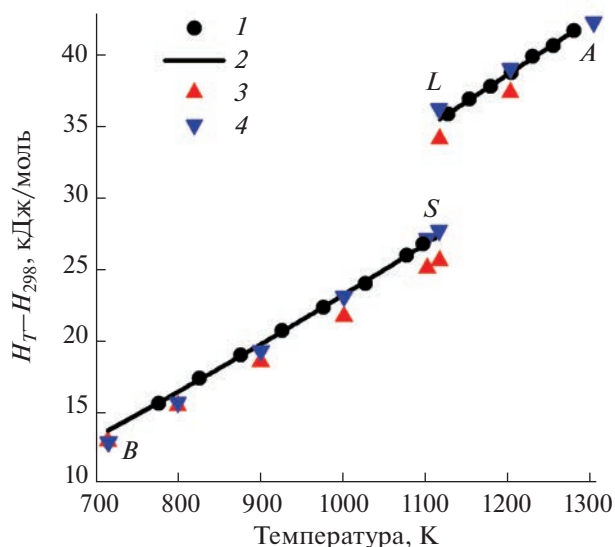


Рис. 2. Температурная зависимость энтальпии кальция в области твердого (BS) и жидкого (LA) состояний: 1 — экспериментальные данные настоящей работы; 2 — зависимости (7), (8); 3 — данные [8]; 4 — данные [9].

Для расчета теплоты плавления кальция $\Delta H_f = 8075 \pm 30$ Дж/моль зависимости (7), (8) экстраполировали к температуре плавления. Полученное ΔH_f значение оказалось ниже рекомендованных 8540 ± 200 [8] и 8510 ± 160 Дж/моль [9] даже с учетом суммарных погрешностей, однако согласуется с экспериментальным результатом $8340 \pm \pm 250$ Дж/моль [25].

Температурная зависимость теплоемкости β -кальция, приведенная на рис. 3, получена дифференцированием уравнения (7):

$$C_p = 21.99 + 13.44 \times 10^{-3}T, \quad (9)$$

где C_p в Дж/(моль К). В жидком состоянии, согласно выражению (8), теплоемкость кальция постоянна до 1280 К и равна:

$$C_p = 38.3 \pm 1.5 \text{ Дж/(моль К)}. \quad (10)$$

Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают выводы [8] о независимости теплоемкости расплава кальция от температуры в интервале T_f –1280 К (рис. 3), а значение теплоемкости (10) немного превышает рекомендованную в [8] величину $C_p = 38$ Дж/(моль К).

На рис. 2, 3 представлены рекомендованные [8, 9] температурные зависимости энтальпии и теплоемкости кальция при $T > 720$ К. Сравнение рекомендаций [8, 9] демонстрирует разные подходы авторов данных обзоров к анализу надежности имевшихся к тому времени экспериментальных работ по исследованию калорических свойств кальция при высоких температурах. До

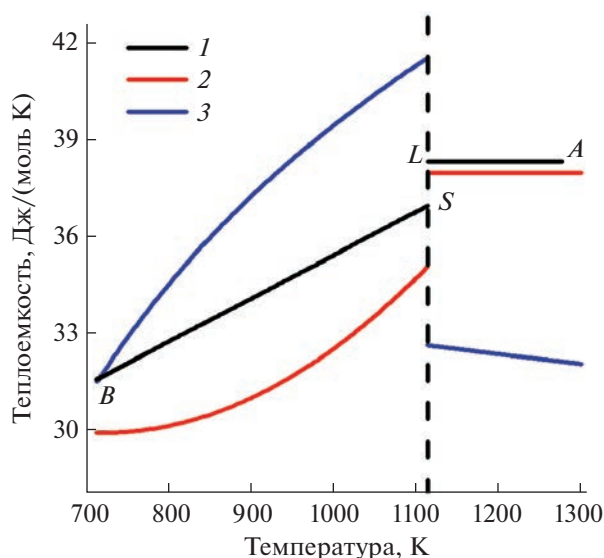


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кальция в области твердого (*BS*) и жидкого (*LA*) состояний: 1 – зависимости (9), (10); 2 – данные [8]; 3 – данные [9]; пунктирная линия соответствует температуре плавления кальция.

~715 К выводы [8, 9] для α -кальция хорошо согласуются друг с другом. Однако, как видно из рис. 2, 3, выше 720 К авторы [8, 9] отдают предпочтение разным экспериментальным работам при построении рекомендуемых таблиц и температурных зависимостей калорических свойств жидкого и β -кальция. Так, в обзоре [9] при построении $C_p(T)$ в интервале 717–1830 К в основном использовали результаты [25], полученные импульсно-дифференциальным методом. Однако авторы [8] посчитали данные [25] недостаточно надежными, обладающими значительными измерительными ошибками. По этой причине в [8] отдали предпочтение результатам измерений, выполненным методом смешения. Как видно из рис. 3, полученная в настоящей работе зависимость теплоемкости (9) от температуры для β -кальция лежит между рекомендациями [8, 9], представляясь неким компромиссом между ними, а в жидком состоянии определенное нами значение C_p (10) подтверждает оценку [8].

Имеющаяся в литературе информация о транспортных свойствах кальция куда более скудная, чем сведения о его термических и калорических свойствах. Так, известно лишь о двух экспериментальных работах [26, 27], где было проведено исследование теплопроводности α -кальция (чистота, к сожалению, не приведена) до ~470 К. Поэтому, согласно нашим сведениям, полученные в настоящей работе методом лазерной вспышки экспериментальные данные по коэффициентам тепло- и температуропроводности жидкого и β -кальция являются первыми и единственными. Результаты

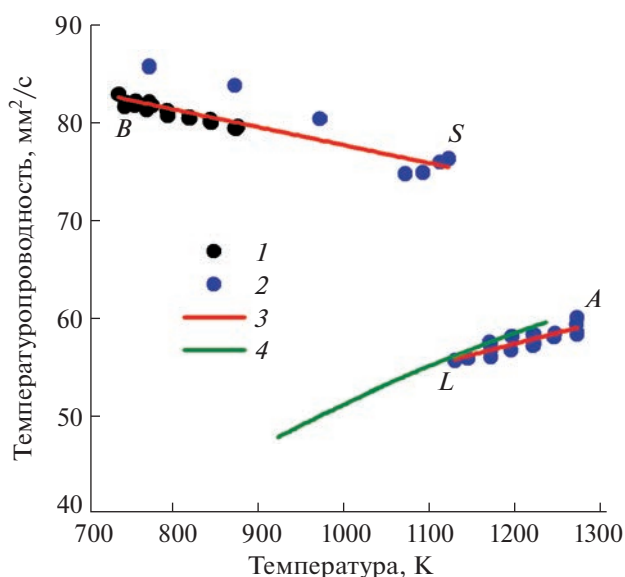


Рис. 4. Температурная зависимость температуропроводности кальция в области твердого (*BS*) и жидкого (*LA*) состояний: 1 – экспериментальные данные, полученные на цилиндрическом образце; 2 – экспериментальные данные, полученные на образце в герметичной молибденовой ампуле; 3 – зависимости (12), (14); 4 – данные для расплава чистого магния [29].

измерений для цилиндрического образца кальция и образца в герметичной молибденовой ампуле приведены на рис. 4, 5. Воспроизводимость полученных в различных циклах нагрева–охлаждения результатов подтверждает отсутствие существенного загрязнения образцов в ходе экспериментов. Более того, из рис. 4, 5 видно, что полученные различными вариантами флэш-метода данные по коэффициентам тепло- и температуропроводности твердого кальция совпадают друг с другом в пределах суммарных погрешностей измерений. Совместная обработка методом наименьших квадратов результатов по теплопроводности λ и температуропроводности a для цилиндрического и загерметизированного в молибденовой ампуле (вблизи температуры плавления) твердых образцов кальция дает следующие зависимости:

$$\lambda = 61.68 + 73.53 \times 10^{-3}T - 3.492 \times 10^{-5}T^2, \quad (11)$$

$$a = 96.22 - 18.42 \times 10^{-3}T, \quad (12)$$

где λ в Вт/(м К), a в мм²/с. Как видно из рис. 4 и 5, при плавлении кальция значения его коэффициентов тепло- и температуропроводности уменьшаются на ~26%. Аппроксимация результатов для жидкого состояния дает следующие линейные температурные зависимости:

$$\lambda = 51.05 + 20.69 \times 10^{-3}T, \quad (13)$$

$$a = 30.67 + 22.41 \times 10^{-3}T. \quad (14)$$

Таблица 1. Сглаженные значения теплофизических свойств кальция

Фаза	T , К	ρ , кг/м ³	$\beta \times 10^{-5}$, К ⁻¹	$H_T - H_{298}$, Дж/моль	C_p , Дж/(моль К)	λ , Вт/(м К)	a , мм ² /с
Твердое состояние β -фаза ОЦК	720	1487.1	7.4	13924	31.7	96.5	82.1
	750	1483.8	7.5	14880	32.1	97.2	81.9
	800	1478.1	7.8	16500	32.7	98.2	81.3
	850	1472.3	8.0	18154	33.4	99.0	80.7
	900	1466.3	8.3	19841	34.1	99.6	79.9
	950	1460.2	8.5	21562	34.8	100.0	79.0
	1000	1453.9	8.7	23316	35.4	100.3	78.0
	1050	1447.5	9.0	25104	36.1	100.4	77.0
	1100	1441.0	9.2	26926	36.8	100.3	75.9
	1114.9	1439.0	9.3	27475	37.0	100.3	75.6
	1114.9	1391.7	11.5	35550	38.3	74.1	55.7
Жидкое состояние	1150	1386.1	11.5	36896	38.3	74.8	56.4
	1200	1378.1	11.6	38813	38.3	75.9	57.6
	1250	1370.2	11.6	40730	38.3	76.9	58.7
	1290	1363.8	11.7	42263	38.3	77.7	59.6

В связи с отсутствием литературных данных на рис. 4 и 5 для сравнения приведены полученные ранее результаты [29] по коэффициентам температуропроводности и теплопроводности расплава другого щелочноземельного металла — магния. Видно, что зависимости температуропроводности жидких магния и кальция удивительным обра-

зом совпали друг с другом в интервале T —1250 К (рис. 4). Для коэффициента теплопроводности, согласно рис. 5, ситуация обратная — в жидком состоянии наблюдается сильное расхождение данных для чистых магния и кальция. Проведение анализа вероятных причин такого расхождения пока не представляется возможным в связи с отсутствием надежных данных по электропроводности расплавов этих металлов.

В табл. 1 собраны сглаженные и согласованные друг с другом значения исследованных в настоящей работе теплофизических свойств кальция в твердом и жидком состояниях: плотность ρ в кг/м³, объемный коэффициент теплового расширения $\beta = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)$ в 10^{-5} К⁻¹, энтальпия $H_T - H_{298}$ в Дж/моль, теплоемкость C_p в Дж/(моль К), коэффициент теплопроводности λ в Вт/(м К) и коэффициент температуропроводности a в мм²/с. Значения a в табл. 1 рассчитаны с использованием уравнения (4) и данных по ρ , C_p и λ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые надежные экспериментальные данные по плотности, коэффициентам теплового расширения, энтальпии, теплоемкости, коэффициентам теплопроводности и температуропроводности кальция в интервале температур 720–1290 К твердого (для β -фазы кальция с ОЦК решеткой) и жидкого состояний. Анализ литературных результатов демонстрирует, что результаты проведенных измерений либо значительно уточняют имеющиеся на настоящее время сведения, либо получены впервые. Предложены рекомендуемые темпера-

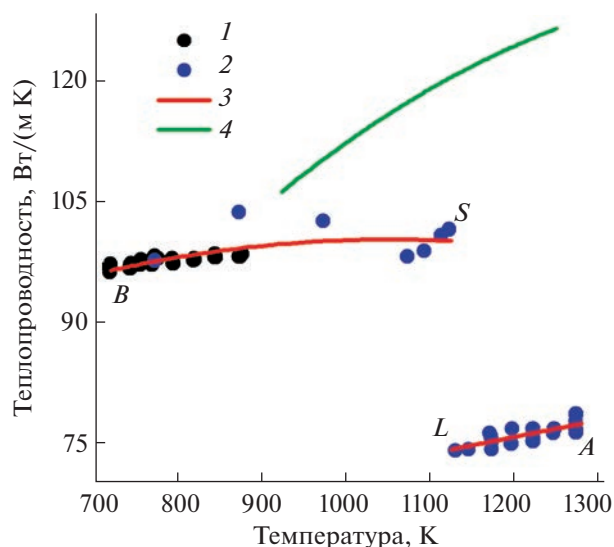


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности кальция в области твердого (BS) и жидкого (LA) состояний: 1 — экспериментальные данные, полученные на цилиндрическом образце; 2 — экспериментальные данные, полученные на образце в герметичной молибденовой ампуле; 3 — зависимости (11), (13); 4 — данные для расплава чистого магния [29].

турные зависимости и справочная таблица исследованных теплофизических свойств кальция. Выводы настоящей работы вместе с комплексом полученных ранее результатов для чистого магния [28, 29] могут быть использованы для разработки и оптимизации технологий производства и применения материалов на основе этих металлов, а также для установления закономерностей изменения макроскопических свойств щелочных и щелочноземельных металлов (*s*-элементов Периодической таблицы).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song J., She J., Chen D. et al. // J. Magnesium Alloys. 2020. V. 8. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.02.003>
2. Aljarrah M., Medraj M. // Calphad. 2008. V. 32. № 2. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.09.001>
3. Deng M., Höche D., Lamaka S.V. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 396. P. 109. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.090>
4. Li Z., Gu X., Lou S. et al. // Biomaterials. 2008. V. 29. № 10. P. 1329. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.021>
5. Terashita N., Akiba E. // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 8. P. 2594. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2594>
6. Chino Y., Ueda T., Kado M. et al. // Mater. Trans. 2011. V. 52. № 9. P. 1840. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011109>
7. Terada Y., Tsukahara M., Shibayama A. et al. // Scr. Mater. 2011. V. 64. № 11. P. 1039. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.02.016>
8. Alcock C.B., Chase M.W., Itkin V. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.555935>
9. Шпильрайн Э.Э., Казан Д.Н., Ульянов С.Н. Термодинамические функции элементов подгруппы щелочноземельных металлов (теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 3(59). М.: ИВТАН, 1986. 77 с.
10. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E. Thermophysical properties of matter. V. 12. N.Y.: Plenum Press, 1975. 1442 p.
11. Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Nicolaou M.C. Thermophysical properties of matter. V. 10. N.Y., Washington: Plenum Press, 1973. 748 p.
12. Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Nicolaou M.C. Thermophysical properties of matter. V. 1. N.Y., Washington: Plenum Press, 1970. 1595 p.
13. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
14. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
15. Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. P. 279. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
16. Bridgman P.W. // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1923. V. 58. № 5. P. 1153. <https://doi.org/10.4159/harvard.9780674287815.c14>
17. Smith J.F., Carlson O.N., Vest R.W. // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. № 7. P. 409. <https://doi.org/10.1149/1.2430364>
18. Schottmiller J.C., King A.J., Kanda F.A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 11. P. 1446–1449. <https://doi.org/10.1021/j150569a024>
19. Bernstein B.T., Smith J.F. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. № 5. P. 419. <https://doi.org/10.1107/S0365110X59001268>
20. Peterson D.T., Fattore V.G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 11. P. 2062. <https://doi.org/10.1021/j100828a034>
21. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. // ТВТ. 1986. Т. 24. № 2. С. 259.
22. Hiemstra S., Prins D., Gabrielse G. et al. // Phys. Chem. Liq. 1977. V. 6. № 4. P. 271. <https://doi.org/10.1080/00319107708084145>
23. Bohdanský J., Schins H.E.J. // JINC. 1968. V. 30. № 9. P. 2331. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80241-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80241-6)
24. Culpin M. F. // Proc. Phys. Soc. 1957. V. 70. № 11. P. 1079. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/70/11/308>
25. Ульянов С.Н. Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах (разработка метода, экспериментальное исследование, таблицы рекомендуемых данных в твердой и жидкой фазах). Автореф. дис. М.: ИВТАН, 1985.
26. Cook J.G., Laubitz M.J., Meer M.P.V. // Can. J. Phys. 1975. V. 53. № 5. P. 486. <https://doi.org/10.1139/p75-062>
27. Cook J.G., Meer M.P.V. // J. Phys. F: Metal Phys. 1973. V. 3. P. L130. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/3/8/002>
28. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Kozlovskii Yu.M. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2019. V. 29. № 3. P. 507–514. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64959-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64959-9)
29. Abdullaev R.N., Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R. et al. // J. Eng. Thermophys. 2022. V. 31. № 3. P. 384. <https://doi.org/10.1134/S181023282203002X>
30. SpringerMaterials—properties of materials, <https://materials.springer.com/>
31. Kozlovskii Yu.M., Stankus S.V. // High Temp. 2014. V. 52. № 4. P. 536. <https://doi.org/10.1134/S0018151X1403016X>

32. *Abdullaev R.N., Kozlovskii Yu.M., Khairulin R.A. et al.* // Int. J. Thermophys. 2015. V. 36. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1007/s10765-015-1839-x>
33. *Stankus S.V., Khairulin R.A.* // High Temp. 1992. V. 30. № 3. P. 386.
34. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S.* // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 608.
<https://doi.org/10.1134/S0020441217030265>
35. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S.* // High Temp. 2018. V. 56. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18010170>
36. *Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P. et al.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 9. P. 1679.
<https://doi.org/10.1063/1.1728417>
37. *Cape J.A., Lehman G.W.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 7. P. 1909.
<https://doi.org/10.1063/1.1729711>
38. *Blumm J., Opfermann J.* // High Temp.-High Press. 2002. V. 34. № 5. P. 515.
39. *Stankus S.V., Savchenko I.V.* // Thermophys. Aero-mech. 2009. V. 16. № 4. P. 585.
<https://doi.org/10.1134/S0869864309040076>
40. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A. et al.* // Fusion Eng. Des. 2020. V. 152. P. 111456-1.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111456>
41. *Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Латыев Л.Н. и др.* Теплофизические свойства молибдена и его сплавов: Справочник / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Металлургия, 1990. 302 с.
42. *Савченко И.В.* Измерение температуропроводности твердых материалов методом лазерной вспышки // Материалы 12-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-12), АСФ России, Екатеринбург, Новосибирск, 2006, С. 287.
43. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.46+547.442+544.3+536.422:652

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПЛЕКСА БЕНЗОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА МАГНИЯ С N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНОМ

© 2023 г. Е. С. Викулова^{а, *}, С. В. Сысоев^а, А. В. Сартакова^{а, б}, Э. А. Рихтер^{а, б}, В. А. Рогов^{б, с},
А. А. Назарова^а, Л. Н. Зеленина^а, Н. Б. Морозова^а

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

^бНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^сИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Для расширения библиотеки летучих прекурсоров магния, аттестованных для эффективного применения в химических газофазных процессах осаждения соответствующих оксидных или фторидных слоев, проведено термодинамическое исследование разнолигандного комплекса $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин, $\text{btfac} = \text{бензоилтрифторацетонат}$). Процесс плавления изучен с помощью ДСК ($T_{\text{пл}} = 459.4 \pm 0.3$ К, $\Delta_{\text{пл}}H_{459.4}^\circ = 42.9 \pm 0.4$ кДж/моль), процесс сублимации — с помощью метода потока (переноса) в интервале температур 407–447 К ($\Delta_{\text{субл}}H_{427}^\circ = 163 \pm 6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{субл}}S_{427} = 293 \pm 14$ Дж/(моль К)). Вещество переходит в газовую фазу с частичным разложением. Проведено термодинамическое моделирование состава конденсированных фаз, образующихся из $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ с добавлением H_2 или O_2 , в зависимости от температуры (700–1300 К), общего давления (133–13332 Па) и отношения газа-реагента к прекурсор (0–300). Полученные данные могут быть использованы для определения экспериментальных параметров процессов получения функциональных слоев. Сравнение результатов с аналогичным трифторацетилатонатным комплексом позволило количественно выявить эффект замены метильной группы в анионном лиганде на фенильную.

Ключевые слова: летучие прекурсоры, фазовые превращения, ДСК, давление насыщенного пара, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X22601560, EDN: LQQWNY

ВВЕДЕНИЕ

Летучие комплексы металлов востребованы в качестве прекурсоров для получения функциональных неорганических материалов методами химического газофазного (MOCVD) и атомно-слоевого (ALD) осаждения. Поэтому детальное термодинамическое исследование таких соединений важно не только в аспекте накопления фундаментальных данных, но и для эффективного практического использования в процессах MOCVD и ALD.

В частности, данные по температурным зависимостям давления насыщенного пара (тензиметрия) при организации квазиравновесных условий массопереноса позволяют определять количество прекурсора, поступающего в реакционную зону [1]. Это особенно важно для реакторов, конструкции

которых не предусматривают возможности гравиметрического контроля испаренного вещества. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) необходимы для определения интервала возможных температур испарителя, поскольку четко показывают начало разложения соединения в конденсированной фазе. Установленные методом ДСК температуры плавления и твердофазных переходов определяют границы областей измерений для тензиметрических экспериментов. Термодинамические характеристики плавления позволяют оценить параметры сублимации/испарения, если только один из этих процессов исследован экспериментально [1]. Это относится и к процессам сублимации разных полиморфных модификаций соединения.

Термодинамические параметры обсуждаемых фазовых превращений собраны в работе [2] для

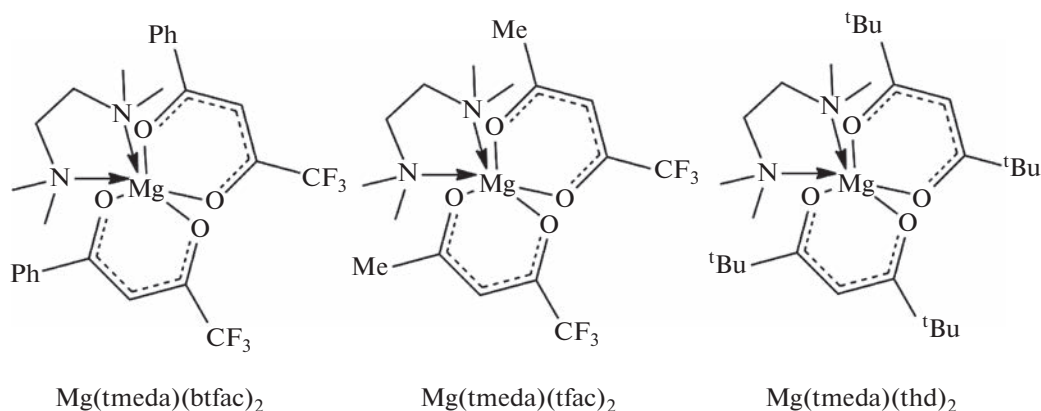


Рис. 1. Разнолигандные β-дикетонатные комплексы магния (Ph – фенильная группа (C₆H₅), Me – метильная группа (CH₃), ^tBu – *трет*-бутильная группа (C(CH₃)₃)).

широкого ряда соединений, включая летучие комплексы металлов. Для магния термодинамические исследования фокусировались на прекурсорах, не содержащих фтор. Определены параметры сублимации и/или испарения для двух металлоорганических соединений магния (динеопентила [2] и *бис*-циклопентадиенила [2–4]), двух хинолиновых [2, 5, 6] и трех β-иминокетонатных [7] комплексов, *бис*-(дипивалоилметаната) магния [2, 8] и четырех разнолигандных комплексов на его основе с N-донорными хелатирующими молекулами [2, 8–10]. Среди фторированных летучих соединений магния, включающих гомо- и гетеролептические β-дикетонатные комплексы с диаминными [9, 11, 12] и аминокислотными [13] лигандами соответственно, количественные данные получены только для Mg(tmeda)(tfac)₂, где tmeda = N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, tfac = трифторацетонат (рис. 1) [14].

Вместе с тем фторированные прекурсоры магния представляют особый интерес для получения пленок MgF₂. Их можно использовать без дополнительного сореагента (концепция single-source MOCVD [15, 16]) или для перехода к более удобным реагентам в традиционных процессах ALD (например, кислород или пары воды по сравнению с HF [17–20]).

В настоящей работе проведено термодинамическое исследование недавно синтезированного летучего фторированного комплекса Mg(tmeda)(btfac)₂, где btfac = бензоилтрифторацетонат (рис. 1) [12]. Методами ДСК и потока изучены процессы плавления и сублимации соответственно. Экспериментальные данные дополнены термодинамическим моделированием равновесного состава конденсированных фаз, образующихся при различных температурах, давлениях и стехиометрии реакционной смеси (прекурсор/газ-реагент). Хотя обсуждаемые газофазные процессы осажде-

ния не являются равновесными, выявляемые таким образом тренды полезны для определения условий формирования целевой фазы в реакторах MOCVD [21–23] или ALD [24], в данном случае MgF₂ или MgO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Mg(tmeda)(btfac)₂ осуществляли по методике [12] взаимодействием соответствующего диаква-β-дикетоната магния с диамином. Продукт очищали двукратной вакуумной сублимацией (423 К/1.33 Па). Результаты элементного анализа и ЯМР-спектроскопии подтверждают чистоту полученного образца (≥99.5%).

Элементный анализ (Химический исследовательский ЦКП СО РАН) проводили согласно [24], стандартные погрешности составляют ≤0.5 мас. %:

	F	C	H	N
Найдено, %:	19.7;	55.0;	4.8;	4.9.
Для C ₂₆ H ₂₈ F ₆ O ₄ N ₂ Mg				
вычислено, %:	20.0;	54.8;	4.9;	4.9.

ЯМР ¹H: 500.129 МГц, ЯМР ¹³C: 125.757 МГц. ЯМР ¹H (CDCl₃, 7.26 ppm): 7.88 (d, J_{H,H} = 7.3 Гц, 4H, o-H_{Ph}, btfac), 7.46 (t, J_{H,H} = 7.3 Гц, 2H, p-H_{Ph}, btfac), 7.39 (t, J_{H,H} = 7.3 Гц, 4H, m-H_{Ph}, btfac), 6.35 (s, 2H, CH, btfac), 2.62 (s, 4H, CH₂, tmeda), 2.36 (s, 12H, CH₃, tmeda). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 77.16 ppm): 181.81 (s, C=O, btfac), 172.79 (q, J_{C,F} = 31.2 Гц, C=O, btfac), 119.35 (q, J_{C,F} = 285.7, CF₃, btfac), 139.20 (s, C_i(Ph), btfac), 131.84 (s, C_p(Ph), btfac), 128.43, 127.69 (s + s, C_{o/m}(Ph), btfac), 90.96 (s, CH, btfac), 56.51 (s, CH₂, tmeda), 46.57 (s, CH₃, tmeda).

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, линейный детектор One Sight, диапазон $2\theta = 5^\circ\text{--}40^\circ$, $0.0143^\circ/\text{с}$) подтверждает фазовую чистоту образца. Экспериментальная порошковая диаграмма (рис. 2) соответствует рассчитанной по монокристалльным данным [12].

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на калориметре Setaram Sensys DSC TG при скорости нагрева $1.0^\circ\text{К}/\text{мин}$. Стандартные погрешности измерения температуры плавления и теплового эффекта составили $<0.5^\circ\text{К}$ и 1.0% соответственно (калибровка по металлическому In). Исследуемые образцы ($14.8\text{--}17.0\text{ мг}$) были помещены в вакуумированные стеклянные ампулы.

Температурную зависимость давления насыщенного пара над кристаллическим $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ измеряли методом потока (переноса) на оригинальной установке [9, 14], в качестве газа-носителя использовали гелий. Квазиравновесные условия были доказаны неизменностью получаемых величин давления от скорости его потока ($0.5\text{--}2.0\text{ л/ч}$). Количество вещества, перешедшего в газовую фазу при определенной температуре (в испарителе, $T_{\text{эсп}}$) и сконденсированного в зоне охлаждения (в приемнике, $T_{\text{комн}}$), было определено гравиметрически (Δm). Расчет величин парциального давления пара $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ проводили с использованием общего давления в реакторе ($p_{\text{общ}}$):

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

где N_{He} — количество газа-носителя He (моль), n — количество сублимированного/сконденсированного $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ (моль). Последнее определяли в предположении мономерного состава паровой фазы ($n = \Delta m / M$, $M = 570.81\text{ г/моль}$). Следует

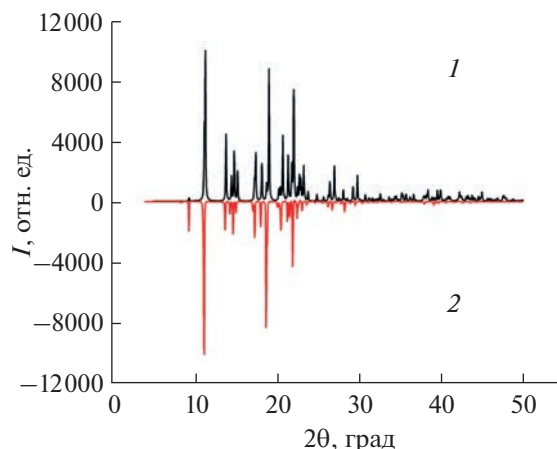


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ (1 — теоретическая [12], 2 — экспериментальная).

отметить, что для родственных комплексов, обсуждаемых в работе (рис. 1), мономерность паров подтверждена масс-спектрометрически [14, 26]. При точности измерения температуры, расхода гелия и массы вещества, равной 0.5 К , 2% и $5 \times 10^{-4}\text{ г}$ соответственно стандартная погрешность определения давления не превышала 5% . Первичные экспериментальные данные (конденсат) приведены в табл. 1. При статистической обработке использованы такие же целевые функции, как и в работах, посвященных изучению родственных комплексов [9, 14].

Термодинамическое моделирование проводили согласно подходам, разработанным в Институте неорганической химии СО РАН [27], когда задача расчета равновесия сводилась к минимизации ΔG системы при определенных соотношениях потоков элементов, заданных составом вещества и реакционной атмосферы, с условием постоянства

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные, полученные для $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ методом потока

$T, \text{ К}$	Масса конденсата, мг	Скорость потока He, л/ч	Время эксперимента, ч	$p_{\text{эсп}}^*$	$p_{\text{расч}}^{**}$
				Па	
407.65	8.4	2.015	72.0	0.22	0.25
413.15	14.5	2.015	72.0	0.39	0.47
423.15	1.7	2.015	2.0	1.63	1.43
423.15	17.9	2.015	20.0	1.72	1.43
433.15	5.2	2.015	2.0	4.99	4.17
433.15	17.0	0.923	18.0	3.96	4.17
440.15	14.7	2.015	3.0	9.40	8.58
445.15	14.2	2.015	2.1	13.0	14.2
447.15	6.9	0.923	2.0	14.4	17.2

*Рассчитано из первичных данных, как описано в Экспериментальной части.

**Рассчитано из полученного уравнения $p(T)$ -зависимости.

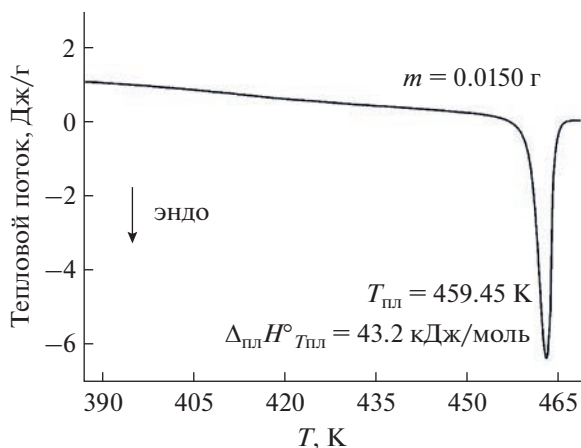


Рис. 3. Типичная кривая ДСК для $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$.

состава конденсированных фаз и соответствия газовых смесей закону Дальтона. В расчетах учитывали кристаллические фазы Mg , C , MgF_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , Mg_3N_2 и 92 молекулярные формы газовой фазы. Использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ ($\Delta_{\text{обр}}H^\circ(298\text{ K})$, $S^\circ(298\text{ K})$, $C_p^0 = f(T)$ [28]), базу данных и прикладную программу расчета равновесий банка данных по свойствам материалов электронной техники [29, 30]. Доступ к базе данных и расчетной программе возможен через авторов настоящей работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ формируется как однофазный продукт (рис. 2) независимо от условий очистки (сублимация/перекристаллизация), хотя для родственного трифторацетилацетонатного комплекса (рис. 1) характерно образование полиморфных модификаций [31]. Вероятно, это связано с детерминированностью мотива кристаллической упаковки вследствие наличия ароматических фенильных групп [12]. В связи с этим никаких твердофазных превращений не наблюдалось на кривых ДСК до температуры плавления.

Типичный пик плавления $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ приведен на рис. 3. Данные по температуре и тепловому эффекту повторного нагрева навески $m = 0.0150\text{ г}$ после недельной выдержки совпадают в пределах указанной точности метода. В результате статистической обработки получены следующие параметры: $T_{\text{пл}} = 459.4 \pm 0.3\text{ K}$, $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^\circ = 42.9 \pm \pm 0.4\text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^\circ = 93.4 \pm 0.5\text{ кДж/моль}$. Таким образом, в разнолигандных комплексах $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ замена метильной группы ($\text{L} = \text{tfac}$ [9]) на фенильную ($\text{L} = \text{btfac}$) приводит к существенному увеличению температуры плавления

($\sim 94\text{ K}$) и соответствующих термодинамических величин. Это согласуется с высокой энергией кристаллической решетки, ранее рассчитанной для изучаемого комплекса [12]. Вместе с тем фторированный комплекс $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ является более низкоплавким (разница $\sim 30\text{ K}$) по сравнению с родственным дипивалоилметанатным комплексом, не содержащим фтор (рис. 1).

Тензиметрическое исследование процесса сублимации проведено в интервале температур 407–447 K. Во всем диапазоне парообразование $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ сопровождается частичным разложением, на что указывает превышение потери массы источника по сравнению с привесом приемника (разница $\sim 30\%$, рис. 3). Данные элементного и рентгенофазового анализа образцов из приемника подтверждают чистоту получаемого конденсата. Таким образом, обработка данных по конденсированному веществу представляет наиболее корректные уравнение температурной зависимости и величины соответствующих термодинамических функций: $\ln(p/p^\circ) \pm t\sigma = 35.2 - 19620/T$ (давление в атмосферах, $\sigma^2 = 545000/T^2 - 2540/T + 2.96$), $\Delta_{\text{субл}}H_{427}^\circ = 163 \pm 6\text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{субл}}S_{427}^\circ = 293 \pm 14\text{ Дж/(моль K)}$. Получаемые из этого уравнения величины давления пара в пределах указанной точности метода совпадают с рассчитанными из первичных экспериментальных данных (табл. 1).

Сравнение величин давления пара для исследуемого соединения и родственных комплексов $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ представлено на рис. 4. Можно оценить, что замена метильной группы ($\text{L} = \text{tfac}$ [14]) на фенильную ($\text{L} = \text{btfac}$) приводит к понижению давления пара примерно на три порядка. Более того, введение ароматического заместителя в β -дикетонатный лиганд делает фторированный комплекс магния менее летучим по сравнению с нефторированным аналогом ($\text{L} = \text{thd}$ [9], разница в величинах давления пара примерно два порядка). Таким образом, новый прекурсор $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ расширяет “диапазон летучести” соединений магния, что особенно востребовано при подборе комбинаций прекурсоров разных металлов для процессов соосаждения многокомпонентных систем.

Спецификой фторированных летучих прекурсоров ряда металлов, включая щелочноземельные, является возможность получения соответствующих оксидных, фторидных или смешанных фаз в зависимости от условий осаждения [14, 32–35]. Применение инструментов термодинамического моделирования позволяет перейти от полномасштабного эмпирического поиска параметров формирования целевой фазы к адаптации выявленных трендов в изменении фазового состава образующихся материалов от температуры, давления, реакционной атмосферы и соотношения входных

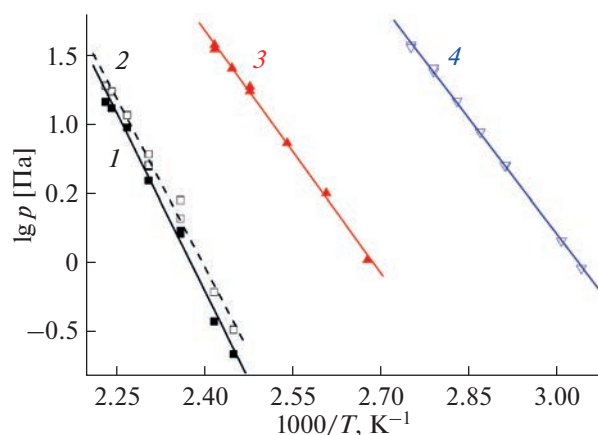


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара над кристаллическими комплексами магния: $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ (1 – давление рассчитано из массы вещества, осажденного в приемнике (конденсат), 2 – давление рассчитано из массы вещества, сублимированного в источнике), $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2$ (3) [9] и $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2$ (4) [14].

газовых потоков. Такой подход использован нами в работе [14] для определения условий осаждения MgO из фторированных прекурсоров обсуждаемого класса. Было показано, что введение паров воды приводит к увеличению области температур формирования оксидной фазы [14], и рассчитанные температуры согласуются с использованными в экспериментах MOCVD по получению пленок MgO [11]. В настоящей работе мы сфокусировались на условиях получения MgF_2 , поэтому в качестве газов-реагентов рассматривали кислород и водород. Общее давление задавали в интервале 133–1333 Па, характерном для реакторов MOCVD и ALD, а температуру процесса и соот-

ношение молей газа-реагента к прекурсоры варьировали в широком интервале.

Согласно расчетам, при термическом разложении $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ без добавления газа-реагента и в присутствии водорода практически во всем интервале температур прогнозируется образование MgF_2 с примесью графита, кроме низкотемпературной области, где возможно осаждение чистого MgF_2 (рис. 5а). При этом увеличение количества водорода приводит к росту области образования чистой фазы. Так, в интервале $n(\text{H}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) = 50\text{--}300$ температурная граница $\text{MgF}_2/(\text{MgF}_2 + \text{C})$ возрастает от 505 до 702 К ($p = 1333$ Па). Уменьшение общего давления в системе приводит к заметному понижению температурных границ образования смешанной фазы. Например, понижение давления до 133 Па сопровождается снижением температурной границы $\text{MgF}_2/(\text{MgF}_2 + \text{C})$ на 70 К при $n(\text{H}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) = 70$ и на 100 К при $n(\text{H}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) = 300$. В то время как повышение общего давления значительно расширяет зону образования чистого MgF_2 . Так, увеличение давления на порядок (от 1333 до 13332 Па) приводит к повышению температурной границы появления углерода на 70–120 К без изменения ее профиля.

В присутствии кислорода (рис. 5б) при том же ($p = 1333$ Па) давлении температурные границы образования примеси графита выше, а требуемое отношение газа реагента и прекурсора меньше: фазы MgF_2 и C сосуществуют при $n(\text{O}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) \leq 20$ и температурах < 850 К. При увеличении температуры процесса и количества кислорода прогнозируется формирование чистой фазы MgF_2 . Вместе с тем при высоких температурах ожидается появление оксидной

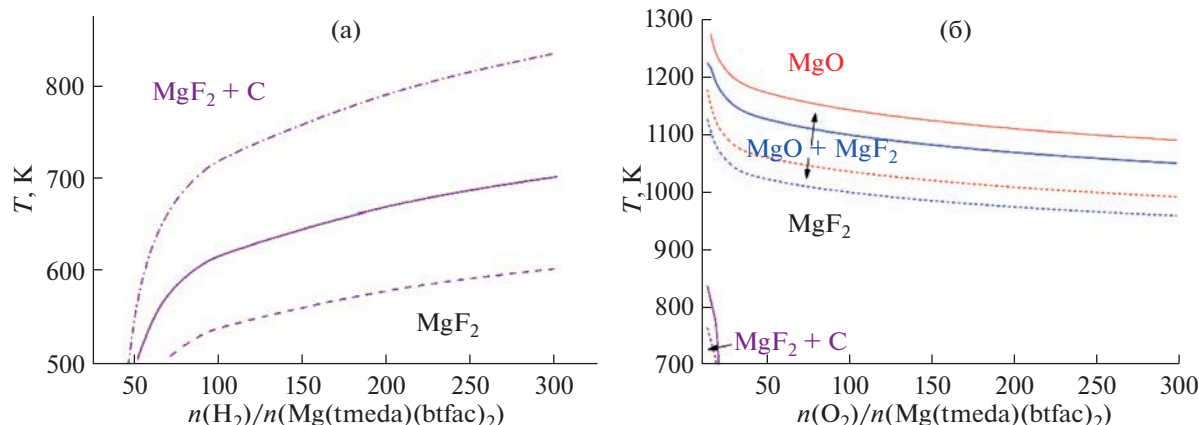


Рис. 5. Равновесные CVD-диаграммы систем $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2 + \text{H}_2$ (а) и $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2 + \text{O}_2$ (б), показывающие температуры фазовых границ $\text{MgF}_2 + \text{C}/\text{MgF}_2$, $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$ и $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$ при общем давлении 133 Па (пунктирные кривые), 1333 Па (сплошные кривые), и 13332 Па (штрихпунктирная кривая) в зависимости от стехиометрии реакционной смеси.

фазы: вначале наблюдается узкая область одно-временного образования $\text{MgF}_2 + \text{MgO}$, а затем чистого MgO (рис. 56). Температурные границы этих областей понижаются при увеличении количества кислорода. Наиболее выраженное изменение наблюдается в диапазоне $n(\text{O}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) \leq 50$, фазовые границы $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$ и $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$ понижаются до 1130 и 1182 К соответственно, т.е. разница составляет ~ 100 К. В интервале соотношений реагентов от 50 до 300 изменение уже не превышает 80 К. В этом диапазоне ширина зоны сосуществования фаз $\text{MgO} + \text{MgF}_2$ меняется незначительно – температурный интервал между фазовыми границами $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$ и $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$ уменьшается от 47 до 40 К.

Уменьшение общего давления в системе (рис. 5) приводит к заметному понижению температурных границ образования оксидной фазы и уменьшению зоны $\text{MgO} + \text{MgF}_2$. Например, десятикратное снижение давления (до 133 Па) отражается в снижении фазовых границ $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$ и $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$ примерно на 100 К и уменьшении интервала между ними на 7 К (15–20% от ширины зоны при 1333 Па). Температурная граница углеродсодержащей зоны ($\text{MgF}_2 + \text{C}$) также опускается с уменьшением давления.

Сравнивая результаты моделирования систем $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2 + \text{O}_2$ для родственных фторированных прекурсоров ($\text{L} = \text{tfac}$ [14], btfac), необходимо отметить, что общий вид кривых температуры фазовых границ в зависимости от стехиометрии реакционной смеси (CVD-диаграмма, рис. 56) сохраняется. Однако большее содержание углерода в лиганде btfac ожидаемо увеличивает область формирования графита (фазы $\text{MgF}_2 + \text{C}$): температура < 850 К, соотношение реагентов < 20 для $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ и температура < 805 К, соотношение реагентов < 15 для $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2$ [14]. При соотношениях $n(\text{O}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2) < 25$ температурные границы образования оксидной фазы выше для $\text{L} = \text{tfac}$. При большем количестве кислорода картина инвертируется ($\text{L} = \text{btfac} > \text{tfac}$), но разница между границами невелика (~ 10 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ДСК и тензиметрии (потока) проведено термодинамическое исследование летучего комплекса $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ как возможного прекурсора для химического газофазного и атомно-слоевого осаждения. Определено уравнение $p(T)$ зависимости давления насыщенного пара (407–447 К) и термодинамические параметры процессов плавления и сублимации. Установлено, что для фторированных комплексов $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ замена метильной группы в β -дикетонатном лиган-

де $\text{L} = \text{CF}_3\text{COCHCOR}$ на фенильную приводит к повышению температуры плавления (~ 94 К) и понижению давления пара (~ 3 порядка).

Анализ результатов термодинамического моделирования позволяет рекомендовать для получения наиболее чистых слоев MgF_2 из $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ в присутствии H_2 использование больших концентраций газа-реагента (соотношение водород/прекурсор > 50). Сравнительно высокое общее давление в системе позволяет использовать более низкие температуры осаждения: например, при 13332 Па фаза графита появляется при 835 К, при 1333 Па – при 700 К. В присутствии O_2 целесообразно проводить процесс при соотношении газ-реагент/прекурсор > 20 . Увеличение общего давления в реакторе расширяет диапазон формирования чистой фазы MgF_2 . С другой стороны, введение кислорода дает возможность получения MgO , для чего благоприятны наиболее низкие давления и высокие температуры (например, $T > 1100$ К при 133 Па). В определенных условиях можно получать смешанные оксидно-фторидные системы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за выполнение элементного анализа и ЦКП ИНХ СО РАН за запись ЯМР-спектров и дифрактограмм (госзадание ИНХ СО РАН, проекты № 121031700314-5 и 121031700313-8).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-00252).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 63. P. 38158.
2. Acree Jr.W., Chickos J.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2017. V. 46. № 1. P. 013104. <https://doi.org/10.1063/1.4970519>
3. Hull H.S., Reid A.F., Turnbull A.G. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. № 2. P. 249. <https://doi.org/10.1071/CH9650249>
4. Hayashi D., Teraoka A., Sakaguchi Y. et al. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 453. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.002>
5. Ribeiro da Silva M.A.V., Matos M.A.R., Goncalves J.M. et al. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. P. 245. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80125-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80125-8)
6. Ribeiro da Silva M.A.V., Matos M.A.R., Goncalves J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. P. 299. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0299>

7. Pousaneh E., Rüffer T., Assim K. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 35. P. 19668. <https://doi.org/10.1039/c8ra01851k>
8. Maria M., Selvakumar J., Raghunathan V.S. et al. // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. № 1–2. P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.022>
9. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Korolkov I.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. № 2. P. 849. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3997-7>
10. Zherikova K.V., Vikulova E.S., Makarenko A.M. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178643. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178643>
11. Wang L., Yang Y., Ni J. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 23. P. 5697. <https://doi.org/10.1021/cm0512528>
12. Вуклова Е.С., Сухих А.С., Михайлова М.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 8. С. 97037. https://doi.org/10.26902/JSC_id97037
13. Kim H.S., George S.M., Park B.K. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2103. <https://doi.org/10.1039/c4dt03497j>
14. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Sysoev S.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 137. P. 923. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-07991-y>
15. Fragala M.E., Toro R.G., Rossi P. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 10. P. 2062. <https://doi.org/10.1021/cm802923w>
16. Fragala M.E., Toro R.G., Privitera S. et al. // Chem. Vapor Deposit. 2011. V. 17. № 4–6. P. 80. <https://doi.org/10.1002/cvde.201106849>
17. Hennessy J., Jewell A.D., Greer F. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. № 1. P. 01A125. <https://doi.org/10.1116/1.4901808>
18. Lee Y., Sun H., Young M.J. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 7. P. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04360>
19. Mäntymäki M., Ritala M., Leskelä M. // Coatings. 2018. V. 8. № 8. P. 277. <https://doi.org/10.3390/coatings8080277>
20. Lee S.H., Park H., Kim H. et al. // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 191. P. 110327. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110327>
21. Merenkov I.S., Gostevskii B.A., Krasnov P.O. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 20. P. 11926. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01651D>
22. Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 1983. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2656-3>
23. Shestakov V.A., Kosinova M.L. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 8. P. 1446. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3238-8>
24. Drozdov E.O., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 5. P. 880. <https://doi.org/10.1134/S1070363220050217>
25. Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 183. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.01.009>
26. Hatanpää T., Kansikas J., Mutikainen I. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 4. P. 788. <https://doi.org/10.1021/ic000310i>
27. Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A. et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 293. P. 11. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09071-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09071-2)
28. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. / М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
29. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г., Борисов В.О. и др. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники. Серия “Интеграционные проекты СО РАН”. Вып. 37 Н.: Изд. СО РАН, 2013. 176 с.
30. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений: использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. С. 13.
31. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Piryazev D.A. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1681. <https://doi.org/10.1134/S0022476617080297>
32. Tsybarenko D.M., Makarevich A.M., Shchukin A.E. et al. // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.062>
33. Mishra S., Daniele S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
34. Pellegrino A.L., Lucchini G., Speghini A. et al. // J. Mater. Res. 2020. V. 35. № 21. P. 2950. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.253>
35. Pochekutova T.S., Khamylov V.K., Fukin G.K. et al. // Polyhedron. 2020. V. 177. P. 114263. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114263>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 544.3+546.05+547.442

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ФЕРРОЦЕНА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ $[\text{Zn}_4(\text{ndc})_4(\text{ur})_2(\text{dmf})]$

© 2023 г. Л. Н. Зеленина^{а, *}, Т. П. Чусова^а, С. А. Сапченко^а, Н. В. Гельфонд^а

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

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

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Давление ферроцена в системе хозяин (металлоорганический каркас $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$)—гость (ферроцен) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в диапазоне температур от 324 до 462 К. В результате исследования получены температурные зависимости давления для процесса перехода гостя из каркаса хозяина в газовую фазу, определены энтальпия и энтропия этого процесса, рассчитано изменение энергии Гиббса в процессе связывания ферроцена каркасом. На основе этой информации сделаны выводы о характере взаимодействий между молекулами-хозяевами и молекулами-гостями и проведено сравнение полученных результатов с исследованным ранее процессом сорбции бензола на $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$.

Ключевые слова: пористые металлоорганические координационные полимеры, статическая тензиметрия, фазовые переходы, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X22601274, **EDN:** LOTENW

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой координационные соединения, в которых атомы металлов объединены в одно-, двух- или трехмерную структуру благодаря координации к мостиковым лигандам. МОКП с трехмерной каркасной структурой представляют наибольший интерес благодаря их перманентной пористости и, как следствие, способности к образованию соединений включения с широким спектром субстратов от небольших молекул углекислого газа, диоксидов азота и серы [1] до макромолекул полимеров и ферментов [2].

Основным способом исследования систем гость—хозяин на основе МОКП остается кристаллография. Например, структурное изучение соединений включения газов в МОКП позволяет не только определить точное положение гостевых молекул внутри координационного полимера, но и выявить сорбционные центры на поверхности координационного полимера, с которыми гостевые молекулы взаимодействуют сильнее всего. Так, нейтронографическое исследование *in situ* соединений включения углекислого газа в координационные полимеры MFM-126 и MFM-127 позволило установить взаимодействие гостевых

молекул CO_2 как между собой, так и с амидными группами каркаса [3].

Хотя структурная информация о локализации ван-дер-ваальсовых взаимодействий между центрами каркаса и гостевыми молекулами очень важна, она не дает представления об энергетике этих взаимодействий. Однако энергетика имеет не менее важное значение для понимания процессов сорбции, разделения субстратов и катализа. Исследование систем гость—хозяин с использованием термодинамических методов (калориметрия, тензиметрия) позволяет количественно описать энергетику процессов сорбции и таким образом существенно дополнить структурную информацию.

Между тем работы, посвященные термодинамике соединений включения на основе металлоорганических координационных полимеров, по-прежнему редки в литературе. Из недавних успешных попыток применения термодинамических экспериментов для изучения МОКП следует упомянуть ряд экспериментальных исследований, где количественные термодинамические характеристики (K_a , ΔH) процесса адсорбции различных органических молекул на МОКП в водных растворах были получены методом изотермической калориметрии титрования [4–7]. Калориметрические

эксперименты по насыщению координационных полимеров HKUST-1 и UiO-66 различными органическими жидкими C_6 -субстратами (*n*-гексан, 2-метилпентан, 2,2-диметилбутан) показали высокое сродство этих соединений к разветвленным углеводородам, а не к *n*-гексану, что является ценной информацией для разработки методов разделения смесей этих углеводородов [8]. Сочетание тензиметрических и дифракционных экспериментов позволило лучше понять сложный процесс десорбции бензола из аддукта C_6H_6 и координационного полимера $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$ ($bdc^{2-} =$ терефталат, $dabco$ = диазабициклооктан), а также выявить три стадии этого процесса, связанные с эффектом дыхания (изменение структуры каркаса при включении или удалении гостевых молекул) [9].

Таким образом, существующие на данный момент литературные данные по термодинамике супрамолекулярных систем на основе МОКП в основном сфокусированы на соединениях включения ароматических органических молекул, тогда как соединения включения летучих металлоорганических комплексов, таких как ферроцен, практически не изучены. Однако в последнее время соединения включения ферроцена привлекают большое внимание материаловедов ввиду электрохимической активности этого комплекса, а также с точки зрения использования полученных соединений включения как прекурсоров углеродных материалов [10]. Так, адсорбция $[Fe(C_5H_5)_2]$ пленками координационного полимера HKUST-1 сопровождается уменьшением электрического сопротивления аддукта [11]. В то же время разложение соединения включения $[Fe(Cp)_2]@ZIF-8$ позволяет получить углеродный материал, допированный атомами железа и азота, являющийся одним из лучших катализаторов для электрохимического восстановления кислорода [12].

В настоящей работе впервые получены термодинамические характеристики (ΔH , ΔS , ΔG) процессов сорбции ферроцена металлоорганическим координационным полимером $[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2]$ (dmf = диметилформамид, ndc^{2-} = 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur = уротропин). Этот полимер обладает каркасной структурой, довольно высокой удельной площадью поверхности ($820 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), а также вследствие наличия каналов диаметром $9 \text{ \AA}$ легко поглощает как газы (CO , CO_2 , ацетилен) [13], так и бензол, ферроцен и S_4N_4 , при этом благодаря высокой кристалличности этого материала у всех полученных соединений включения были определены структуры [14, 15]. Ранее нами были получены термодинамические характеристики процессов сорбции бензола и воды данным координационным полимером в уникальном эксперименте по адсорбции этих субстратов из газовой фазы [16]. Таким образом, настоящая работа является продолжением детальных исследований термодинамических аспек-

тов формирования систем гость–хозяин координационным полимером $[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Ферроцен марки “ч. д. а.”, который перед синтезом очищали вакуумной сублимацией, и координационный полимер состава $[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2]$ (I), где dmf – диметилформамид, ndc^{2-} – анион нафталиндикарбоновой кислоты, ur – уротропин, служили исходными соединениями для синтеза комплексов $I \cdot nFe(C_5H_5)_2$. Синтез полимера описан в нашей предыдущей работе [14], его структура охарактеризована методом РСА, состав и чистота подтверждены с помощью порошковой рентгеновской дифракции (РФА), ИК-, ТГ- и элементного (С, Н, N) анализов. Согласно результатам анализов, соединение было однофазным и соответствовало химической формуле $Zn_4C_{63}H_{55}N_9O_{17}$ ($[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2]$). По данным [14], максимальное содержание ферроцена в полимере I соответствует химической формуле $I \cdot 4Fe(C_5H_5)_2$. Образцы $I \cdot nFe(C_5H_5)_2$ синтезировали как в избытке, так и в недостатке ферроцена (относительно $n = 4$) непосредственно в рабочем объеме мембранного нуля-манометра. В эксперименте I синтез проводили в избытке ферроцена, в манометр загружали навески полимера (0.0503 г) и ферроцена (0.0291 г) в соотношении 1 : 4.58. Навеску ферроцена засыпали в стеклянную ампулу с разбиваемым кончиком, которую вакуумировали (1.33 Па), перепайвали газовой горелкой и загружали в рабочий объем нуля-манометра. Прибор, заполненный исходными соединениями, откачивали до давления 1.33 Па при температуре 368 К в течение 1 ч, чтобы удалить со стенок манометра и из пористого полимера адсорбированные газы и воду. Затем нуля-манометр охладили, отпаяли от вакуумной системы с помощью газовой горелки, встряхиванием разбили ампулу с навеской ферроцена и, установив прибор в печь тензиметрической установки, начали нагрев и измерение давления в системе. Температурный режим нагрева печи и измеренное давление насыщенного и ненасыщенного пара ферроцена показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1б, экспериментальные данные хорошо согласуются с работой [17], где приведены рекомендованные значения давления насыщенного пара ферроцена, что говорит об отсутствии примесей в использованном образце. Выход в ненасыщенный пар позволил рассчитать по уравнению идеального газа количество свободного ферроцена, которое осталось в системе. Оно составило 13.28% от массы ферроцена, загруженного в манометр. Таким образом, 86.72% ферроцена вошло в каркас, что соответствует составу $I \cdot 3.97Fe(C_5H_5)_2$. По окончании синтеза нуля-ма-

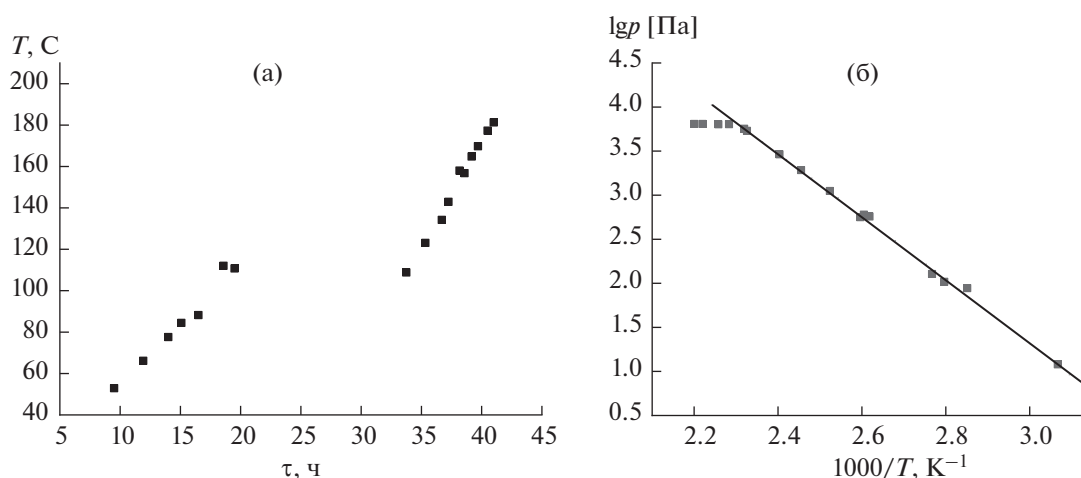


Рис. 1. Температурный режим печи в процессе синтеза $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (а) и зависимость давления пара ферроцена от температуры в координатах $\lg p - 1000/T$ (б): квадраты — экспериментальные значения, прямая — данные [17].

нометр охлаждали до комнатной температуры, прибор подключали к вакуумной системе и при температуре 363–368 К откачивали ферроцен, не вошедший в каркас. Его количество взвесили (0.0033 г), оно хорошо согласуется с рассчитанным значением (0.0039 г). Затем нуль-манометр отсоединяли от вакуумной системы и помещали в тензиметрическую установку для проведения эксперимента. Количество свободного (не связанного с каркасом) ферроцена, оставшегося в нуль-манометре, уточняли в ходе эксперимента по выходу в ненасыщенный пар от линии моновариантного равновесия $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_{2(\text{тв})} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_{2(\text{газ})}$ (см. раздел “Анализ полученных данных”). Остальные образцы готовили в недостатке ферроцена и состав образца рассчитывали по количеству ферроцена, удаленного после синтеза из камеры манометра, и по выходу в ненасыщенный пар в ходе тензиметрических экспериментов. Описанным способом было приготовлено четыре образца, их состав приведен в табл. 1.

Статический метод с мембранными нуль-манометрами. Температурную зависимость давления пара измеряли статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров системы

Новикова—Суворова [18], изготовленных из пирексового стекла. Чувствительность использованных нуль-манометров варьировалась от 13 до 20 Па. Схема установки приведена в работе [19], в работах [20–22] подробно описаны основные характеристики установки, предельная ошибка измерения давлений с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения, не превышала 70 Па. Величина предельной ошибки измерения температуры, оцененная из калибровок Pt–Pt/Rh-термопары по реперным веществам (In, Pb, Cd) и из калибровок установки по ртути, нафталину и аргону, не превышала 0.3 К. Точность термостатирования составляла ± 0.1 К, радиальный и продольный градиенты температуры в рабочей камере не превышали 0.5 К, что было установлено специальными измерениями контрольной Pt–Pt/Rh-термопарой. Объем мембранного нуль-манометра определяли с точностью 0.05 см^3 как разность между массой пустого манометра и манометра, заполненного дистиллированной водой. Точность определения массы образца составляла 0.0001 г. Методика заполнения мембранных нуль-манометров, подробно описанная в предыдущем разделе, поз-

Таблица 1. Условия проведения экспериментов

№ эксперимента	n в $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	ΔT , К	Δp , Па	Исходная концентрация $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, г/л	m , г $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (гостя)	Объем камеры нуль- манометра, V , мл
1	3.97	324–457	13–3400	2.1958	0.02523	11.49
2	1.75	328–446	16–720	0.0242	0.00070	28.89
3	0.80	345–459	50–1050	0.0184	0.00120	65.28
4	0.65	348–462	51–960	0.0459	0.00104	22.64

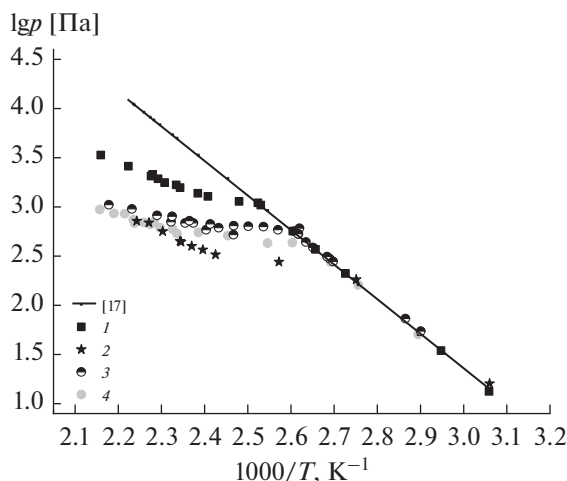


Рис. 2. Данные экспериментов 1–4 (значки) и литературные данные по давлению насыщенного пара (линия) [17] в координатах $\lg p - 1000/T$.

волила избавиться от балластного давления, вызываемого остатками влаги и воздуха, адсорбированными на стенках камеры манометра. Измерения проводили как при нагревании (прямой ход), так и при охлаждении (обратный ход) манометра. Совпадение измеренных давлений на прямом и обратном ходе являлось критерием того, что эти давления относятся к равновесной системе. Время установления равновесия при нагревании составляет ~40 мин, при охлаждении — 1.5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Давление насыщенного и ненасыщенного пара ферроцена над $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, где $0.65 \leq n \leq 3.97$, измерено в четырех экспериментах с различными массами исследуемого соединения и объемами манометра. Эксперименты осуществляли в широком интервале температур ($324 \leq T, \text{K} \leq 462$), давлений ($13 \leq p, \text{Па} \leq 3400$) и концентраций ($0.0184 \leq m/V, \text{г/л} \leq 2.1958$). Максимальная температура нагрева составляла 462 К, поскольку выше начинается разложение I [16]. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1, экспериментальные данные — на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в каждом образце содержится свободный ферроцен, поскольку при низких температурах экспериментальные точки лежат на линии моновариантного равновесия сублимации ферроцена [17]. С повышением температуры свободный ферроцен полностью переходит в газовую фазу (экспериментальные точки отходят от линии моновариантного равновесия) и становится ненасыщенным паром. Одновременно с этим процессом происходит переход ферроцена-гостя в газовую фазу, но его давление намного меньше давления свободного ферроцена, поэтому его

вклад в измеренное давление становится ощутимым только на стадии появления ненасыщенного пара. В этой дивариантной области давление p_i , измеренное при температуре T_i , состоит из двух слагаемых: давления пара ферроцена-гостя и давления ненасыщенного пара свободного ферроцена, которое подчиняется закону идеального газа:

$$p_{i\text{exp}} = p_{ig} + p_{i\text{fer}} \quad (1)$$

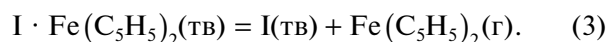
Концентрацию свободного ферроцена (C_j) в ненасыщенном паре в каждом опыте (j) определяли по координатам точки (p_j, T_j), с которой начинается отход от линии моновариантного равновесия (рис. 2).

$$C_j = p_{j\text{fer}}/T_j \rightarrow p_{j\text{fer}} = C_j T_j \quad (2)$$

Для эксперимента 1 количество свободного ферроцена, рассчитанного по уравнению идеального газа в точке отхода от линии моновариантного равновесия, составляет 0.0006 г, что как раз покрывает разницу между рассчитанным значением (0.0039 г), полученным из данных по насыщению полимера ферроценом, и избыточным ферроценом (0.0033 г), откачанным из манометра после синтеза (см. раздел “Синтез образцов”).

Давление пара ферроцена-гостя (p_{ig}), рассчитанное по уравнению (1), представлено на рис. 3 в координатах $\lg p_g = f(1/T)$ (а) и $\lg p_{gn} = f(1/T)$ (б), где n — число грамм-молей ферроцена-гостя в исходном образце (табл. 1), $p_{gn} = p_g/n$. Как видно из рисунка, давление, нормированное к 1 молю ферроцена, одинаково для всех изученных составов. Такой результат возможен только при условии, что все молекулы ферроцена, принимающие участие в парообразовании, энергетически равноценны.

Полученная информация позволила рассчитать термодинамические характеристики процесса выхода в газовую фазу ферроцена-гостя из металло-органического каркаса I:



Данные по насыщенному пару (4 эксперимента, 51 точка) были обработаны методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, основанной на принципе максимального правдоподобия [23]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \left[p_{\text{э}}^{(ij)} - p_p^{(ij)} \right]^2 / W_{ij}, \quad (4)$$

$$W_{ij} = \Delta p_{ij}^2 + \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ij}^2 \Delta T_{ij}^2,$$

где N — количество экспериментов; n_i — число экспериментальных точек в i -том эксперименте; $p_{\text{э}}^{(ij)}$ — экспериментально измеренное давление; $p_p^{(ij)}$ — давление, рассчитанное с помощью уравне-

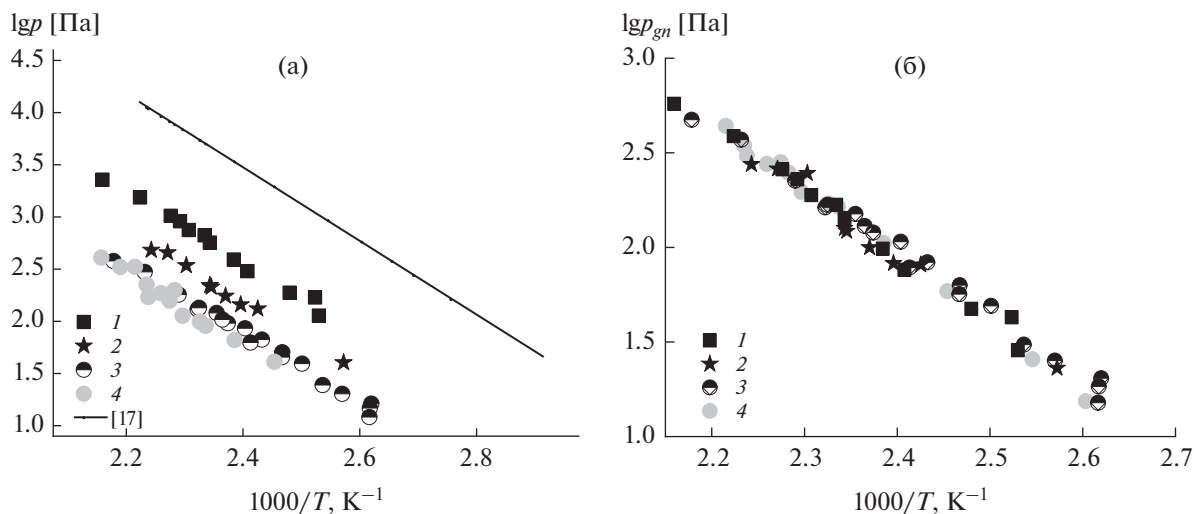


Рис. 3. Температурная зависимость давления пара ферроцена над $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в координатах $\lg p$ — $1000/T$ (а) и $\lg p_{gn}$ — $1000/T$ (б), где $p_{gn} = p_g/n$.

ния изотермы; W_{ij} — весовая функция, учитывающая погрешности давления и температуры. Искомые параметрами были энтальпия и энтропия процесса десорбции при средней температуре, поскольку данные по теплоемкости рассматриваемого комплекса отсутствуют. Минимизацию целевой функции (4) в пространстве искомых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона—Гаусса с выбором шага по направлению [24, 25]. Получены следующие значения ($T_{cp} = 422 \text{ K}$):

$$\begin{aligned} \Delta_{пр3} H_{T_{cp}}^0 &= 61.9 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_{пр3} S_{T_{cp}}^0 &= 90.6 \pm 3.3 \text{ Дж/моль/К}; \\ \ln(p/p^\circ) &= \\ &= 10.8940 - 7441.68 / T(382-462 \text{ K}), \\ p^\circ &= 10^5 \text{ Па}. \end{aligned} \quad (5)$$

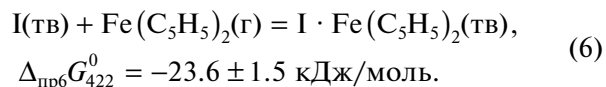
Отклонения нормированных экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (5) представлены на рис. 4. Видно, что разброс точек носит случайный характер, а отклонения не превышают предельно допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления, что указывает на отсутствие систематических ошибок в экспериментах.

Проведено сравнение полученных данных по ферроцену с результатами нашей работы по бензолу [16] (рис. 5), приведены также данные по сублимации ферроцена [17] и испарению бензола [26].

Из рис. 5 видно, что давление бензола над комплексом $I \cdot \text{C}_6\text{H}_6(\text{тв})$ выше, чем ферроцена над $I \cdot \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{тв})$, следовательно, связи ферроцена

с каркасом I должны быть сильнее, чем в случае бензола.

Полагая, что энергия связи — это изменение энергии Гиббса в процессе связывания 1 моля ферроцена 1 молем каркаса (процесс, обратный изученному нами), получаем:



Для подобного процесса в случае бензола $\Delta G_{426}^0 = -14.39 \text{ кДж/моль}$ [16].

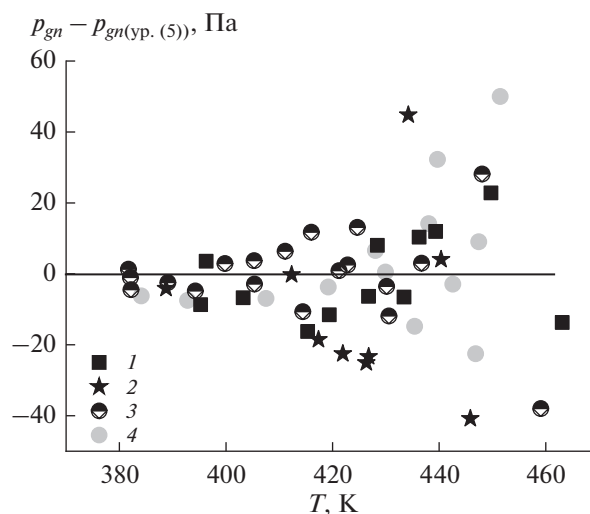


Рис. 4. Отклонения нормированных экспериментальных давлений (p_{gn}) от рассчитанных по уравнению (5).

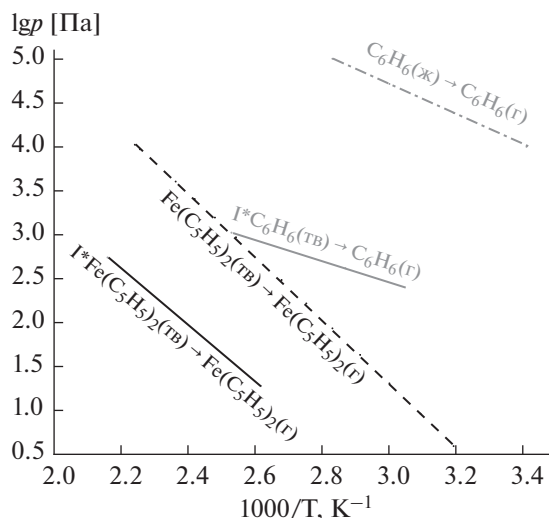


Рис. 5. Давление паров ферроцена над $I \cdot \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{тв})$ и бензола над $I \cdot \text{C}_6\text{H}_6(\text{тв})$ по сравнению с чистыми соединениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами изучен процесс перехода ферроцена в газовую фазу из комплексов состава $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2] \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{тв})$, $0.65 \leq n \leq 3.97$. Полученные результаты доказывают энергетическую эквивалентность молекул ферроцена, принимающих участие в парообразовании. Из экспериментальных данных рассчитана летучесть ферроцена ($\ln(p/p^\circ)$) и термодинамические параметры изученного процесса ($\Delta_{\text{пр}}H_{T_{\text{cp}}}^0$, $\Delta_{\text{пр}}S_{T_{\text{cp}}}^0$, $\Delta_{\text{пр}}G_{T_{\text{cp}}}^0$). Порядок величины энергии Гиббса указывает на физическую адсорбцию ферроцена на полимере. Количественная информация о процессах сорбции гостей на металлоорганических координационных полимерах может быть использована для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Emam H.E., Abdelhameed R.M., Ahmed H.B.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 5. P. 104386. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104386>
2. *Hankari S., Bousmina M., Kadib A.* // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 106. P. 100579. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100579>
3. *Humby J.D., Benson O., Smith G.L. et al.* // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 1098. <https://doi.org/10.1039/C8SC03622E>
4. *Kato S., Drout R.J., Farha O.K.* // Cell Rep. Phys. Sci. 2020. V. 1. P. 100006. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2019.100006>
5. *Wei Y.-B., Wang M.-J., Luo D. et al.* // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. P. 2416. <https://doi.org/10.1039/D0QM01097A>
6. *Drout R.J., Kato S., Chen H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 28. P. 12357. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c04668>
7. *Sha F., Tai T.-Y., Gaidimas M.A. et al.* // Langmuir. 2022. V. 38. № 22. P. 6771. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00812>
8. *Cuadrado-Collados C., Rojas-Mayorga C.K., Saavedra B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 18. P. 11699. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01381>
9. *Ukrainitseva E.A., Manakov A.Yu., Samsonenko D.G. et al.* // J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 2013. V. 77. P. 205. <https://doi.org/10.1007/s10847-012-0234-5>
10. *Huang Zh., Yu H., Wang L. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 430. P. 213737. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213737>
11. *Liu J., Wächter T., Irmeler A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 18. P. 9824. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01792>
12. *Wang J., Han G., Wang L. et al.* // Small. 2018. V. 14. № 15. P. 1704282. <https://doi.org/10.1002/smll.201704282>
13. *Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G. et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 13918. <https://doi.org/10.1039/C5CC05779E>

14. *Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 2196.
<https://doi.org/10.1039/C0DT00999G>
15. *Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 17. P. 9702.
<https://doi.org/10.1021/ic400940w>
16. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Sapchenko S.A. et al.* // JCT. 2013. V. 57. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.021>
17. *Fulem M., Růžička K., Červinka C. et al.* // JCT. 2013. V. 57 P. 530.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.07.023>
18. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 46.
19. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.* // JCT. 2013. V. 57. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>
20. *Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P. et al.* // JCT. 2003. V. 35. P. 1601.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00123-X)
21. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V. et al.* // JCT. 2020. V. 141. P. 105958.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105958>
22. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V. et al.* // JCT. 2021. V. 158. P. 106424.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106424>
23. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
24. *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники* / Под ред. Смирновой Т.П. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 175 с.
25. *Zelenina L.N., Chusova T.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1984.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21100097>
26. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 544.3

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТЕТРАФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА

© 2023 г. Д. В. Бонегардт^а, С. В. Трубин^а, А. С. Сухих^а, Д. Д. Клямер^а, Т. В. Басова^а, *

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

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

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния положения фтор-заместителей в молекулах тетрафторзамещенных фталоцианинов цинка на давление их насыщенного пара. Для этого температурная зависимость давления насыщенного пара фталоцианинов цинка с фтор-заместителями в периферийном (ZnPcF₄-p) и непериферийном (ZnPcF₄-np) положении фталоцианинового кольца была изучена методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы и рассчитаны термодинамические параметры парообразования. Проведено сравнение полученных данных для ZnPcF₄-p и ZnPcF₄-np с незамещенным и гексадекафторзамещенным фталоцианинами цинка с точки зрения анализа межмолекулярных взаимодействий в кристаллах данных соединений. Показано, что тетрафторзамещенные фталоцианины обладают более высоким давлением пара по сравнению с их незамещенным (ZnPc) и гексадекафторзамещенным (ZnPcF₁₆) производными. При этом энтальпия сублимации увеличивается в ряду ZnPcF₄-p < ZnPcF₄-np < ZnPc < ZnPcF₁₆.

Ключевые слова: фталоцианин цинка, фторзамещенный фталоцианин, давление насыщенного пара, энтальпия сублимации, межмолекулярные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044457X22601614, **EDN:** LQZYWW

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим физико-химическим свойствам фталоцианины металлов являются предметом большого числа теоретических и экспериментальных исследований [1–4]. Фталоцианины металлов находят широкое применение в различных областях электроники, например, в качестве активных слоев полевых транзисторов [5, 6], диодов [7, 8], солнечных элементов [2, 9] и химических сенсоров [10, 11].

Для использования фталоцианинов в ряде электронных устройств их необходимо получать в виде тонких пленок. Одним из важных методов получения тонких пленок является физическое осаждение из газовой фазы. Благодаря летучести (способности вещества переходить в газовую фазу без разложения) незамещенных и некоторых галогензамещенных фталоцианинов данный метод используется для получения их тонких пленок [12].

Количественной характеристикой летучести является давление насыщенного пара соединения при определенной температуре. Полученные данные позволяют определять возможность раз-

деления летучих фталоцианинов методом сублимации. По диаграммам зависимости давления пара от температуры ($P-T$) могут быть установлены качественные закономерности, которые используются при выборе оптимальных условий напыления пленок фталоцианинов. На основе данных по температурной зависимости давления насыщенного пара могут быть рассчитаны термодинамические параметры парообразования, которые являются справочными данными, используемыми в термохимических расчетах и для количественной оценки межмолекулярного взаимодействия во фталоцианинах.

В литературе имеется ряд работ, опубликованных еще в 1970–1995 г. [13–17], а также более поздние работы нашей научной группы [18], в которых проводились измерения температурной зависимости давления пара некоторых незамещенных фталоцианинов металлов. Так, температурная зависимость давления пара фталоцианина меди изучена для ряда незамещенных фталоцианинов металлов, а именно: в Cu(II)Pc [13, 14], Ni(II)Pc, Pb(II)Pc, TiOPc [15], H₂Pc, VOPc, NiPc [16]. Авторы работы [16] использовали торсион-

ный метод для измерения давления пара VOPc , H_2Pc , GeCl_2Pc и NiPc . Результаты измерений этим методом хорошо согласуются с данными работы [17], в которой давление насыщенного пара GeCl_2Pc и SiCl_2Pc было изучено методом Кнудсена.

Позже в работах нашей научной группы были проведены исследования давления насыщенного пара тетра-трет-бутилзамещенных фталоцианинов цинка и ванадила [19], а также гексадеказамещенных фталоцианинов MPcF_{16} [20–24] и тетрафторзамещенных фталоцианинов меди, кобальта и ванадила [25]. Было показано, что для фталоцианинов кобальта и меди давление пара уменьшается в ряду $\text{MPcF}_4 > \text{MPc} > \text{MPcF}_{16}$.

В случае тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов заместители могут быть введены как в периферийные ($\text{MPcF}_4\text{-p}$), так и в непериферийные ($\text{MPcF}_4\text{-np}$) положения бензольных колец (рис. 1). Ранее были исследованы только $\text{MPcF}_4\text{-p}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{VO}$), а фталоцианины цинка и $\text{MPcF}_4\text{-np}$ с непериферийным положением фтор-заместителей исследованы не были.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния положения фтор-заместителей в молекулах тетрафторзамещенных фталоцианинов цинка на давление насыщенного пара. Для этого температурная зависимость давления насыщенного пара фталоцианинов цинка с фтор-заместителями в периферийном ($\text{ZnPcF}_4\text{-p}$) и непериферийном ($\text{ZnPcF}_4\text{-np}$) положении фталоцианинового кольца была изучена методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы и рассчитаны термодинамические параметры парообразования. Проведено сравнение полученных данных с точки зрения анализа межмолекулярных взаимодействий в кристаллах данных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрафторзамещенные фталоцианины $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ синтезировали по стандартным методикам, разработанным ранее для незамещенных фталоцианинов металлов [26]. Очистку фталоцианинов проводили методом двукратной вакуумной сублимации (5×10^{-5} Торр) с использованием установки, позволяющей регулировать градиент температуры. Порошки $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ представляли собой смесь четырех региоизомеров из-за различных возможных положений атома фтора, которые не разделялись из-за близости параметров сублимации.

ИК-спектры исследуемых фталоцианинов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$: 433, 746, 822, 872, 947, 1049, 1090, 1113, 1165, 1227, 1263, 1331, 1402, 1481, 1508, 1616 см^{-1} . ИК-спектр

$\text{ZnPcF}_4\text{-np}$: 563, 714, 743, 762, 802, 880, 928, 999, 1043, 1085, 1130, 1252, 1334, 1398, 1454, 1489, 1589, 1618 см^{-1} .

Элементный анализ на содержание C, H, N осуществляли на приборе Thermo Finnigan Flash, аппаратная погрешность составляла $<1\%$, результатом анализа являлось среднее арифметическое содержание элементов по 2–3 измерениям.

	C	H	N
Найдено, %:	59.4;	1.9;	17.3.
Для $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$			
вычислено, %:	59.1;	1.9;	17.2.
	C	H	N
Найдено, %:	59.2;	1.9;	17.1.
Для $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$			
вычислено, %:	59.1;	1.9;	17.2.

Температурные зависимости давления насыщенных паров полученных соединений были измерены методом Кнудсена на масс-спектрометре МИ-1201 с использованием техники, описанной в работе [27], в области температур до 60°C . Энергия ионизирующего пучка составляла 35 эВ. Температуру испарителя задавали ступенчато с шагом $0\text{--}30^\circ\text{C}$. При каждой установившейся температуре регистрировали полный масс-спектр до 2000 мас. ч. Использовали камеры Кнудсена из молибдена, внутренняя полость которых имела диаметр 0.7 см и длину 0.7 см, диаметр эффузионного отверстия — 0.2 мм, длина канала — 0.2 мм. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло ~ 1000 . Температуру эффузионной камеры задавали ступенчато (шаг $5\text{--}10^\circ\text{C}$) с помощью прецизионного терморегулятора и измеряли Pt/PtRh(10%)-термопарой. Время выхода температуры эффузионной камеры на стационарный режим составляло не более 1 мин. Измерения интенсивности ионного тока в стационарном режиме проводили в течение 25–40 мин. В эффузионную камеру загружали ~ 2 мг вещества. Экспериментальные результаты обрабатывали по специальной программе [27, 28].

В расчет закладывали измеренные значения давления P и температуры T , а также предельные ошибки измерения ΔP и температуры ΔT . Погрешность измерения давления составляет 10%. Для ΔT предельная ошибка составляет $\pm 2^\circ\text{C}$ и складывается из погрешностей калибровки и собственной ошибки термопары.

Измерения давления пара проводили по пикам молекулярных ионов. Давление пара в камере Кнудсена (P) связано с измеренной интенсивностью ионного тока известным соотношением:

$$P = BIT, \quad (1)$$

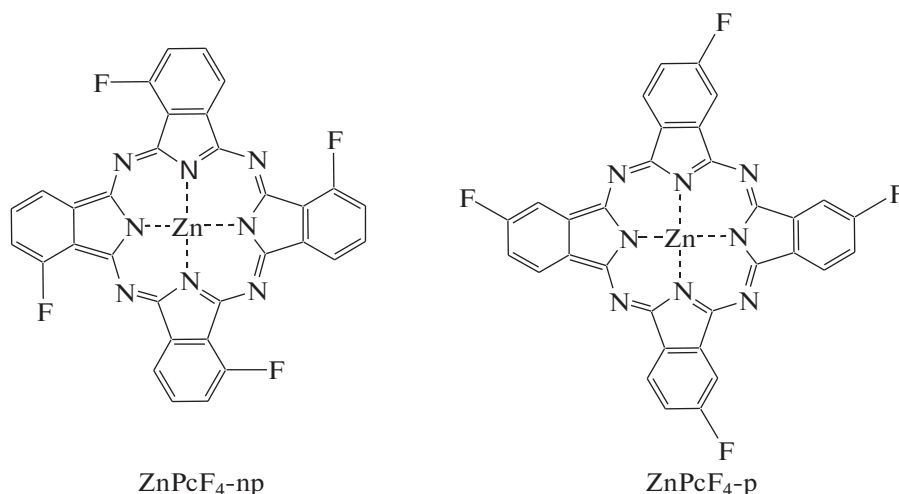


Рис. 1. Тетрафторзамещенные фталоцианины цинка с F-заместителями в непериферийных (ZnPcF₄-np) и периферийных (ZnPcF₄-p) положениях фталоцианинового кольца.

где I — измеренная интенсивность ионного тока соответствующего иона, T — температура испарения, B — константа, зависящая от чувствительности масс-спектрометра к данному сорту ионов [15].

Для определения константы B для каждого соединения использовали многотемпературный вариант метода полного испарения известного количества вещества [27]. Давление в объеме камеры Кнудсена при температуре T определяется потерей массы вещества w (г) за время t (с) уравнением Герца—Кнудсена:

$$P = \frac{w}{KA t} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} = 0.02255 \frac{w}{KA t} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где A — площадь поверхности исследуемого материала, K — фактор Клаузинга, учитывающий конечную длину эффузионного канала, M — молекулярная масса соединения. При каждой температуре T_i за время t удаляется количество вещества, определяемое с учетом формулы (1) соотношением:

$$w_i = \frac{S_{ef} M^{1/2} B \int_0^t T_i^{1/2} I_i dt}{0.02255}, \quad (3)$$

где $S_{ef} = KA$. Интеграл появляется в результате изменения давления с температурой с начальной стадии установления стационарного температурного режима. Общее количество испарившегося вещества w (г) равно сумме w_i . Коэффициент чувствительности B определяется уравнением:

$$B = \frac{0.02255 w}{S_{ef} M^{1/2} \int_0^t T_i^{1/2} I_i dt}. \quad (4)$$

Подставляя уравнение (4) в формулу (1), получаем уравнение, связывающее давление в эффузионной камере с измеряемыми в эксперименте величинами:

$$P = \frac{0.02255 w I T}{S_{ef} M^{1/2} \int_0^t T_i^{1/2} I_i dt}, \quad (5)$$

где I в числителе — измеренная при установившейся температуре T интенсивность устойчивого во времени пика молекулярных ионов.

Расчет и анализ поверхностей Хиршфельда (ПХ) проводили в программе CrystalExplorer 21.5 [29]. Оценку энергии решетки также проводили в программе CrystalExplorer с использованием базиса B3LYP/6-31G(d, p) и “кластерного” подхода, при котором вокруг выбранной молекулы генерировался кластер молекул в радиусе 10 Å, т.е. для центральной молекулы и любой другой молекулы в кластере существует пара атомов, расстояние между которыми <10 Å. Энергию решетки рассчитывали как полусумму энергий взаимодействия между центральной молекулой и каждой молекулой в кластере. Более подробно этот подход описан в работе [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для измерения давления насыщенного пара использовали эффузионный метод Кнудсена, основанный на измерении скорости истечения пара через малое отверстие из объема, содержащего насыщенный пар [18]. Наиболее эффективной модификацией метода Кнудсена является его комбинация с масс-спектрометром. Данный вариант позволяет контролировать состав паровой

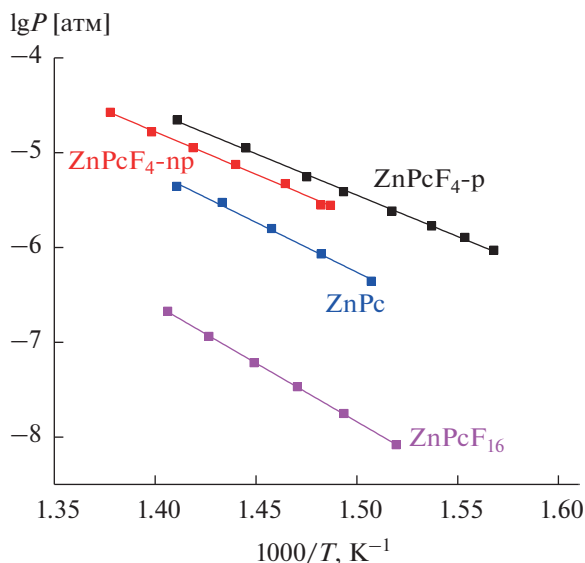


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара ZnPc , ZnPcF_{16} [20], $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$.

фазы непосредственно в процессе измерения. Было показано, что, как и большинство фталоцианинов металлов, $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ сублимируются в виде мономеров и не разлагаются вплоть до температуры 500°C . Это свидетельствует о мономолекулярном процессе сублимации в исследуемом интервале температур и преимущественно молекулярном строении кристаллов или о слабом ассоциативном взаимодействии в твердой фазе.

Экспериментальные результаты по исследованию температурной зависимости давления насыщенного пара $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ в сравнении с другими фталоцианинами цинка [21] представлены на рис. 2. Коэффициенты A и B в уравнении зависимости давления насыщенного пара от температуры $\lg P = -A/T + B$ и термодинамические параметры парообразования этих фталоцианинов представлены в табл. 1. Значения энтальпии и

энтропии сублимации приведены для середины значения исследуемого интервала температур.

Тетрафторзамещенные фталоцианины обладают более высоким давлением пара по сравнению с их незамещенным (ZnPc) и гексадекафторзамещенным (ZnPcF_{16}) производными [21]. При этом энтальпия сублимации увеличивается в ряду $\text{ZnPcF}_4\text{-p} < \text{ZnPcF}_4\text{-np} < \text{ZnPc} < \text{ZnPcF}_{16}$. Если сравнивать фторзамещенные фталоцианины цинка с различным положением заместителей в макрокольце, то $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ обладает большей летучестью, чем $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$, при этом энтальпия его сублимации ниже на ~ 1 ккал/моль. Необходимо отметить, что давление пара описывается не только энтальпией, но и энтропией фазового перехода, которая довольно близка для $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ (табл. 1).

Различное давление пара соединений определяется особенностями их кристаллического строения и межмолекулярного взаимодействия в кристалле.

Таблица 1. Коэффициенты A и B в уравнении температурной зависимости давления пара $\lg P$ [атм.] = $-A/T + B$ и термодинамические параметры сублимации фталоцианинов цинка

Фталоцианин	A	B	ΔH_T , ккал/моль	ΔS_T° , кал/(моль К)	T , $^\circ\text{C}$	Источник
$\text{ZnPcF}_4\text{-p}$	8731	10.5	40.0 ± 0.6	35.1 ± 1.0	355–435	Наст. работа
$\text{ZnPcF}_4\text{-np}$	8980	10.7	41.1 ± 1.1	35.7 ± 1.5	400–453	Наст. работа
$\beta\text{-ZnPc}$	10530	9.5	48.1 ± 1.9	43.6 ± 2.7	390–438	[21]
ZnPcF_{16}	12350	10.7	56.5 ± 0.4	48.9 ± 0.6	385–440	[21]

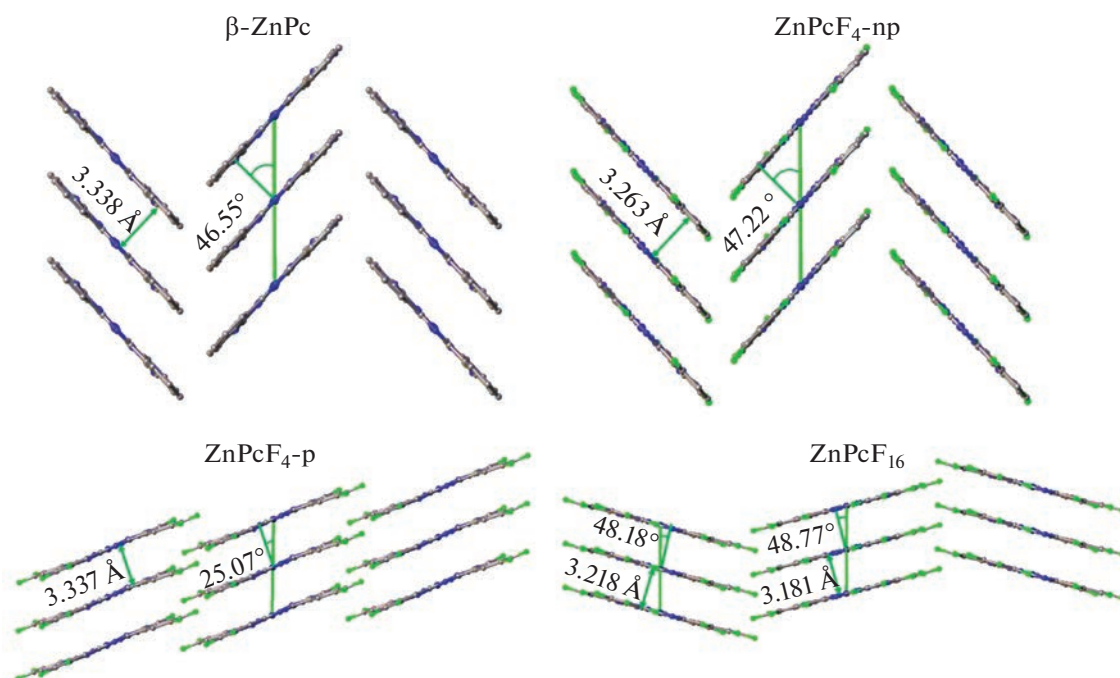


Рис. 3. Молекулярная упаковка β -ZnPc [31], ZnPcF₄-np [32], ZnPcF₄-p [33] и ZnPcF₁₆ [34].

Основной вклад в энергию решетки кристалла вносят ван-дер-ваальсовы и электростатические контакты периферийных атомов соседних молекул, а также специфические взаимодействия, число и тип которых определяются способом упаковки молекул в кристалле. Поскольку все исследуемые в данной работе фталоцианины имеют схожий мотив упаковки (молекулярные стопки), различия в межмолекулярных контактах внутри стопки молекул и между молекулярными стопками могут быть плохо различимы при простом визуальном анализе кристаллических структур. Использование поверхностей Хиршфельда позволяет визуализировать даже относительно слабые межмолекулярные контакты и провести более подробный и информативный сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий.

На рис. 3 представлены молекулярные упаковки β -ZnPc [31], ZnPcF₄-np [32], ZnPcF₄-p [33] и ZnPcF₁₆ [34]. Молекулы β -ZnPc упакованы в стопки под углом 46.55° (угол между направлением упаковки и плоскостью молекулы) с расстоянием между соседними молекулами 3.338 Å, причем индивидуальные стопки ориентированы друг относительно друга таким образом, что молекулы в соседних стопках образуют узор, напоминающий “елочку”. Следовательно, каждая молекула ZnPc контактирует как с двумя параллельно расположенными соседними молекулами в стопке, так и с двумя молекулами, которые расположены практически перпендикулярно (угол между нормальными к плоскостям молекул в соседних стопках

равен 93.10°). ZnPcF₄-np имеет характер упаковки молекул, аналогичный β -ZnPc (угол упаковки 47.22°, расстояние между молекулами в стопке 3.263 Å, угол между молекулами в соседних стопках 94.43°). Молекулы ZnPcF₄-p также упаковываются в стопки, однако имеют другой характер ориентации стопок, идентичный α -полиморфным модификациям незамещенных фталоцианинов, таких как α -CuPc [35] и α -CoPc [36]. Расстояние между молекулами ZnPcF₄-p в стопке равно 3.337 Å, угол упаковки – 25.07°. В кристаллической структуре ZnPcF₁₆ содержатся две независимые молекулы, которые упаковываются в два типа стопок. Расстояние между молекулами и угол упаковки составляют 3.181 Å и 48.77° для стопок первого типа и 3.218 Å и 48.18° для стопок второго типа. Молекулы в стопках одного типа параллельны друг другу, угол между плоскостями молекул в стопках разного типа равен 30.22°.

На рис. 4 приведены поверхности Хиршфельда, раскрашенные в соответствии со значением параметра d_{norm} (нормализованное контактное расстояние). CrystalExplorer автоматически подбирает диапазон d_{norm} для каждой молекулы (–0.0664–1.3120 для β -ZnPc, –0.2466–1.3280 для ZnPcF₄-np, –0.1559–1.1946 для ZnPcF₄-p, –0.1746–1.3287 и –0.1742–1.4177 для ZnPcF₁₆), поэтому для более простого визуального сравнения для всех поверхностей был использован единый диапазон –0.2–1.4 значений d_{norm} . Во всех четырех исследуемых соединениях молеку-

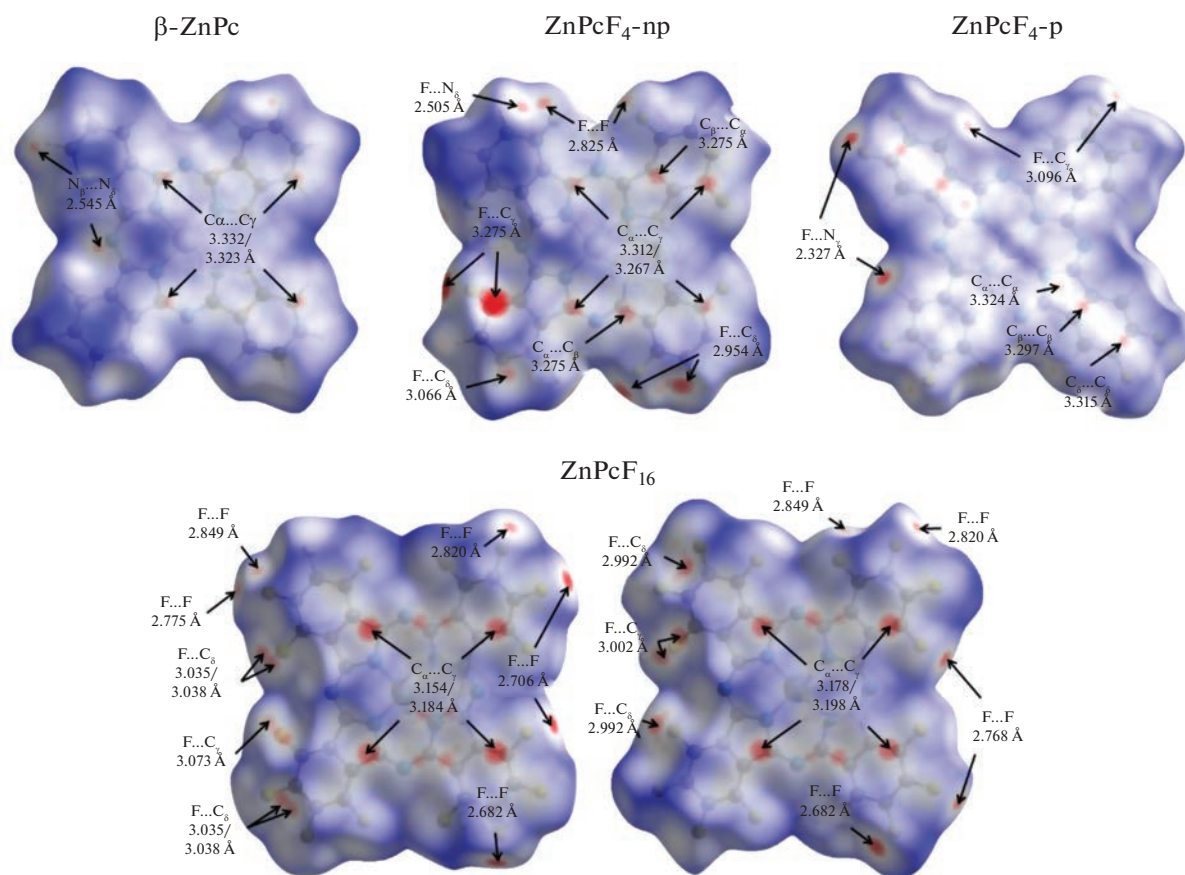


Рис. 4. Поверхности Хиршфельда, раскрашенные в соответствии со значением параметра d_{norm} в диапазоне -0.2 – 1.4 .

лы centrosymmetrichnye, поэтому на рис. 4 все ПХ показаны только с одной стороны, поскольку обратная сторона выглядит полностью идентично. Для ZnPcF₁₆ приведены две ПХ, так как его кристаллическая структура содержит две независимые молекулы.

ПХ β -ZnPc показывает, что взаимодействие между соседними в стопке молекулами выражено в двух симметричных парах близких контактов $C_{\alpha} \cdots C_{\gamma}$ с расстоянием между атомами 3.323/3.332 Å. Взаимодействие между молекулами в соседних стопках выражено симметричной парой контактов $N_{\beta} \cdots N_{\delta}$ 2.545 Å. Отсутствие на ПХ β -ZnPc ярко выраженных красных пятен указывает на то, что все близкие контакты являются относительно слабыми, т.е. расстояния между парами атомов, участвующих в близком контакте, не сильно отличаются от суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Взаимодействия между соседними молекулами ZnPcF₄-np в стопке, как и в случае β -ZnPc, выражаются в виде двух пар 3.312/3.267 Å близких контактов $C_{\alpha} \cdots C_{\gamma}$, к которым также добавилась пара контактов $C_{\alpha} \cdots C_{\beta}$ (3.275 Å). По сравнению с β -ZnPc эти близкие контакты более выражены, что объясняется меньшим расстоянием (на 0.075 Å)

между молекулами ZnPcF₄-np. Вместе с этим внешний вид ПХ ZnPcF₄-np показывает, что дополнительные атомы фтора вносят существенный вклад в межмолекулярные взаимодействия между молекулами в соседних стопках. Два наиболее ярких красных пятна соответствуют паре близких контактов $F \cdots C_{\gamma}$ (2.793 Å), образованных с двумя молекулами в соседней стопке. Кроме того, по периметру ПХ расположено множество менее выраженных красных пятен, которые соответствуют близким контактам $F \cdots F$ (2.825 Å), $F \cdots N_{\delta}$ (2.505 Å) и $F \cdots C_{\delta}$ (2.954/3.066 Å).

Для ZnPcF₄-p взаимодействия между соседними в стопке молекулами выражены в виде трех симметрично расположенных пар близких контактов: $C_{\alpha} \cdots C_{\alpha}$ (3.324 Å), $C_{\beta} \cdots C_{\beta}$ (3.297 Å) и $C_{\delta} \cdots C_{\delta}$ (3.315 Å). Близкие контакты между соседними в стопке молекулами более выражены и представлены парой сильных контактов $F \cdots N_{\gamma}$ (2.327 Å) и парой контактов $F \cdots C_{\gamma}$ (3.096 Å).

Аналогично β -ZnPc и ZnPcF₄-np на ПХ обеих молекул ZnPcF₁₆ наблюдаются четыре выраженных красных пятна, соответствующих двум парам близких контактов $C_{\alpha} \cdots C_{\gamma}$ (3.154/3.184 Å для пер-

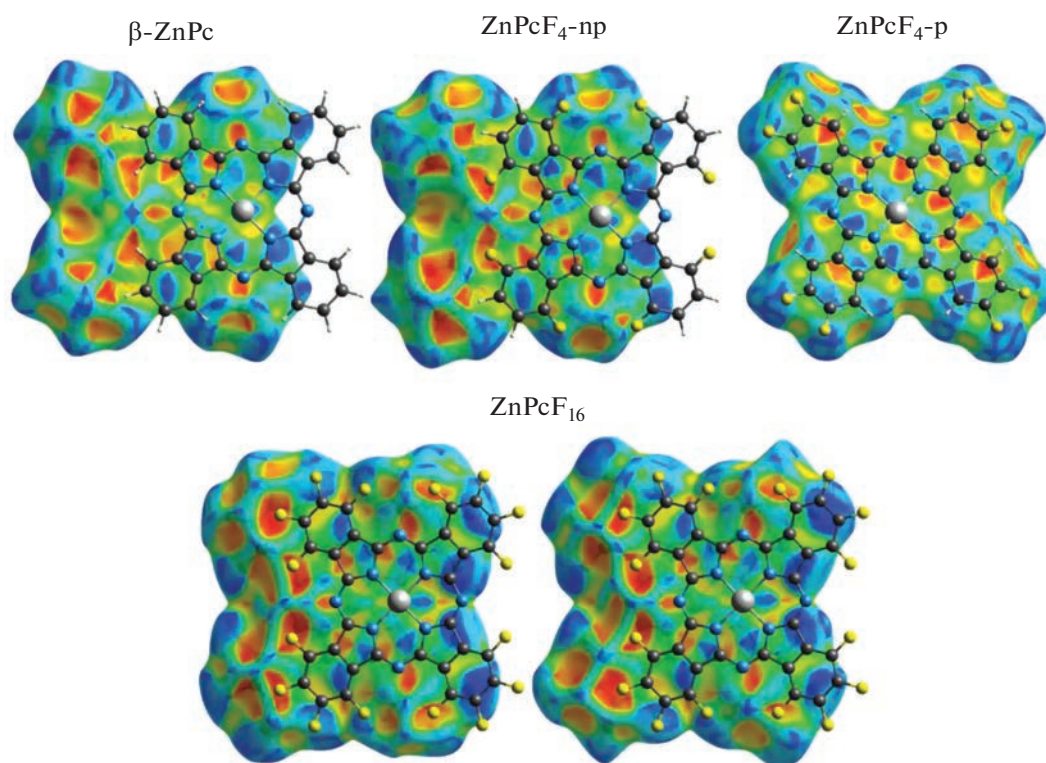


Рис. 5. Поверхности Хиршфельда, раскрашенные в соответствии с параметром *shape index*.

вой молекулы и 3.178/3.198 Å для второй молекулы). Поскольку в ZnPcF_{16} все 16 атомов водорода замещены атомами фтора, большинство близких контактов между молекулами в соседних стопках являются контактами фтор–фтор, кратчайший из которых равен 2.692 Å. Между молекулами ZnPcF_{16} есть также близкие контакты $\text{F}\cdots\text{C}_\gamma$ (3.073 Å для первой молекулы и 3.002 Å для второй молекулы) и $\text{F}\cdots\text{C}_\delta$ (контакты с расстояниями 3.035/3.038 и 2.992 Å для первой и второй молекул соответственно). Следует отметить, что контакты фтор–углерод есть только между стопками молекул одного типа, в то время как контакты между стопками разного типа ограничены только контактами фтор–фтор.

Кроме параметра d_{norm} для ПХ существует другой полезный тип раскраски, так называемый *shape index* S , который рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\kappa_2 + \kappa_1}{\kappa_2 - \kappa_1} \right),$$

где κ_2 и κ_1 — главные параметры кривизны ПХ в данной точке, причем $\kappa_2 \geq \kappa_1$ [29].

Раскрашивание ПХ с использованием параметра *shape index* позволяет выявить слабые π – π -взаимодействия, которые проявляются на ПХ в виде пары из синего и красного треугольников, расположенных в форме “песочных часов” [37].

Поскольку молекула фталоцианина представляет собой ароматический макроцикл, такой тип раскраски является особенно полезным при анализе межмолекулярных взаимодействий. На рис. 5 показаны ПХ, раскрашенные в соответствии с параметром *shape index*, при этом поверх каждой ПХ нарисована следующая в стопке молекула.

Для β -ZnPc и ZnPcF_4 -np межмолекулярные π – π -взаимодействия ограничиваются парой слабых контактов между пиррольными фрагментами молекул. Угол между плоскостями пиррольных фрагментов равен 3.59° для β -ZnPc и 2.41° для ZnPcF_4 -np, расстояние — 3.286 и 3.232 Å, сдвиг — 0.945 и 1.066 Å соответственно. В структуре ZnPcF_{16} наблюдается несколько большее перекрытие между плоскостями соседствующих друг с другом в стопке молекул. Из-за этого вместо пар пиррол–пиррол в ZnPcF_{16} π – π -взаимодействия происходят между пиррольными фрагментами и фрагментами центрального макроцикла. Значения угла/расстояние/сдвиг для первой молекулы ZnPcF_{16} равны 1.14°/3.187 Å/1.402 Å и 0.44°/3.203 Å/1.403 Å, для второй — 0.39°/3.211 Å/1.414 Å и 1.60°/3.188 Å/1.384 Å. Наконец, в ZnPcF_4 -p благодаря вдвое меньшему углу упаковки по сравнению с рассмотренными выше соединениями происходит полное перекрытие плоскостей соседних молекул в стопках. Из-за

Таблица 2. Расчетные значения энергии решетки

Фталоцианин	Энергия решетки, ккал/моль		
	min	среднее	max
ZnPcF ₄ -p	53.7	55.6	56.7
ZnPcF ₄ -np	58.2	59.0	59.8
β-ZnPc	—	60.2	—
ZnPcF ₁₆	—	67.7	—

этого π–π-взаимодействие происходит на уровне молекула–молекула, где каждый фрагмент одной молекулы вступает в π–π-контакт с соответствующими фрагментами двух соседних молекул в стопке. Угол между плоскостями для всех индивидуальных фрагментов молекулы ZnPcF₄-p равен 0°, значения расстояния/сдвиг равны 3.293/1.652 Å и 3.426/1.355 Å для бензольных фрагментов, 3.403/1.413 Å и 3.278/1.682 Å для пиррольных фрагментов, 3.257/1.723 Å и 3.254/1.728 Å для фрагментов центрального макроцикла. Усредненные значения для всей молекулы – 3.328/1.581 Å.

Таким образом, анализ поверхностей Хиршфельда показал, что ZnPc, ZnPcF₄-np и ZnPcF₁₆ обладают схожим характером взаимодействия между соседними молекулами в стопке. Вместе с этим в структурах ZnPcF₄-p и ZnPcF₄-np присутствуют выраженные близкие контакты между молекулами в соседних стопках, вызванные наличием разупорядоченных атомов фтора, поскольку ZnPcF₄ представляет собой смесь четырех регио-изомеров из-за различного возможного положения фтор-заместителей. Наличие таких близких контактов понижает общую энергию кристаллической решетки, что может способствовать более высокой летучести данных соединений по сравнению с ZnPc и ZnPcF₁₆.

Помимо анализа межмолекулярных взаимодействий CrystalExplorer также позволяет оценить значение энергии кристаллической решетки, которое тесно связано с энтальпией сублимации. В табл. 2 приведены полученные значения энергии кристаллической решетки. В отличие от ПХ, которая может быть сгенерирована для молекулы с разупорядоченными фрагментами и будет в данном случае показывать потенциальные межмолекулярные контакты, расчет энергии решетки для такой молекулы не будет иметь физического смысла. Поэтому для соединений ZnPcF₄-p и ZnPcF₄-np, кристаллическая структура которых содержит разупорядоченные атомы фтора, мы вручную разрешили разупорядочение и в результате получили

четыре варианта расположения атомов фтора в кристаллической структуре каждого из них. Затем для каждого из этих вариантов был проведен расчет энергии решетки. Хотя такой подход не отражает реального хаотического распределения F-заместителей у молекул в кристалле, он позволяет оценить минимальное и максимальное значения энергии решетки, при этом разница между этими значениями косвенно указывает на то, насколько сильное влияние оказывает взаимное расположение атомов фтора на межмолекулярные взаимодействия в кристалле. Несмотря на то, что расчетные значения энергии решетки несколько выше, чем значения энтальпии сублимации, полученные из экспериментальных измерений, тем не менее они увеличиваются в том же ряду, что и энтальпия сублимации: ZnPcF₄-p < ZnPcF₄-np < < ZnPc < ZnPcF₁₆.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурная зависимость давления насыщенного пара фталоцианинов цинка с фтор-заместителями в периферийном (ZnPcF₄-p) и непериферийном (ZnPcF₄-np) положении фталоцианинового кольца была изучена методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы и рассчитаны термодинамические параметры парообразования. Было показано, что ZnPcF₄-p и ZnPcF₄-np обладают более высоким давлением пара по сравнению с ZnPc и ZnPcF₁₆. При этом энтальпия сублимации увеличивается в ряду ZnPcF₄-p < ZnPcF₄-np < ZnPc < < ZnPcF₁₆. Если сравнивать фторзамещенные фталоцианины цинка с различным положением заместителей в макрокольце, то ZnPcF₄-p обладает большей летучестью, чем ZnPcF₄-np, а его энтальпия сублимации на 1 ккал/моль ниже.

Проведено сравнение полученных данных с точки зрения анализа межмолекулярных взаимодействий в кристаллах данных соединений. Анализ поверхностей Хиршфельда показал, что ZnPc, ZnPcF₄-np и ZnPcF₁₆ обладают схожим характером взаимодействия между соседними молекулами в стопке. Вместе с этим в структурах ZnPcF₄-p и ZnPcF₄-np присутствуют выраженные близкие контакты между молекулами в соседних стопках, вызванные наличием разупорядоченных атомов фтора. Наличие таких близких контактов понижает общую энергию кристаллической решетки, что положительно сказывается на летучести данных соединений. Рассчитанные значения энергии кристаллической решетки для фталоцианинов цинка увеличиваются в том же ряду, что и энтальпия их сублимации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № 121031700314-5 и 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Д.В. Бонегардт и Д.Д. Клямер синтезировали образцы и вырастили монокристаллы. А.С. Сухих провел кристаллохимическое исследование комплексов и анализ межмолекулярных взаимодействий, выполнил теоретические расчеты. С.В. Трубин проводил измерения температурных зависимостей давления насыщенных паров. Т.В. Басова, С.В. Трубин, Д.В. Бонегардт и А.С. Сухих принимали участие в обработке данных. Все авторы участвовали в обсуждении результатов. Авторы Д.Д. Клямер, А.С. Сухих и Т.В. Басова участвовали в написании текста статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Wu Q., Cheng L. et al. // *Energy Storage Mater.* 2022. V. 52. P. 495.
<https://doi.org/10.1016/J.ENSME.2022.08.022>
2. Kumar A., Kumar Vashistha V., Kumar Das D. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 431. P. 213678.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213678>
3. Nyokong T. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 13–14 Spec. Iss. P. 1707.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.11.011>
4. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020091>
5. Jiang H., Hu P., Ye J. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 10. P. 1605053.
<https://doi.org/10.1002/adma.201605053>
6. Brinkmann H., Kelting C., Makarov S. et al. // *Phys. Status Solidi: Appl. Mater. Sci.* 2008. V. 205. № 3. P. 409.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200723391>
7. Gupta H., Mahajan A., Bedi R.K. // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2008. V. 46. № 6. P. 435.
8. Raveendra Kiran M., Ulla H., Satyanarayan M.N. et al. // *Opt. Mater. (Amst).* 2019. V. 96. P. 109348.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109348>
9. Ilgün C., Sevim A.M., Çakar S. et al. // *Sol. Energy.* 2021. V. 218. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.02.042>
10. Acikbas Y., Erdogan M., Capan R. et al. // *Optik (Stuttg).* 2021. V. 245. P. 167661.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167661>
11. Bengasi G., Meunier-Prest R., Baba K. et al. // *Adv. Electron. Mater.* 2020. V. 6. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aelm.202000812>
12. Klyamer D., Bonegardt D., Krasnov P. et al. // *Thin Solid Films.* 2022. V. 754. P. 139301.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2022.139301>
13. Curry J., W. Shaw Jr. R. // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. № 1. P. 344.
<https://doi.org/10.1021/j100885a505>
14. Bonderman P.D., Cater D.E., Bennett E.W. // *J. Chem. Eng. Data.* 2002. V. 15. № 3. P. 396.
<https://doi.org/10.1021/je60046a004>
15. Yase K., Takahashi Y., Norihiko Arakato et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34. P. 636.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.34.636>
16. Шаулов Ю.Х., Лопаткина И.Л., Кирюхин И.А. et al. // *Журн. физ. химии.* 1975. Т. 49. № 1. С. 252.
17. Шаулов Ю.Х., Приселков Ю.А., Лопаткина И.Л., Маркова И.Я. // *Журн. физ. химии.* 1972. Т. 46. № 4. С. 857.
18. Semyannikov P.P., Basova T.V., Grankin V.M. et al. // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2000. V. 4. № 3. P. 271.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200004/0-5\)4:3<271::AID-JPP205>3.3.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200004/0-5)4:3<271::AID-JPP205>3.3.CO;2-W)
19. Plyashkevich V., Basova T., Semyannikov P. et al. // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 501. № 1–2. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/J.TCA.2010.01.019>
20. Kol'tsov E., Basova T., Semyannikov P. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 86. № 1. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.007>
21. Semyannikov P., Basova T., Trubin S. et al. // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2006. V. 10. № 8. P. 1034.
<https://doi.org/10.1142/S1088424606000387>
22. Basova T., Semyannikov P., Plyashkevich V. et al. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. V. 34. № 3–4. P. 180.
<https://doi.org/10.1080/10408430903245377>
23. Семянников П.П., Басова Т.В., Трубин С.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 2. С. 221.
24. Басова Т.В., Семянников П.П., Игуменов И.К. // *Давление насыщенного пара фталоцианинов.* СПб., 2007. С. 136.
25. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Trubin S.V. et al. // *Cryst. Growth & Des.* 2020. V. 20. № 2. P. 1016.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01350>
26. Erdoğmus A., Nyokong T. // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 977. № 1–3. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2010.04.048>
27. Гранкин В.М., Семянников П.П. // *Приборы и техника эксперимента* 1991. Т. 4. С. 129.
28. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G. et al. // *Glas. Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621010077>

29. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1006.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
30. *Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D. et al.* // IUCrJ. 2017. V. 4. P. 575.
<https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>
31. *Scheidt W.R., Dow W.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 4. P. 1101.
<https://doi.org/10.1021/ja00446a021>
32. *Bonegardt D., Klyamer D., Sukhikh A. et al.* // 2021. V. 9. № 6. P. 137.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9060137>
33. *Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Gromilov S.A. et al.* // Macroheterocycles. 2018. V. 11. № 3. P. 304.
<https://doi.org/10.6060/mhc180794b>
34. *Jiang H., Ye J., Hu P. et al.* // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep07573>
35. *Erk P.* // CCDC 112723: Experimental Crystal Structure Determination. 2004.
<https://doi.org/10.5517/cc3s97d>
36. *Ballirano P., Caminiti R., Ercolani C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 49. P. 12798.
<https://doi.org/10.1021/ja973815p>
37. *Pugachev A.D., Tkachev V.V., Aldoshin S.M. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 7. P. 1297.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221070069>

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.3

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЕРИКЛАЗА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИЙ
ПЛАНКА–ЭЙНШТЕЙНА

© 2023 г. А. В. Перовошиков^а, А. И. Максимов^а, И. И. Бабаян^а,
Н. А. Коваленко^а, И. А. Успенская^а, *

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 28.09.2022 г.

Представлено расширение метода Воронина–Куценка для совместного описания объемных и термодинамических свойств кристаллических фаз с помощью функций Планка–Эйнштейна и модифицированного уравнения Тайта. Предложены два подхода, которые основаны на описании энергии Гиббса или Гельмгольца. В качестве тестовой системы выбран оксид магния (периклаз). Проведена оптимизация параметров уравнений состояния с использованием литературных данных в широком интервале термодинамических переменных (до 3000 К и 145 ГПа). Оценена предсказательная способность обоих подходов.

Ключевые слова: оксид магния, изобарная теплоемкость, термическое расширение, изотермическое сжатие

DOI: 10.31857/S0044457X22601407, **EDN:** LPBWCSJ

ВВЕДЕНИЕ

Развитие вычислительных методов и термодинамических баз данных является одним из важнейших современных направлений в области химической термодинамики. Моделирование фазовых и химических равновесий позволяет существенно сократить объем эксперимента за счет его грамотного планирования, но для проведения таких расчетов термодинамические функции всех фаз изучаемой системы должны быть представлены в аналитическом виде, т.е. построены соответствующие термодинамические модели или уравнения состояния.

Вывод выражений, связывающих между собой термодинамические свойства твердого вещества, является неотъемлемой частью теоретической разработки любого уравнения состояния (УС), так как оно должно удовлетворять всем термодинамическим соотношениям во всем диапазоне термодинамических переменных. Однако во многих случаях исследователи используют разные наборы функций для описания различных свойств, например, термического расширения, изотермической сжимаемости, PVT -соотношений или теплоемкости, о чем свидетельствует многообразие форм уравнений состояния, представленных в литературе. Использование различ-

ных функциональных зависимостей для описания определенных типов данных приводит к корректной аппроксимации результатов измерения именно этих свойств, но при этом не гарантирует термодинамическую согласованность рассчитанных величин с другими термодинамическими функциями.

Температурные зависимости объема при атмосферном давлении могут быть описаны через коэффициент термического расширения (α) в виде полиномиальных функций [1]. Термическое расширение также может быть представлено полуэмпирическими квазигармоническими моделями в диапазоне от 0 К до температуры плавления [2]. При параметризации УС часто используют информацию об объеме при различных температурах и давлениях. В литературе представлены зависимости $V(T)$ для большого количества соединений. Высокая точность определения объема и температуры при атмосферном давлении обуславливает хорошее качество предложенных моделей и расширяет набор веществ, для которых предложены УС. Данные по изотермической сжимаемости описаны в литературе с помощью различных изотермических УС; одним из наиболее популярных является уравнение Берча–Мурнагана третьего порядка, которое до сих пор использу-

ется для описания P – V -соотношений веществ различных типов [3–6]. Наиболее востребованные изотермические УС были проанализированы в работах [7, 8]. Показано, что экспериментальные данные по изотермической сжимаемости могут быть описаны в пределах погрешности измерения до очень высоких давлений с помощью трех или четырех параметров, один из которых может быть зафиксирован. Для изотермических условий в работах [7, 9] рекомендовали применять модифицированное уравнение Тайта [10], которое использовано и в настоящей работе.

В то время как для описания изотермических данных предложено много различных УС, для моделирования свойств в широком интервале температур и давлений используется существенно меньшее число аналитических зависимостей [11]. Многие авторы для получения PVT -уравнений добавляют к изотермическому УС термическое давление [12–15], которое можно выразить различными способами: от простой линейной зависимости до сложного интеграла, например, как в уравнении Ми–Грюнайзена–Дебая [16].

Простейшим способом описания теплоемкости является полиномиальная зависимость от температуры. В литературе представлены различные аналитические зависимости, применяемые непосредственно (например, [17]) или в виде линейных комбинаций [18]. Помимо полиномиальных функций для описания температурной зависимости теплоемкости могут быть использованы функции Эйнштейна и Дебая [19]. Достаточно распространенным способом моделирования теплоемкости является подход CALPHAD третьего поколения, в котором теплоемкость при фиксированном давлении представляется как комбинация эйнштейновской модели с полиномиальной коррекцией на ангармоничность и наличие электронных эффектов [20]. В работе [21] предложен метод описания температурной зависимости теплоемкости с помощью комбинации функций Планка–Эйнштейна и показано, что этот подход позволяет описывать весь набор экспериментальных данных в пределах погрешности их определения, при этом количество параметров модели обычно не превышает 9–10. Такой метод был применен для аппроксимации термодинамических измерений различных веществ [20, 22, 23]; при этом особо подчеркивалось, что параметры модели не имеют строгого физического смысла, однако возможность адекватного описания результатов измерений и корректное предельное поведение свойств делают его перспективным для использования в термодинамических базах данных.

Практический интерес представляет описание разнообразных наборов термодинамических дан-

ных единым УС. В литературе представлено несколько работ, в которых реализован такой подход. Авторы [13] определили параметры ранее упомянутого уравнения Ми–Грюнайзена–Дебая с помощью как PVT -данных, так и сведений по адиабатическому модулю упругости (K_S). Однако другие термодинамические свойства (теплоемкость, приращения энтальпии) не были включены в оптимизацию. Даже с учетом возможности расчета этих свойств качество их описания такими уравнениями оставляет желать лучшего. Аналитические зависимости сложны и при этом не позволяя воспроизвести термодинамические данные с экспериментальной точностью (доли процента).

Если при построении УС исходить из аналитических зависимостей энергии Гиббса [24, 25] или Гельмгольца [26, 27], то с помощью подобных уравнений можно описать как PVT -соотношения, так и любые термодинамические свойства веществ. Например, авторы [28] провели параметризацию предложенного ими полуэмпирического уравнения для энергии Гельмгольца и получили для ряда веществ хорошее описание значений теплоемкости, коэффициента термического расширения, адиабатического модуля упругости при атмосферном давлении, а также предсказали с приемлемой точностью имеющиеся PVT -данные при высоких давлениях и температуре.

Разрабатывать УС на основе комбинации эйнштейновских функций предлагалось ранее в работах [24, 27]. Целью настоящей работы является анализ возможности расширения метода Воронина–Куценка [21] для построения УС кристаллической фазы. Помимо изобарной теплоемкости с помощью функций Планка–Эйнштейна можно описывать также и изохорную теплоемкость [21]. Поэтому в настоящей работе приведены два варианта УС на основе комбинации функций Планка–Эйнштейна, в основу которых положены зависимости энергии Гиббса или энергии Гельмгольца от естественных переменных, а также проведено сравнение интерполяционных и экстраполяционных характеристик предложенных УС.

В качестве тестовой системы был выбран оксид магния (периклаз), для которого в литературе представлено большое количество различных экспериментальных данных в широком диапазоне давлений и температур. В процессе оптимизации уравнений состояния использовали следующие термодинамические свойства: изобарную теплоемкость и приращение энтальпии, термическое расширение, PVT -соотношения и адиабатический модуль упругости при различных температурах и давлениях.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Как было показано ранее [21], применение комбинаций функций Планка–Эйнштейна демонстрирует удовлетворительные результаты в описании функций $C_p(T)$, $S_p^0(T)$ и $H^0(T) - H^0(T_{\text{ref}})$ кристаллических соединений. Расширить этот подход для описания различных свойств кристаллических веществ при изменении давления (или объема) можно с помощью основных соотношений химической термодинамики. В данной работе рассмотрены два способа: первый основан на параметризации функции $C_p(P, T)$, которую можно преобразовать в зависимость энергии Гиббса от давления и температуры; второй – на параметризации функции $C_V(V, T)$, которую можно преобразовать в зависимость энергии Гельмгольца от объема и температуры. Далее эти модели будут обозначаться как C_p -подход и C_V -подход, соответственно. Взаимосвязь между термодинамическими функциями и последовательность математических преобразований схематически представлены на рис. 1.

C_p -подход. Исходное выражение для изобарной теплоемкости C_p в рамках модели Воронина–Куценка [21] имеет вид:

$$C_p = 3R \sum_{i=1}^m \alpha_i^P \frac{(x_i^P)^2 e^{x_i^P}}{(e^{x_i^P} - 1)^2}, \quad (1)$$

где $x_i^P = (\theta_i^P)/T$; α_i^P и θ_i^P – варьируемые параметры, надстрочный символ P показывает отнесение параметра к C_p -варианту модели. Соответственно, энтропия может быть рассчитана по уравнению (2):

$$S_p(T) = 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^P \left(\frac{x_i^P}{(\exp(x_i^P) - 1)} - \ln(1 - \exp(-x_i^P)) \right). \quad (2)$$

С помощью одного из соотношений Максвелла можно связать энтропию и объемные свойства:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (3)$$

Далее, используя выражение для $S(T)$ в виде линейной комбинации функций Планка–Эйнштейна, можно описать термическое расширение, интегрируя соотношение Максвелла:

$$V(P, T) - V(P, 0) = - \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dT, \quad (4)$$

где $V(P, T) - V(P, 0)$ – это изменение объема при постоянном давлении, $V(P, 0)$ представляет собой соответствующий уровень отсчета. Зависимость

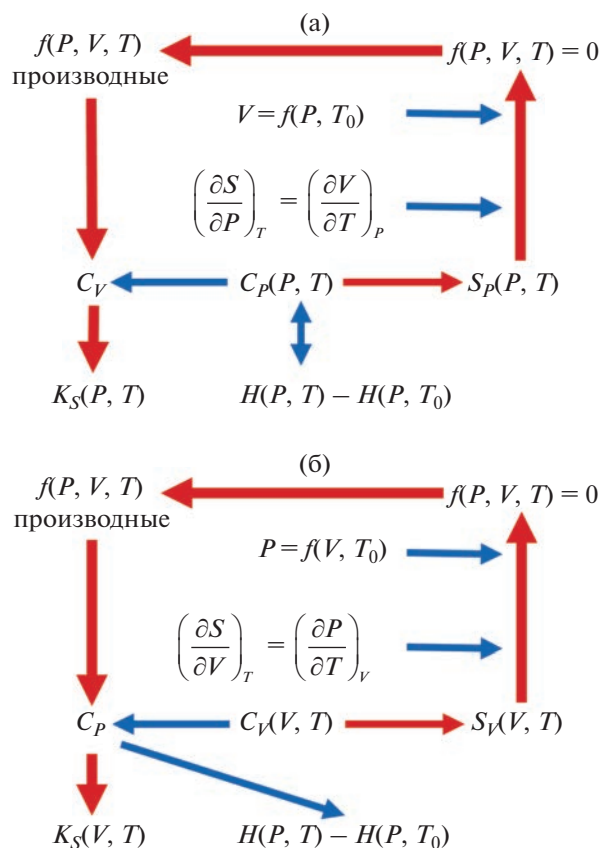


Рис. 1. Основные термодинамические соотношения, использованные для C_p -подхода (а) и C_V -подхода (б).

энтропии от давления в выражении для $S_p(T)$ можно учесть, например, через зависимость от давления параметров α_i^P или θ_i^P . Таким образом, уравнение (2) преобразуется в обобщенную форму уравнения состояния Планка–Эйнштейна (уравнение (5)), которое далее будет обозначаться как $\Delta V_{PE}(P, T)$:

$$\begin{aligned} \Delta V_{PE}(P, T) &= V(P, T) - V(P, 0) = \\ &= 3R \sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\partial \alpha_i^P}{\partial P} \right)_T T \ln(1 - \exp(-x_i^P)) + \right. \\ &\quad \left. + \alpha_i^P \left(\frac{\partial x_i^P}{\partial P} \right)_T \frac{T}{\exp(x_i^P) - 1} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Анализ предложенного УС показал, что параметр α_i^P целесообразно принять независимым от давления, т.е. $\left(\frac{\partial \alpha_i^P}{\partial P} \right)_T = 0$.

Для определения других термодинамических свойств необходимо воспользоваться производными $V(P, T)$ по давлению и температуре:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V(P,0)}{\partial P}\right)_T + 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^P T \times$$

$$\times \left(\left(\frac{\partial^2 x_i^P}{\partial P^2}\right)_T \frac{1}{\exp(x_i^P) - 1} - \left(\frac{\partial x_i^P}{\partial P}\right)_T^2 \frac{\exp(x_i^P)}{(\exp(x_i^P) - 1)^2} \right), \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^P \left(\left(\frac{\partial x_i^P}{\partial P}\right)_T x_i^P \frac{\exp(x_i^P)}{(\exp(x_i^P) - 1)^2} \right). \quad (7)$$

Изохорная теплоемкость C_V , изотермический (K_T) и адиабатический (K_S) модули упругости могут быть рассчитаны с помощью соотношений (8)–(10):

$$C_V = C_P + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \quad (8)$$

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (9)$$

$$K_S = \frac{C_P}{C_V} K_T. \quad (10)$$

C_V -подход. В качестве исходной для последующих преобразований может быть выбрана не только изобарная, но и изохорная теплоемкость:

$$C_V = 3R \sum_{i=1}^m \alpha_i^V \frac{(x_i^V)^2 e^{x_i^V}}{(e^{x_i^V} - 1)^2}, \quad (11)$$

где $x_i^V = (\theta_i^V)/T$; α_i^V и θ_i^V – варьируемые параметры, надстрочный символ V показывает отнесение параметра к C_V -варианту модели. Следовательно, зависимость энтропии от температуры при фиксированном объеме описывается выражением:

$$S_V(T) =$$

$$= 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^V \left(\frac{x_i^V}{(\exp(x_i^V) - 1)} - \ln(1 - \exp(-x_i^V)) \right). \quad (12)$$

Если воспользоваться соотношением Максвелла:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (13)$$

то можно получить следующее уравнение для изохорных условий:

$$P(V,T) - P(V,0) =$$

$$= -3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^V \left(\left(\frac{\partial x_i^V}{\partial V}\right)_T \frac{T}{\exp(x_i^V) - 1} \right) = \Delta P_{PE}(V,T). \quad (14)$$

Необходимые для последующих преобразований частные производные давления по объему и температуре записаны ниже (уравнения (15), (16)):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(V,0)}{\partial V}\right)_T - 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^V T \times$$

$$\times \left(\left(\frac{\partial^2 x_i^V}{\partial V^2}\right)_T \frac{1}{\exp(x_i^V) - 1} - \left(\frac{\partial x_i^V}{\partial V}\right)_T^2 \frac{\exp(x_i^V)}{(\exp(x_i^V) - 1)^2} \right), \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^V \left(\left(\frac{\partial x_i^V}{\partial V}\right)_T x_i^V \frac{\exp(x_i^V)}{(\exp(x_i^V) - 1)^2} \right). \quad (16)$$

С помощью этих производных может быть рассчитана изобарная теплоемкость:

$$C_P = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (17)$$

и приращение энтальпии как интеграл от функции $C_P(T)$. При расчете адиабатического модуля упругости K_S использованы те же уравнения (уравнения (9), (10)), что и в C_P -подходе. В настоящей работе эти расчеты осуществлялись с помощью численных методов.

Гибкость модели. В записанных выше интегральных уравнениях присутствуют функции $V(P, 0)$ и $P(V, 0)$, представляющие собой уровни отсчета. Поскольку большинство экспериментальных данных определено при комнатной температуре или выше, за референсную температуру удобнее выбрать 300 К; в этом случае требуется провести элементарные алгебраические преобразования:

$$V(P,T) - V(P,300) = V(P,T) - V(P,0) -$$

$$- V(P,300) + V(P,0) =$$

$$= \Delta V_{PE}(P,T) - \Delta V_{PE}(P,300), \quad (18)$$

$$P(V,T) - P(V,300) = P(V,T) - P(V,0) -$$

$$- P(V,300) + P(V,0) =$$

$$= \Delta P_{PE}(V,T) - \Delta P_{PE}(V,300), \quad (19)$$

где $\Delta V_{PE}(P, T)$ и $\Delta P_{PE}(V, T)$ рассчитываются по уравнениям (5) и (14).

Слагаемые $V(P, 300)$ и $P(V,300)$ в уравнениях (18) и (19) могут быть описаны любым изотермическим уравнением состояния. В настоящей работе для этого было использовано уравнение Тайта, модифицированное авторами [10]. Основными достоинствами этого уравнения являются аналитическая инвертируемость и хорошие аппроксимационные характеристики [7]:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - a(1 - (1 + bP)^{-c}), \quad (20)$$

$$P = \frac{\left[1 - \frac{1}{a}\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right]^{\frac{1}{c}} - 1}{b}, \quad (21)$$

$$\text{где } a = \frac{1 + K'_0}{1 + K'_0 + K_0 K''_0}, \quad b = \frac{K'_0}{K_0} - \frac{K''_0}{1 + K'_0},$$

$$c = \frac{1 + K'_0 + K_0 K''_0}{K_0'^2 + K'_0 - K_0 K''_0}.$$

В записанных выше уравнениях V_0 — объем при давлении $P = 1$ бар и температуре $T = 300$ К;

K_0 , K'_0 , K''_0 — изотермический модуль упругости и его первая и вторая производные соответственно.

При равенстве нулю параметра K''_0 уравнение Хуан и Чоу преобразуется в хорошо известное уравнение Мурнагана [29]:

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{K'_0}{K_0} P\right)^{-\frac{1}{K'_0}}. \quad (22)$$

Варьируемым параметром предложенной нами модели является параметр θ_i , зависящий от давления (C_P -вариант) или объема (C_V -вариант). В первом случае:

$$\theta_i^P(P) = \theta_i^{0P} \frac{(1 + B_i P)^{C_i}}{(1 + B_i P_0)^{C_i}}, \quad (23)$$

где B_i , C_i — дополнительные варьируемые параметры, θ_i^{0P} соответствует θ_i в изначальном варианте модели Воронина—Куценка [21], $P_0 = 1$ бар.

Во втором случае вид зависимости $\theta_i^V(V)$ был аналогичен использованному в работе [30]:

$$\theta_i^V(V) = \theta_i^{0V} \exp\left(\frac{\gamma_i^0 - \gamma_i}{q_i}\right), \quad \gamma_i = \gamma_i^0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{q_i}, \quad (24)$$

где γ_i^0 и q_i — варьируемые параметры, V_0 — объем при давлении $P = 1$ бар и температуре $T = 300$ К.

Все выражения, использованные в настоящей работе для расчета свойств MgO в рамках двух подходов, приведены в табл. S1.

Оптимизация параметров модели. Два варианта уравнения состояния, предложенные в настоящей работе, включают следующие варьируемые параметры: V_0 , K_0 , K'_0 , K''_0 для изотермической части, несколько пар α_i , θ_i^0 , описывающих теплоемкость при постоянном давлении ($P = 1$ бар) или

постоянном объеме (объем при давлении $P = 1$ бар и выбранной температуре), и несколько дополнительных параметров для учета зависимости θ_i от давления (B_i , C_i) или объема (γ_i^0 , q_i) в зависимости от использованного подхода. Для получения достоверных оценок параметров необходимо проводить оптимизацию с использованием как можно большего числа разных типов экспериментальных данных. В настоящей работе при оптимизации учитывали результаты измерений теплоемкости и приращения энтальпии при $P = 1$ бар, объемные свойства и адиабатический модуль упругости при различных давлениях и температурах.

При параметризации обоих вариантов УС использовали идентичную целевую функцию, которая представляла собой сумму квадратов отклонений экспериментальных значений от расчетных с учетом статистических весов для каждого типа данных. Для C_P -подхода параметры оценивали следующим образом: при аппроксимации теплоемкости и приращения энтальпии рассчитывали параметры α_i и θ_i^0 , далее по изотермическим данным при 300 К оценивали параметры V_0 ,

K_0 , K'_0 , K''_0 , после чего находили полный набор параметров с учетом всех доступных экспериментальных данных, используя ранее подобранные значения параметров в качестве начального приближения. В случае C_V -варианта модели предварительно можно было оценить только значения параметров изотермического УС, все остальные параметры рассчитывали при оптимизации всего набора экспериментальных данных. Параметр V_0 был изначально фиксирован для обоих вариантов модели и принят равным $74.71 \text{ \AA}^3$ как результат усреднения значений молярного объема из разных источников [12, 14, 31, 32].

Рассчитанные параметры охарактеризованы 95%-ными доверительными интервалами; все рекомендованные значения являются статистически значимыми. Дополнительные параметры, не представленные в финальном наборе, принимали равными $B_i = 0$ или $C_i = 1$ (C_P -вариант), $\gamma_i^0 = 0$ или $q_i = 1$ (C_V -вариант). Для адекватного описания экспериментальных данных оказалось достаточно четырех—пяти пар параметров α_i и θ_i . Модель с тремя парами недостаточно хорошо описывала теплоемкость, а при использовании более шести пар параметров некоторые из них становились статистически незначимыми. Было также замечено, что дополнительные параметры B_i , C_i и γ_i^0 , q_i требуются в первую очередь в термах с наибольшими значениями θ_i^0 . Введение зависимости от давления или объема в термы с наименьшими значениями θ_i^0 не влияло на качество описания в

Таблица 1. Параметры предложенных УС

Параметр	Значение	Параметр	Значение
C_P -подход		C_V -подход	
$V_0, \text{\AA}^3$	74.71*	$V_0, \text{\AA}^3$	74.71*
$K_0, \text{ГПа}$	161.9 ± 0.30	$K_0, \text{ГПа}$	161.7 ± 0.1
K'_0	4.662 ± 0.06	K'_0	4.530 ± 0.03
$K''_0, 1/\text{ГПа}$	-0.06448 ± 0.008	$K''_0, 1/\text{ГПа}$	-0.048 ± 0.006
α_1^P	0.6571 ± 0.2	α_1^V	1.495 ± 0.06
α_2^P	0.2425 ± 0.05	α_2^V	0.001256 ± 0.0002
α_3^P	1.545 ± 0.05	α_3^V	0.4589 ± 0.05
α_4^P	0.307 ± 0.06	α_4^V	0.02022 ± 0.003
α_5^P	0.01570 ± 0.003	$\theta_1^{0V}, \text{К}$	629.4 ± 11
α_6^P	0.001090 ± 0.0002	$\theta_2^{0V}, \text{К}$	52.55 ± 2
$\theta_1^{0P}, \text{К}$	8065 ± 1118	$\theta_3^{0V}, \text{К}$	347.4 ± 12
$\theta_2^{0P}, \text{К}$	1432.7 ± 215	$\theta_4^{0V}, \text{К}$	143.5 ± 6
$\theta_3^{0P}, \text{К}$	583.0 ± 18	γ_1	1.866 ± 0.07
$\theta_4^{0P}, \text{К}$	316.3 ± 17	q_1	1.115 ± 0.05
$\theta_5^{0P}, \text{К}$	134.2 ± 8		
$\theta_6^{0P}, \text{К}$	50.34 ± 3		
B_1	0.03822 ± 0.003		
B_2	0.03294 ± 0.006		
B_3	0.02927 ± 0.006		
C_3	0.2865 ± 0.04		

*Значение $V_0 = 74.71 \text{\AA}^3$ зафиксировано в соответствии с источниками [12, 14, 31, 32].

целом, так как эти параметры “отвечают” за низкотемпературные вклады, а экспериментальные данные при высоком давлении и низкой температуре отсутствуют.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численные значения параметров для C_P - и C_V -вариантов УС приведены в табл. 1; в первом случае для адекватного описания различных типов данных потребовалось 19, а во втором — 13 параметров. Общая сводка информации об источниках экспериментальных значений и точности аппроксимации данных предложенными моделями представлена в табл. 2.

Визуально о качестве предложенных моделей можно судить по рис. 2–8. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по теплоемкости при

атмосферном давлении; символами обозначены измеренные значения, линиями — результаты расчета. Видно, что низкотемпературные данные [33], полученные методом адиабатической калориметрии, вполне согласуются с результатами ДСК-опытов [34, 35] и значениями приращения энтальпии, полученными с помощью калориметрии сброса [36–38] (рис. 2, 3). Выше 100 К предложенные УС описывают теплоемкость с точностью до 2%, а приращение энтальпии — до 1%. Если в случае энтальпии точность совпадает с погрешностью экспериментального определения, то для теплоемкости разница между экспериментальными и расчетными данными выше, чем заявлено в оригинальных работах [34, 35] (0.5% для интервала $10 < T < 20 \text{ К}$ и 0.2% для $T > 20 \text{ К}$). Однако следует отметить, что разброс значений C_P , полученных разными авторами, превышает указанные погрешности. Учитывая,

Таблица 2. Экспериментальные термодинамические свойства MgO и результаты их описания с помощью предложенных УС

Источник	T, К	P, ГПа	N*	MRD**					
				Опт-1***		Опт-2****		Опт-3*****	
				C _P - подход	C _V - подход	C _P - подход	C _V - подход	C _P - подход	C _V - подход
Теплоемкость, P = 1 бар									
Barron et al. [33]	10–270	10 ^{−4}	123	0.76	0.97	1.17	0.97	1.17	0.97
Kruppka at al. [34]	350–680	10 ^{−4}	21	0.38	0.46	0.53	0.47	0.53	0.47
Bosenick et al. [35]	332–972	10 ^{−4}	433	0.44	0.53	0.58	0.54	0.58	0.54
Приращение энтальпии, P = 1 бар									
Victor and Douglas [36]	273–1173	10 ^{−4}	9	0.25	0.24	0.25	0.24	0.25	0.24
Pankratz and Kelly [37]	402–1799	10 ^{−4}	15	0.28	0.21	0.23	0.22	0.23	0.22
Richet and Fuqiet [38]	815–1755	10 ^{−4}	11	0.46	0.47	0.46	0.47	0.46	0.47
Объемные свойства при различных давлениях									
Dubrovinsky and Saxena [1]	298–3000	10 ^{−4}	27	0.15	0.20	0.23	0.16	0.23	0.16
Fiquet et al. [40]	1474–2973	10 ^{−4}	15	0.17	0.19	0.25	0.17	0.25	0.17
Utsumi et al. [41]	300	1–8	8	0.16	0.16	0.11	0.14	0.11	0.14
Dewaele and Fiquet [31]	300–2500	0–52	59	0.33	0.33	0.27	0.32	0.27	0.32
Zhang [42]	300–1073	0–8	27	0.14	0.14	0.11	0.12	0.11	0.12
Speziale et al. [12]	300	5–52	20	0.36	0.34	0.11	0.24	0.11	0.22
Fei et al. [32]	1273–2173	8–24	24	0.25	0.30	0.21	0.37	0.20	0.36
Hirose et al. [43]	300–2080	10–145	22	0.57	0.20	0.15	0.40	0.15	0.47
Адиабатический модуль упругости									
Anderson and Andreatch [44]	20–296	10 ^{−4}	39	0.57	0.70	0.13	0.30	0.13	0.29
Sumino et al. [45]	80–1300	10 ^{−4}	34	0.23	0.25	0.30	0.18	0.30	0.18
Isaak et al. [46]	300–1800	10 ^{−4}	31	0.30	0.36	0.38	0.50	0.38	0.49
Kono et al. [14]	300–1650	2–24	113	0.89	0.80	2.17	0.75	2.29	0.75
Li et al. [48]	300	1–11	17	0.95	1.13	3.30	1.48	3.35	1.52
Sinogeikin et al. [47]	295–1510	10 ^{−4}	15	0.49	3.84	0.30	4.92	0.30	4.94

* N – число экспериментальных точек. **Средние относительные отклонения $MRD(X)\% = 1/N \sum |X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}| / X_{\text{calc}} \times 100\%$, где X_{exp} и X_{calc} – экспериментальные и расчетные значения. *** Оптимизация с использованием всех доступных данных. **** Оптимизация данных без K_S при высоком давлении. ***** Оптимизация данных без K_S при высоком давлении и PVT -данных при высоких температуре и давлении.

что в качестве погрешности обычно приводят разницу между измеренными и рекомендуемыми значениями теплоемкости стандартов, полученное расхождение экспериментальных и расчетных значений можно считать удовлетворительным.

Расхождение между измеренными и сглаженными значениями $C_P(T)$ при низких температурах может быть уменьшено за счет увеличения количества параметров α_i^0 и θ_i^0 . В настоящей работе мы ограничились представленными наборами, так как ошибка 3–4% в описании теплоемкости при

$T < 50$ К оказывает незначительное влияние на значения стандартных термодинамических функций при комнатной температуре и выше [39].

Оба варианта УС показывают близкое описание данных по термическому расширению периклаза до 3000 К; расхождение между расчетом и экспериментом не превышает ошибку эксперимента, соответствующую 0.5% [1]. На рис. 4 изображены результаты измерений объема MgO в диапазоне температур 300–3000 К при стандартном давлении $P = 1$ бар; видно хорошее согласие меж-

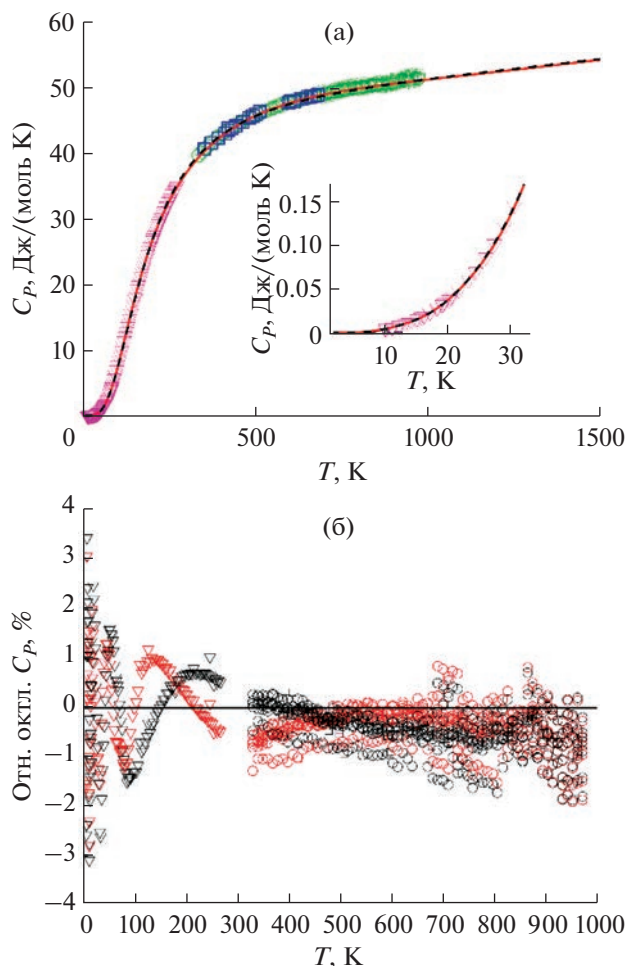


Рис. 2. Сравнение экспериментальной теплоемкости ($P = 1$ бар) для MgO с расчетными значениями: абсолютные (а), относительные значения (б). Красные линии (а) и красные символы (б) соответствуют C_p -подходу, черные пунктирные линии (а) и черные символы (б) — C_v -подходу. Треугольники — данные [33], квадраты — [34], круги — [35].

ду данными разных авторов [1, 40] и модельным описанием. Результаты работ [12, 31, 32, 41–43] по изотермической сжимаемости (300 K) MgO также хорошо согласуются между собой (рис. 5) и с результатами расчетов с помощью предложенных вариантов УС. В случае изучения объемных свойств при высоких давлениях есть определенные проблемы, связанные непосредственно со способом определения значения P ; его рассчитывают на основании свойств вещества сравнения (так называемого калибранта давления). В работе [43] показано, что использование разных уравнений состояния одного и того же вещества сравнения при фиксированной температуре приводит к разнице в 20 ГПа при абсолютном значении 140 ГПа. С учетом этого разница рассчитанных и измеренных PVT -данных на рис. 6 не представляется существенной, она соответствует возможной

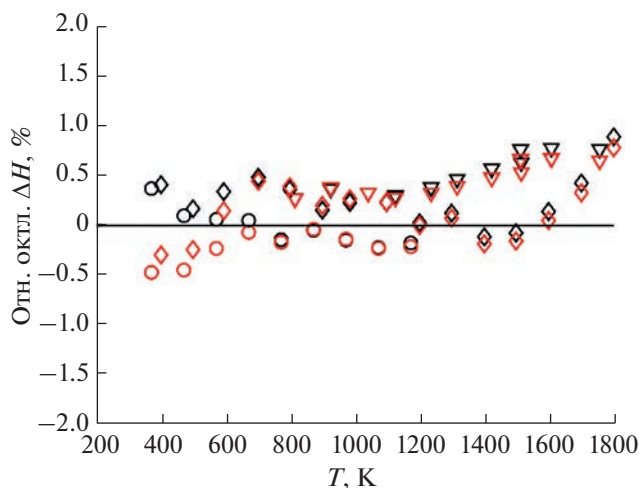


Рис. 3. Относительные отклонения между экспериментальными и расчетными значениями приращения энтальпии (круги — данные [36], треугольники — [38], ромбы — [37]) предложенных УС для MgO, $P = 1$ бар: красные символы — C_p -подход, черные символы — C_v -подход.

разнице в шкалах веществ сравнения [43]. Следует также подчеркнуть, что C_v -вариант УС лучше описывает PVT -данные при высоких давлениях.

С высокой точностью объемные свойства можно определить через адиабатический модуль упругости, так как измеряемые значения не зависят от веществ сравнения. На рис. 7а представлена температурная зависимость адиабатического модуля упругости K_S при атмосферном давлении. Оба подхода (C_p и C_v) хорошо описывают результаты измерений [44–47], укладываясь в погрешность эксперимента 1% согласно данным [47] (рис. 7б). Адиабатический модуль упругости при высоких давлениях можно получить комбинацией сверхзвуковой интерферометрии и рентгеновской дифракции; в работах [14, 48] такие измерения были выполнены до температуры 1650 K и давления 23 ГПа. На рис. 8 представлены относительные отклонения измеренных и рассчитанных значений K_S при давлениях до 24 ГПа и температуре от 300 до 1650 K. Оба варианта УС демонстрируют близкое описание K_S – V – T данных; относительные отклонения не превышают 2%, что немного превышает экспериментальную погрешность 1.2%, указанную в работе [14].

Таким образом, можно сделать вывод, что обе модели демонстрируют в целом схожее и адекватное описание эксперимента, в то время как C_p -подход немного точнее описывает данные при атмосферном давлении, а C_v -подход — данные при высоком давлении.

Предсказательная способность. Стандартным способом проверки предсказательной способно-

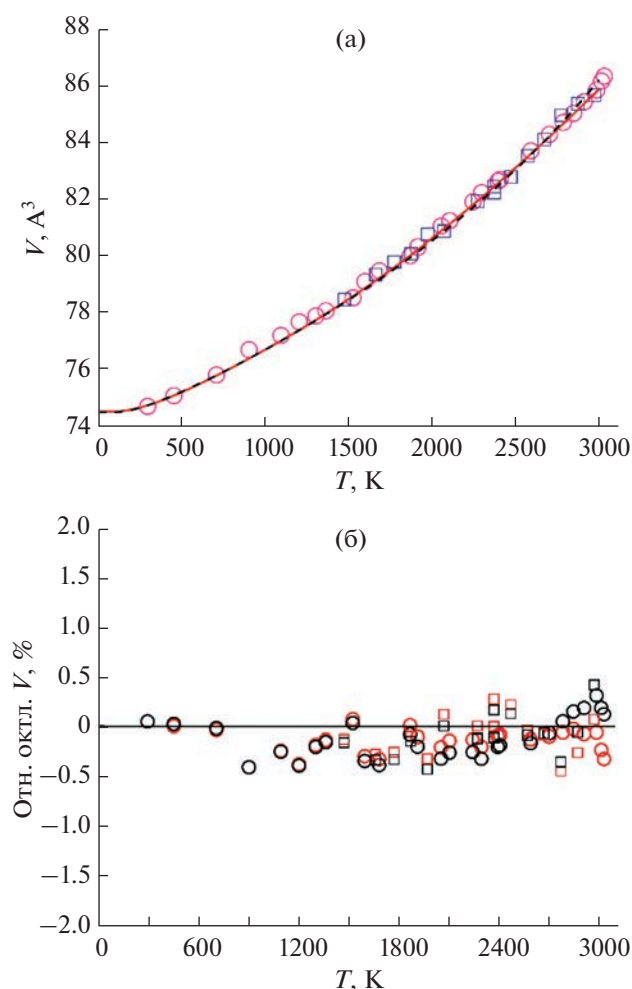


Рис. 4. Сравнение экспериментальных объемных данных при $P = 1$ бар для MgO с расчетными значениями: абсолютные (а) и относительные значения (б). Красная линия (а) и красные символы (б) соответствуют C_P -подходу, черная пунктирная линия (а) и черные символы (б) – C_V -подходу. Круги – данные [1], квадраты – [40].

сти любой модели является воспроизведение данных, не использованных при ее параметризации. В настоящей работе для такой проверки при оптимизации были: а) исключены из общей выборки данные по адиабатическому модулю упругости при высоких давлениях, б) учтены результаты измерений коэффициентов термического расширения, адиабатического модуля упругости, теплоемкости и приращения энтальпии при стандартном давлении, а также объемные свойства при 300 К, в) учтены только изотермические PV -данные, теплоемкости, приращения энтальпии и значения коэффициента термического расширения при $P = 1$ бар. После получения статистически значимых параметров обеих моделей были рассчитаны средние относительные отклонения для разных типов литературных данных.

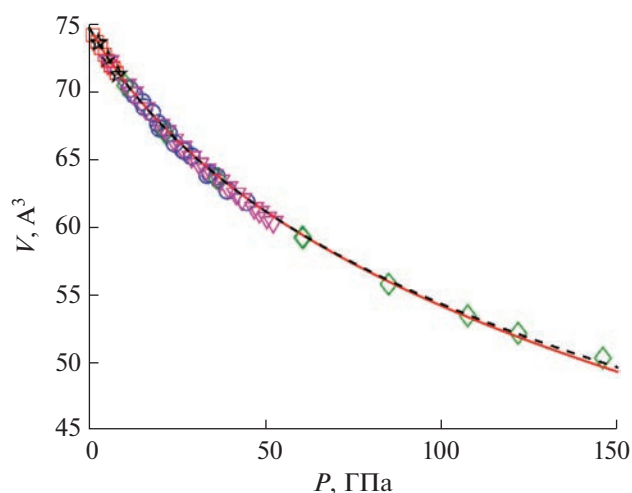


Рис. 5. Изотермическая сжимаемость MgO при $T = 300$ К, линии – расчетные значения (красная сплошная – C_P -подход, черная пунктирная – C_V -подход), символы – экспериментальные значения (красные квадраты – данные [41], черные пятиугольники – [42], зеленые ромбы – [43], синие круги – [31], розовые треугольники – [12]).

Вариант (а). В табл. 2 приведены характеристики модельного описания для полного (Опт-1) и ограниченного (Опт-2) наборов данных. Видно (столбцы Опт-1(C_P) и Опт-2(C_P)), что в случае C_P -варианта УС, построенного по усеченному набору данных, получается менее точная оценка значений K_S при высоком давлении, в то время как другие свойства воспроизводятся более точно. Частичное ухудшение описания теплоемкости и энтальпии связано с меньшим количеством использованных пар параметров α_i и θ_i^0 . Параметры УС, рассчитанные при оптимизации ограниченного набора данных (Опт-2), перечислены в табл. S2. При использовании C_V -варианта модели значения MRD практически одинаковы при полном и усеченном наборе данных (столбцы Опт-1(C_V) и Опт-2(C_V)).

Вариант (б). В этом случае (Опт-3) наблюдалось приемлемое описание PVT -свойств при высоких температурах и давлениях. Данные по изотермической сжимаемости были использованы для получения параметров изотермического УС, которые затем фиксировали при последующей оптимизации. Лучшие варианты описания (с 4 или 5-ю парами α_i и θ_i^0) ограниченного набора данных для C_P - и C_V -подходов перечислены в табл. 2 (Опт-3(C_P) и Опт-3(C_V) соответственно). Параметры, полученные при оптимизации Опт-3 по ограниченному набору данных, представлены в табл. S3. Как видно из табл. 2, исключение из оптимизации определенных данных (PVT -данные при высоких температурах и давлениях)

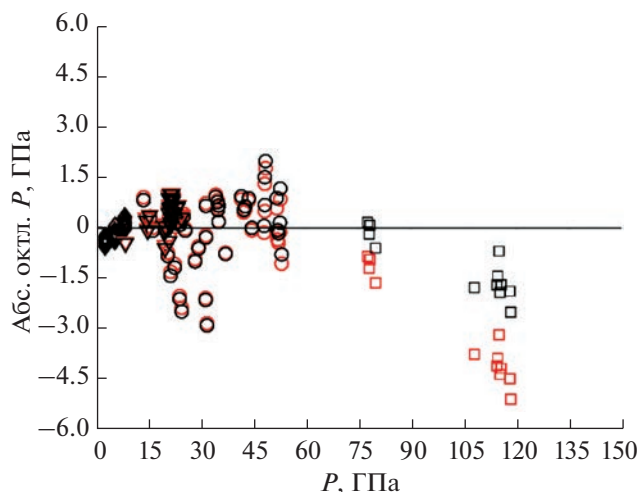


Рис. 6. Абсолютные отклонения PVT -данных ($T > 300$ К) для MgO . Красные символы — C_p -подход, черные символы — C_v -подход, круги — [31], ромбы — [42], треугольники — [32], квадраты — [43].

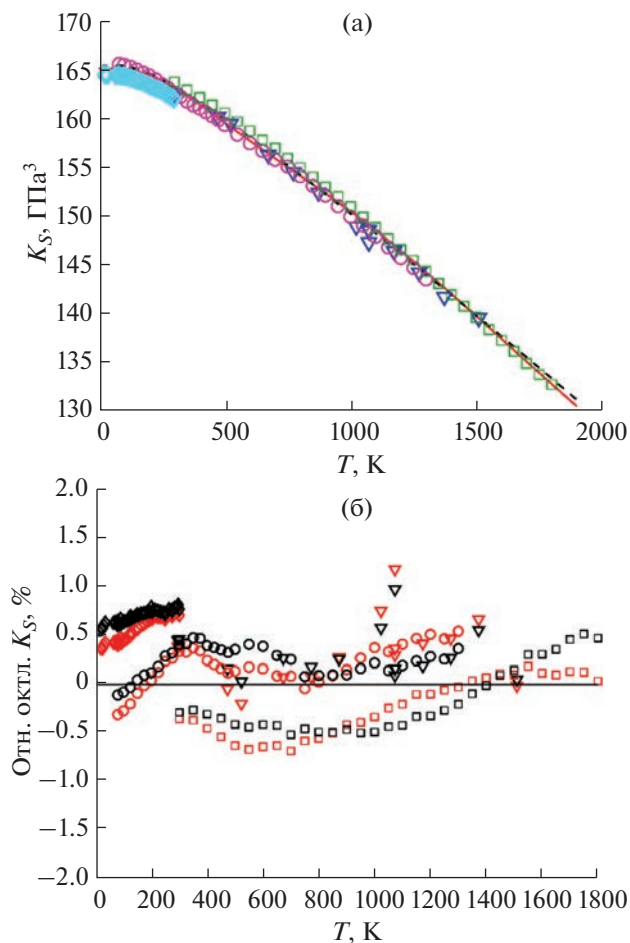


Рис. 7. Сравнение экспериментальных данных адиабатического модуля упругости при $P = 1$ бар для MgO с расчетными значениями: абсолютные (а) и относительные значения (б). Красная линия (а) и красные символы (б) соответствуют C_p -подходу, черная пунктирная линия (а) и черные символы (б) — C_v -подходу. Ромбы — данные [46], круги — [45] квадраты — [44], треугольники — [47].

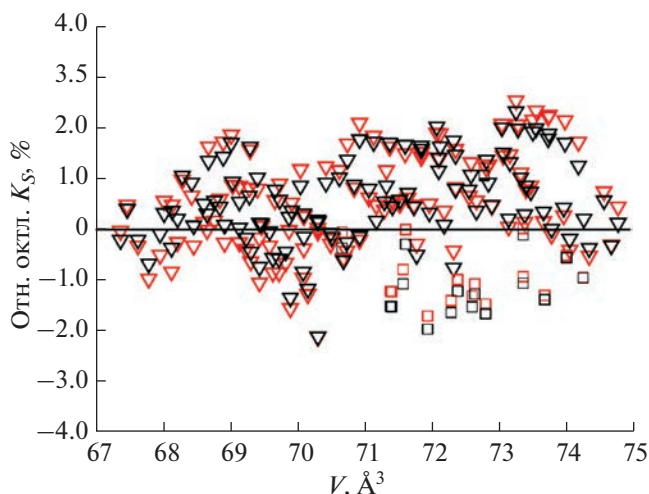


Рис. 8. Относительные отклонения адиабатического модуля упругости при давлениях до 24 ГПа и температурах от 300 до 1650 К. Красные символы — C_p -подход, черные символы — C_v -подход, треугольники — данные [14], квадраты — [48].

лишь незначительно ухудшает их расчет для обоих подходов с небольшим улучшением описания оставшихся данных. При этом качество оценки исключенных еще в оптимизации Опт-2 данных также меняется незначительно.

Вариант (в). При использовании C_p -варианта УС не удалось получить разумную оценку адиабатического модуля упругости, в то время как C_v -подход позволил рассчитать значения K_s при атмосферном давлении вплоть до температур 700–800 К.

На основании изложенного сделан вывод о том, что C_p -вариант обладает лучшими интерполяционными свойствами, а C_v -подход — экстраполяционными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уравнения состояния периклаза, предложенные в настоящей работе, обладают рядом достоинств, в первую очередь возможностью адекватного описания высокоточных термодимических свойств при сохранении качества аппроксимации объемных характеристик индивидуальных веществ.

Если сравнивать между собой C_v - и C_p -подходы, то главным преимуществом последнего является возможность независимого описания отдельных типов данных с последующей комбинацией аналитических зависимостей, что придает модели большую гибкость и приводит к лучшему описанию данных. В случае C_v -подхода параметры могут быть получены только при одновременной оптимизации всех доступных типов данных,

но этот вариант модели обладает лучшими прогнозирующими характеристиками.

Выявленные закономерности получены только на одном тестовом объекте – оксиде магния. О том, насколько они универсальны, можно будет судить при расширении круга изученных систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00575) и частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601407>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. // Phys. Chem. Miner. 1997. V. 24. № 8. P. 547. <https://doi.org/10.1007/s002690050070>
2. Reeber R.R., Goessel K., Kai Wang // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. № 5. P. 1039. <https://doi.org/10.1127/ejm/7/5/1039>
3. Fedotenko T., Dubrovinsky L., Khandarkhaeva S. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 844. P. 156179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156179>
4. Wang X., Wang B., Tan D. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 875. P. 159926. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159926>
5. Díaz-Anichtchenko D., Santamaria-Perez D., Marqueno T. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 837. P. 155505. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155505>
6. Irshad K.A., Anees P., Rajitha R. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 822. P. 153657. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153657>
7. Freund J., Ingalls R. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 3. P. 263. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(89\)90486-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(89)90486-1)
8. Roy P.B., Roy S.B. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. № 39. P. 6193. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/39/007>
9. Holland T.J.B., Powell R. // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. № 3. P. 333. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00923.x>
10. Huang Y.K., Chow C.Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1974. V. 7. № 15. P. 2021. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/15/305>
11. Perevoshchikov A.V., Maksimov A.I., Kovalenko N.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 10. P. 2059. <https://doi.org/10.1134/S0036024422100259>
12. Speziale S., Zha C.-S., Duffy T.S. et al. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 515. <https://doi.org/10.1029/2000JB900318>
13. Tange Y., Nishihara Y., Tsuchiya T. // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2009. V. 114. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.1029/2008jb005813>
14. Kono Y., Irifune T., Higo Y. et al. // Phys. Earth Planet. Inter. 2010. V. 183. № 1–2. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2010.03.010>
15. Huang X., Li F., Zhou Q. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 19923. <https://doi.org/10.1038/srep19923>
16. Anderson O.L. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. Oxford: Oxford University Press, 1995. 405 p.
17. Berman R.G., Brown T.H. // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 89. № 2–3. P. 168. <https://doi.org/10.1007/BF00379451>
18. Pechkovskaya K.I., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 476. <https://doi.org/10.1134/S0036023622040155>
19. Nikiforova G.E., Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 242. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020145>
20. Khvan A.V., Uspenskaya I.A., Aristova N.M. et al. // Calphad. 2020. V. 68. P. 101724. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101724>
21. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
22. Khvan A.V., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A. et al. // Calphad. 2018. V. 60. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.12.008>
23. Khvan A.V., Babkina T., Dinsdale A.T. et al. // Calphad. 2019. V. 65. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.02.003>
24. Gerya T.V., Podlesskii K.K., Perchuk L.L. et al. // Phys. Chem. Miner. 2004. V. 31. № 7. P. 429. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0409-8>
25. Feistel R., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. P. 1021. <https://doi.org/10.1063/1.2183324>
26. Trusler J.P.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2011. V. 40. № 4. <https://doi.org/10.1063/1.3664915>
27. Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P. // Phys. Chem. Miner. 2013. V. 40. № 3. P. 207. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0562-4>
28. Dorogokupets P.I., Oganov A.R. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2007. V. 75. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.024115>
29. Murnaghan F.D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1944. V. 30. P. 244. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
30. Jackson I., Ridgen S.M. // Phys. Earth Planet. Inter. 1996. V. 96. № 2–3. P. 85. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(96\)03143-3](https://doi.org/10.1016/0031-9201(96)03143-3)
31. Dewaele A., Fiquet G., Andrault D. et al. // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2000. V. 105. № B2. P. 2869. <https://doi.org/10.1029/1999jb900364>

32. *Fei Y., Li J., Hirose K. et al.* // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143. № 1–2. P. 515.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2003.09.018>
33. *Barron T.H.K., Berg W.T., Morrison J.A.* // *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 1959. V. 250. № 1260. P. 70.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0051>
34. *Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S.* // *Am. Mineral.* 1979. V. 64. P. 86.
35. *Bosenick A., Geiger C.A., Cemič L.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 17. P. 3215.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00150-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00150-0)
36. *Victor A.C., Douglas T.B.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand. A: Phys. Chem.* 1963. V. 67A. № 4. P. 325.
<https://doi.org/10.6028/jres.067a.034>
37. *Pankratz L.B., Kelley K.K.* // *Bur. Mines Res.* 1963. V. 6295.
38. *Richet P., Fiquet G.* // *J. Geophys. Res.* 1991. V. 96. № B1. P. 445.
<https://doi.org/10.1029/90JB02172>
39. *Uspenskaya I.A., Kulikov L.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2015. V. 60. № 8. P. 2320.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00217>
40. *Fiquet G., Richet P., Montagnac G.* // *Phys. Chem. Miner.* 1999. V. 27. № 2. P. 103.
<https://doi.org/10.1007/s002690050246>
41. *Utsumi W., Weidner D.J., Liebermann R.C.* // *Geophys. Monogr. Ser.* 1998. V. 101. P. 327.
<https://doi.org/10.1029/GM101p0327>
42. *Zhang J.* // *Phys. Chem. Minerals.* 2000. V. 27. P. 145.
<https://doi.org/10.1007/s002690050001>
43. *Hirose K., Sata N., Komabayashi T. et al.* // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2008. V. 167. № 3–4. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.03.002>
44. *Anderson O.L., Andreatch P.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1966. V. 49. № 8. P. 404.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb15405.x>
45. *Sumino Y., Anderson O.L., Suzuki I.* // *Phys. Chem. Miner.* 1983. V. 9. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1007/BF00309468>
46. *Isaak D.G., Anderson O.L., Goto T.* // *Phys. Chem. Miner.* 1989. V. 16. № 7. P. 704.
<https://doi.org/10.1007/BF00223321>
47. *Sinogeikin S.V., Jackson J.M., O'Neill B. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2000. V. 71. № 1. P. 201.
<https://doi.org/10.1063/1.1150183>
48. *Li B., Woody K., Kung J.* // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1029/2005JB00425>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.33+546.6

ТЕРМОДИНАМИКА МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА ЦЕЗИЯ: СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ РЕШЕТКИ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ

© 2023 г. Н. И. Мацкевич^{а, *}, А. Н. Семерикова^а, В. А. Трифонов^а, Д. А. Самошкин^{а, б}, А. А. Чернов^б, С. В. Станкус^б, С. А. Лукьянова^а, В. Н. Шлегель^а, В. П. Зайцев^{а, с}, В. А. Кузнецов^а

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

^бИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^сСибирский государственный университет водного транспорта,
ул. Щетинкина, 33, Новосибирск, 630099 Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Кристаллы Cs_2MoO_4 , $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ были выращены низкоградиентным методом Чохральского из расплавов. Методом калориметрии растворения измерена стандартная энтальпия образования молибдата цезия (Cs_2MoO_4). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 320–710 К измерена теплоемкость $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$. С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки Cs_2MoO_4 . Показано, что молибдат цезия является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на простые оксиды (Cs_2O , MoO_3), что делает его перспективным для использования. Установлено, что соединение $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ не имеет фазовых переходов в интервале температур 320–710 К.

Ключевые слова: молибдат цезия, стандартная энтальпия образования, энтальпия решетки, теплоемкость, калориметрия растворения, ДСК-калориметрия

DOI: 10.31857/S0044457X22601456, EDN: LPNEOT

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы на основе молибдатов и вольфраматов металлов первой группы, в частности на основе лития и цезия, находят широкое применение в различных областях [1–12]. Так, они используются в микроэлектронике, оптоэлектронике, оптической коммуникации, физике высоких энергий и др. Одним из преимуществ этих монокристаллов являются относительно низкие температуры плавления (до 1300 К), в связи с чем уменьшаются энергозатраты на производство.

Монокристаллы молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных элементов также хорошо зарекомендовали себя при исследовании редких событий, таких как двойной безнейтринный β -распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах. Ввиду того, что зависимость сечения упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах пропорциональна квадрату количества нейтронов в ядре, привлекательным является применение мишеней с большим числом

нейтронов, таковыми являются ядра молибдена и вольфрама.

Для оптимизации условий процесса роста монокристаллов, для понимания процессов устойчивости и деградации, для выбора наиболее оптимальных областей применения необходимы всесторонние физико-химические, в частности термодинамические исследования монокристаллов.

В настоящей работе низкоградиентным методом Чохральского выращены кристаллы Cs_2MoO_4 и $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$. Целью работы является определение стандартной энтальпии образования, энтальпии решетки и энергии стабилизации монокристалла Cs_2MoO_4 , а также определение теплоемкости кристалла $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл Cs_2MoO_4 был выращен из собственного расплава методом Чохральского в



Рис. 1. Монокристалл Cs_2MoO_4 .

условиях низких градиентов температуры [13, 14]. В качестве прекурсоров использовали глубоко очищенный MoO_3 (ИНХ СО РАН) и Cs_2CO_3 (ос. ч., ООО “Ланхит”). Реактивы смешивали в мольном соотношении $\text{Cs}_2\text{CO}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$ согласно уравнению реакции: $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{CO}_2\uparrow$.

Твердотельный синтез проводили в тех же платиновых тиглях размером $130\text{ (L)} \times 70\text{ (D)}\text{ мм}^3$, из которых были выращены кристаллы. Реактивы перемешивали, засыпали в тигель. Закрытый платиновой крышкой, снабженной патрубком, тигель помещали в трехзонную печь сопротивления с верхней и нижней теплоизоляцией с низкой теплопроводностью и нагревали до 1000 К со скоростью 30 град/ч и выдерживали при этой температуре в течение 5 ч . Полноту твердотельных синтезов контролировали, наблюдая изменения веса, вызванные выходом CO_2 , и сравнивая их с расчетными изменениями веса. После этого температуру поднимали на 5 К выше точки плавления со скоростью 70 град/ч и выдерживали при этой температуре более 5 ч для гомогенизации расплава.

Кристалл Cs_2MoO_4 (рис. 1) выращивали на воздухе на неориентированные затравки. Процесс роста кристаллов осуществлялся в автоматическом режиме.

Синтез кристалла $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ проводили непосредственно в ростовой установке из исходных компонентов: Li_2CO_3 “ос. ч.” 20-2 (ТУ 6-09-4757-84, Новосибирский завод редких металлов), MoO_3 (ИНХ СО РАН), Cs_2MoO_4 “ч.” (ТУ 6-09-04-80-82). В платиновый тигель с размерами $130\text{ (L)} \times 70\text{ (D)}\text{ мм}^3$ помещали стехиометрическую смесь соответствующих компонентов. Тигель помещали в трех зонную печь с омическим нагревателем. Смесь нагревали до температуры, на $10\text{--}15\text{ К}$ превышающей температуру плавления выращиваемого соединения, и выдерживали в течение 10 ч для гомогенизации расплава. Затем температуру расплава снижали до температуры равновесия между расплавом и затравкой.

Кристалл $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ (рис. 2) был выращен на поликристаллическую затравку, на мороженную на платиновый держатель. Скорость вращения затравки составляла 6 об/мин , продолжительность процесса выращивания — 4 сут при скорости кристаллизации 0.5 мм/ч .

Рентгенофазовый анализ кристаллов Cs_2MoO_4 , $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Для определения стандартной энтальпии образования монокристалла Cs_2MoO_4 был выбран метод калориметрии растворения. Метод калориметрии растворения широко используется для получения термодимических характеристик неорганических и органических соединений [15–18]. Растворный автоматизированный калориметр с изотермической оболочкой, в котором проводилось определение стандартной энтальпии образования Cs_2MoO_4 , подробно описан в наших работах [19–21]. Перед проведением измерений энтальпии растворения молибдата цезия калориметр был проверен на правильность работы путем растворения хлорида калия. Полученная на данном калориметре энтальпия растворения KCl хорошо совпала с величиной, рекомендованной в литературе [22, 23].

Теплоемкость кристалла $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ определяли в температурном интервале $320\text{--}710\text{ К}$. Целью данного исследования было выяснение наличия фазовых переходов в этом интервале. Теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В настоящее время современные методы по определению теплоемкости методом ДСК являются одними из востребованных методов [24–28]. Для измерений теплоемкости кристалла $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ использовали калориметр фирмы NETZSCH, прибор марки DSC 404 F1. Измерения проводили в платино-

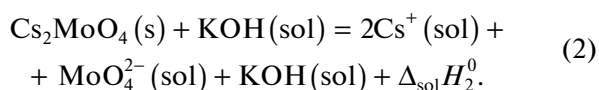
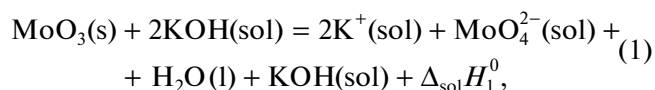
вых тиглях с корундовыми вкладышами и платиновыми крышками. Эксперименты осуществляли в потоке аргона (20 мл/мин). Скорость нагрева была подобрана таким образом, чтобы обеспечить прецизионность измерений, и составляла 6 град/мин. Методика и процесс проведения измерений описаны в работах [29–31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

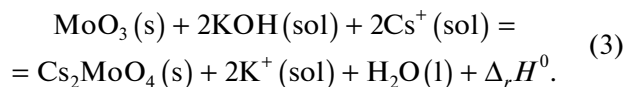
Полученные соединения Cs_2MoO_4 и $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Согласно результатам анализа, монокристалл Cs_2MoO_4 имеет орторомбическую структуру (пр. гр. $Pmcn$). Параметры решетки: $a = 6.575$, $b = 11.598$, $c = 8.513$ Å. Параметры хорошо совпадают с результатами, приведенными в литературе [32]. Кристалл $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ имеет структуру фенакита (пр. гр. $R\bar{3}$). Параметры решетки: $a = b = 14.194$, $c = 9.482$ Å.

Для определения стандартной энтальпии образования монокристалла Cs_2MoO_4 в качестве растворителя был выбран водный раствор гидроксида калия (КОН) с концентрацией 0.40162 моль кг^{-1} КОН, молярная масса КОН 56.10564 г моль $^{-1}$.

Термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования монокристалла Cs_2MoO_4 был построен таким образом, что энтальпия растворения оксида молибдена в КОН сравнивалась с энтальпией растворения Cs_2MoO_4 . Схема термохимического цикла представлена ниже.



Энтальпии растворения MoO_3 и Cs_2MoO_4 измерены экспериментально. С использованием закона Гесса можно получить:



Измеренные нами энтальпии растворения для оксида молибдена, молибдата цезия при температуре 298.15 К составляют:

$$\Delta_{\text{sol}}H_1^0(\text{MoO}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -77.23 \pm 5.04 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = +3.08 \pm 1.61 \text{ кДж моль}^{-1}.$$



Рис. 2. Кристалл $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$.

Погрешности приведены для 95%-го доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Из схемы реакций (1)–(3), согласно закону Гесса, можно рассчитать энтальпию реакции (3):

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_{\text{sol}}H_1^0 - \Delta_{\text{sol}}H_2^0 = -80.31 \pm 5.29 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Далее из уравнения (3) можно выразить стандартную энтальпию образования исследуемого соединения:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_4) = \Delta_r H_3^0 - 2\Delta_f H_{298}^0(\text{K}^+) - \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{KOH}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{MoO}_3) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{Cs}^+).$$

Величины для стандартных энтальпий образования соединений и ионов, необходимых для расчета, представлены ниже [33]: $\Delta_f H_{298}^0(\text{K}_{\text{sol}}^+) = -252.253 \pm 0.125$ кДж моль $^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285.829 \pm$

± 0.040 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^0$ (KOH $_{\text{sol}}$) = -482.289 ± 0.150 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^0$ (MoO $_{3s}$) = -745.170 ± 0.460 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^0$ (Cs $_{\text{sol}}^+$) = -258.069 ± 0.125 кДж моль $^{-1}$.

С использованием измеренной нами энтальпии реакции (3) и вышеприведенных стандартных энтальпий образования мы рассчитали стандартную энтальпию образования молибдата цезия:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_4) = -1515.86 \pm 5.32 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Ранее в работе [34] была измерена стандартная энтальпия образования молибдата цезия путем растворения в водном растворе гидроксида цезия. Молибдат цезия был получен в работе [34] путем очистки коммерческого реактива фирмы Segas Pure. Полученная в работе [34] величина стандартной энтальпии образования молибдата цезия равна:

$\Delta_f H_{298}^0$ (Cs $_2$ MoO $_4$) = -1514.61 ± 0.46 кДж моль $^{-1}$. Как можно видеть, в пределах погрешности измерений величины стандартных энтальпий образования монокристалла Cs $_2$ MoO $_4$, выращенного в настоящей работе, и молибдата цезия, полученного в работе [34], согласуются между собой. Это говорит о надежности полученных величин.

Далее из измеренной стандартной энтальпии образования монокристаллического Cs $_2$ MoO $_4$ мы рассчитаем энергию стабилизации. Энергия стабилизации — это энтальпия образования из простых оксидов, в данном случае из Cs $_2$ O и MoO $_3$. Для Cs $_2$ MoO $_4$ энергия стабилизации рассчиты-

вается по следующему уравнению: $\Delta_{\text{ox}} H_{298}^0$ (Cs $_2$ MoO $_4$, s) = $\Delta_f H_{298}^0$ (Cs $_2$ MoO $_4$, s) – $\Delta_f H_{298}^0$ (Cs $_2$ O, s) – $\Delta_f H_{298}^0$ (MoO $_3$, s). Энергия стабилизации была рассчитана на основании измеренной нами стандартной энтальпии образования Cs $_2$ MoO $_4$ и стандартных энтальпий образования простых оксидов, взятых из справочника [33]: $\Delta_f H_{298}^0$ (Cs $_2$ O, s) = -345.974 ± 1.171 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^0$ (MoO $_3$, s) = -745.170 ± 0.460 кДж моль $^{-1}$.

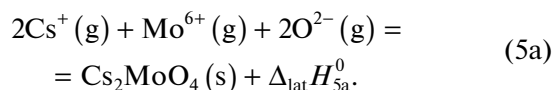
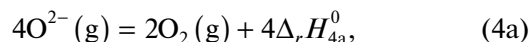
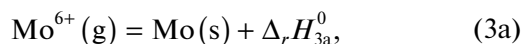
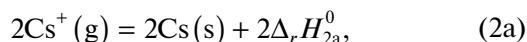
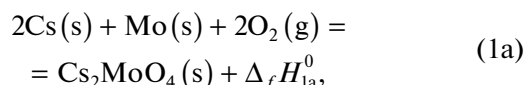
Рассчитанная энергия стабилизации равна:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ox}} H_{298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{s}) &= \\ &= -424.72 \pm 5.47 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Поскольку энергия стабилизации Cs $_2$ MoO $_4$ является отрицательной величиной, можно заключить, что монокристалл Cs $_2$ MoO $_4$ является термодинамически стабильным по отношению к распаду на простые оксиды, что делает его перспективным для использования.

Далее, используя значение стандартной энтальпии образования, мы рассчитали энтальпию

решетки ($\Delta_{\text{lat}} H^0$) для монокристалла Cs $_2$ MoO $_4$. Для расчета использовали цикл Борна–Габера:



Энтальпии образования ионов Cs $^+$ (g), Mo $^{6+}$ (g), O $^{2-}$ (g) были взяты из справочника [33]: $\Delta_r H_{2a}^0$ = -452.6 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_r H_{3a}^0$ = -22463.9 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_r H_{4a}^0$ = -905.8 кДж моль $^{-1}$.

С использованием цикла (1a)–(4a) мы рассчитали энтальпию решетки для Cs $_2$ MoO $_4$: $\Delta_{\text{lat}} H_{5a}^0$ = -28510 кДж моль $^{-1}$.

В следующей части статьи перейдем к измерению теплоемкости соединения Li $_{1.9}$ Cs $_{0.1}$ MoO $_4$. Теплоемкость определяли методом ДСК в интервале температур 320–710 К. Масса образца Li $_{1.9}$ Cs $_{0.1}$ MoO $_4$ для измерения высокотемпературной теплоемкости составляла 73.32 мг. В качестве калибровочного образца использовали сапфир массой 85.28 мг.

Проводили три термических цикла измерений в интервале температур 320–710 К. Данные второго и третьего нагрева хорошо согласуются между собой. Данные первого нагрева отличаются, это связано с отжигом образца и удалением абсорбированных примесей с поверхности образца. Данные третьего нагрева теплоемкости представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что кривая теплоемкости для соединения Li $_{1.9}$ Cs $_{0.1}$ MoO $_4$ изменяется монотонно. Следовательно, в исследуемом интервале температур отсутствуют фазовые переходы, что очень важно для использования.

Для сглаживания теплоемкости мы использовали программное обеспечение Origin.

Теплоемкость соединения Li $_{1.9}$ Cs $_{0.1}$ MoO $_4$ была описана нами полиномом третьей степени:

$$\begin{aligned} C_p &= 35.33138 + 0.51074T - 6.21588 \times 10^{-4}T^2 + \\ &+ 2.91805 \times 10^{-7}T^3 \text{ (Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Отклонение экспериментально измеренной теплоемкости от сглаженного значения не превышало 0.3%.

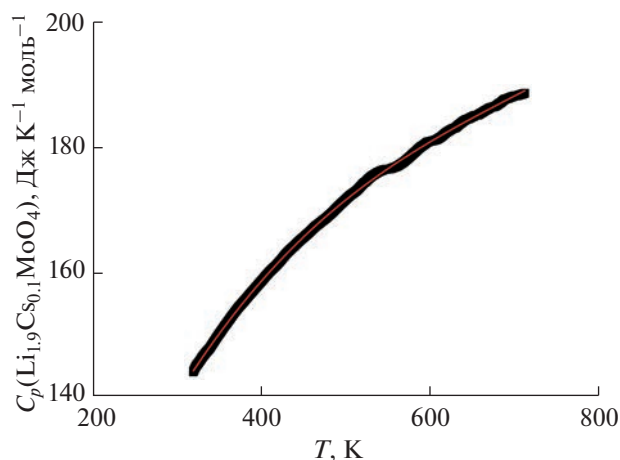


Рис. 3. Теплоемкость $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ в интервале температур 320–710 К.

Согласно представленной выше зависимости, теплоемкость соединения $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ при стандартной температуре составляет: $C_p(\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4, 298.15 \text{ K}) = 140.1 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

Мы также оценили теплоемкость $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ как аддитивную величину из теплоемкости Li_2MoO_4 и Cs_2MoO_4 , измеренной методом низкотемпературной калориметрии [35, 36]. Оцененная величина составляет: $C_p(\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4, 298.15 \text{ K}) = 133.2 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Данная величина в пределах 5% согласуется с величиной, полученной путем расчета по кубическому полиному. Разница между экспериментальной теплоемкостью $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ при стандартных условиях и теплоемкостью, оцененной аддитивным методом из теплоемкости Li_2MoO_4 и Cs_2MoO_4 , может быть связана как с ошибкой эксперимента ДСК, так и с неизоструктурностью молибдатов лития и цезия.

Таким образом, в настоящей работе были выращены кристаллы Cs_2MoO_4 и $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ низкоградиентным методом Чохральского с весовым контролем. Методом калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования Cs_2MoO_4 , рассчитана энтальпия стабилизации и энтальпия решетки. Показано, что данное соединение является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на простые оксиды, что делает его перспективным для применения. Теплоемкость кристалла $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 320–710 К. Показано, что в данном интервале отсутствуют фазовые переходы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкоградиентным методом Чохральского выращены кристаллы Cs_2MoO_4 , $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$. Стандартная энтальпия образования молибдата цезия определена методом калориметрии растворения; рассчитана энтальпия решетки и энергия стабилизации. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость соединения $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ в интервале температур 320–710 К. Показано, что зависимость теплоемкости соединения $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ от температуры является плавной, т.е. в интервале температур 320–710 К отсутствуют фазовые переходы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова, В.А. Трифонов, В.Н. Шлегель, С.А. Лукьянова, В.А. Кузнецов благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект 121031700314-5) за использование калориметра и установок для роста кристаллов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1779. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>*
2. *Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A. et al. // Astroparticle Phys. 2016. V. 72. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2015.06.002>*
3. *Barinova O., Sadovskiy A., Ermochenkova I. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 468. P. 365. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.009>*
4. *Fattakhova Z.A., Vovkotrub E.G., Zhkharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>*
5. *Teng T., Xiao L., Shen L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 601. P. 154101. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154101>*
6. *Isaenko L.I., Korzhneva K.E., Khyzhin O.Y. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 786. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.07.047>*
7. *Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Yarovaya T.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 245. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020164>*
8. *Kim H., Pandey I.R., Khan A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. P. 1900079. <https://doi.org/10.1002/crat.201900079>*
9. *Son J.K., Pandey I.R., Kim H.J. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. P. 2120. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2818330>*

10. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Belov A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1434.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090114>
11. *Smith A.L., Kauric G., van Eijck L. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 253. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.032>
12. *Matskevich N.I., Semerikova A.N., Shlegel V.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156683.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156683>
13. *Kasimkin P.V., Moskovskih V.A., Vasiliev Y.V.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 390. P. 67.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.027>
14. *Volokitina A., Loiko P., Pavlyuk A. et al.* // Opt. Mater. Express. 2020. V. 10. P. 2356.
<https://doi.org/10.1364/OME.400894>
15. *Matutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. P. 984.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00849>
16. *Druzhinina A.I., Tiflova L.A., Monayenkova A.S. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2101.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419110098>
17. *Matskevich N.I., Kellerman D.G., Gelfond N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 720.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050150>
18. *Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Malyshkin D.A. et al.* // Chim. Techno Acta. 2021. V. 7. P. 42.
<https://doi.org/10.15826/CHIMTECH.2020.7.2.01>
19. *Matskevich N.I., Wolf Th., Vyazovkin I.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.220>
20. *Matskevich N.I., Chuprova M.V., Punni R. et al.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 459. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.015>
21. *Matskevich N.I., Krabbes G., Berasteguie P.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 397. P. 97.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00330-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00330-1)
22. *Kilday M.V.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1980. V. 85. P. 467.
23. *Gunther C., Pfestorf R., Rother M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1988. V. 33. P. 359.
<https://doi.org/10.1007/BF01914624>
24. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1195.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422060103>
25. *Zvereva I.A., Shelyapina M.G., Chislov M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147. P. 6147.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10947-4>
26. *Kosova D.A., Provotorov D.I., Kuzovchikov S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 752.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050125>
27. *Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2119. P. 012135.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012135>
28. *Smirnova N.N., Markin A.V., Abarbanel N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2387.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421120219>
29. *Matskevich N.I., Wolf Th., Le Tacon M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6493-z>
30. *Drebushchak V.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 129. P. 103.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6176-9>
31. *Tkachev E.N., Matskevich N.I., Samoshkin D.A. et al.* // Phys. B: Cond. Matter. 2021. V. 612. P. 412880.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412880>
32. *Khan A., Khan S., Kim H.J. et al.* // Optik. 2021. V. 242. P. 167035.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167035>
33. *Glushko V.P.* Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances), Moscow: VINITI, 1965–1982. № 1–10.
34. *O'Hare P.A.G., Hoekstra H.R.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 851.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80047-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80047-3)
35. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
36. *Orborne D.W., Flotov H.E., Hoekstra H.R.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90260-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90260-2)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.032.4+544.35.032.72

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. В. А. Ворожцов^{a, b}, В. Л. Столярова^{a, *}, С. А. Кириллова^{b, c}, С. И. Лопатин^{a, b}

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адмирала Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),
ул. Профессора Попова, 5, лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Рассмотрены полученные ранее экспериментальные данные о процессах испарения и термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые изучена система $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К. В результате идентифицирован состав пара над исследованными образцами керамики, определены концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над рассматриваемой системой и термодинамических свойств в конденсированной фазе, таких как активности компонентов и избыточная энергия Гиббса. С привлечением полинома Вильсона определена энтальпия образования из оксидов и избыточная энтропия системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при указанной температуре. На основе полученных данных рассчитаны термодинамические свойства в четырехкомпонентных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона при температуре 2330 К. Результаты выполненного расчета сопоставлены с соответствующими величинами, оцененными ранее полуэмпирическими методами на примере систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$. Показано, что в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ наилучшее соответствие с экспериментальными значениями активностей оксидов лантаноидов может быть получено при расчете на основе метода Вильсона.

Ключевые слова: испарение, термодинамические свойства, оксид лантана, оксид самария, высокотемпературная масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22601055, EDN: LOJKSH

ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе оксидов циркония, гафния и редкоземельных элементов (РЗЭ) являются составной частью многокомпонентной керамики, представляющей значительный интерес для создания современных материалов высшей огнеупорности, благодаря высоким температурам плавления, низкой летучести, устойчивости к высокотемпературному окислению и высокотемпературной фазовой стабильности [1–5]. В частности, введение оксидов лантана и самария для стабилизации фазового состава керамики на основе ZrO_2 и HfO_2 перспективно для разработки материалов нового поколения, предназначенных для литья лопаток газотурбинных двигателей на ос-

нове никелевых сплавов и ниобиевых компози- тов [6, 7], а также для получения современных термобарьерных покрытий с повышенной термической стабильностью [8–10]. Однако повышение эксплуатационных температур выше 2000 К может приводить к избирательному испарению оксидов лантаноидов из указанных высокотемпературных материалов на основе оксидов гафния, циркония и РЗЭ, что, как правило, сопровождается изменением комплекса физико-химических свойств и потерей эксплуатационных характеристик керамики высшей огнеупорности.

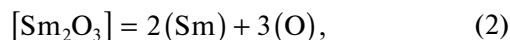
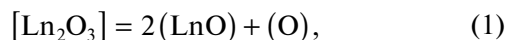
При высокотемпературном изучении процессов испарения и термодинамических свойств многокомпонентных систем, содержащих окси-

ды гафния, циркония и РЗЭ, показано [11], что наиболее легколетучими компонентами являются оксиды лантаноидов, в частности оксиды лантана и самария. Этим продиктована необходимость изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ с целью получения достоверной информации для дальнейшего исследования и разработки огнеупорных материалов на основе ZrO_2 и HfO_2 , содержащих указанные оксиды лантаноидов. Полученные данные могут быть востребованы при синтезе керамических покрытий на основе рассматриваемых систем, например методами осаждения из газовой фазы, при выборе составов и условий применения получаемых материалов, а также для прогнозирования физико-химических свойств многокомпонентной оксидной керамики в рамках различных модельных подходов, включая моделирование фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD [12].

Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ были неоднократно изучены экспериментально [13–15], а также рассчитаны в рамках подхода CALPHAD [16] с использованием только данных о фазовых равновесиях и в предположении о том, что термодинамические свойства всех твердых фаз подчиняются модели регулярных растворов, а расплав представляет идеальный раствор. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ наблюдались твердые растворы на основе полиморфных модификаций индивидуальных оксидов. Полиморфные модификации, известные как у La_2O_3 , так и у Sm_2O_3 , такие как низкотемпературная гексагональная модификация А- La_2O_3 и А- Sm_2O_3 , высокотемпературная гексагональная модификация Н- La_2O_3 и Н- Sm_2O_3 , а также высокотемпературная кубическая модификация Х- La_2O_3 и Х- Sm_2O_3 , формируют на фазовой диаграмме непрерывные твердые растворы от одного до второго компонента рассматриваемой системы [13–15]. Твердый раствор на основе моноклинной фазы В- Sm_2O_3 , неизвестной для La_2O_3 , имеет ограниченную область гомогенности и отделен от твердого раствора на основе А-модификаций оксидов лантаноидов двухфазной областью А + В. Показано [13–15], что максимальная температура существования моноклинного раствора в рассматриваемой системе соответствует температуре полиморфного превращения между моноклинной и гексагональной модификациями индивидуального Sm_2O_3 , равной 2173 ± 30 К [16]. При оптимизации фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ наблюдались положительные отклонения от идеального поведения во всех твердых растворах, существующих в данной системе [16].

Известно [17], что индивидуальные оксиды лантана и самария испаряются с диссоциацией до

монооксида лантаноида и кислорода. В паре над Sm_2O_3 также идентифицирован атомарный самарий:



где Ln = La или Sm, формулы в круглых и квадратных скобках отвечают газовой и конденсированной фазе соответственно.

Температурная зависимость парциального давления молекулярной формы LaO в паре над La_2O_3 неоднократно изучалась ранее [18–23]. Процессы испарения индивидуального Sm_2O_3 , включая температурные зависимости парциального давления пара SmO и Sm, определены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работе [24].

Таким образом, в настоящей работе проиллюстрированы потенциальные возможности полуэмпирических методов Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона для расчета термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксидов гафния и РЗЭ по данным о равновесиях в бинарных системах. Имеющаяся экспериментальная информация об изученных ранее бинарных системах на основе оксидов РЗЭ дополнена впервые полученными сведениями о высокотемпературном поведении системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ получены методом твердофазного синтеза на основе индивидуальных оксидов лантана и самария (ООО “Нева-торг”, Санкт-Петербург, Россия). Количество реагентов, взятых для синтеза, выбирали таким образом, чтобы получить образцы следующего химического состава (в мол. д.): $0.70\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.30\text{Sm}_2\text{O}_3$ (образец 1) и $0.30\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.70\text{Sm}_2\text{O}_3$ (образец 2).

Синтез образцов проводили по традиционной методике. Оксиды лантана и самария в выбранных соотношениях перетирали в присутствии этилового спирта в агатовой ступке. Продолжительность перетирания составила 1 ч на 1 г смеси порошков. Для получения таблеток образцов перед термической обработкой порошки прессовали под давлением 5 МПа. Термическую обработку образцов проводили в закрытых платиновых тиглях на воздухе в муфельной печи. Термическую обработку продолжали 24 ч при температуре 1573 К. Для дополнительной гомогенизации химического и фазового состава образцы подвергали повторному перетиранию с последующей термической обработкой. После промежуточного перетирания и прессования образцов в таблетки проводили отжиг в муфельной печи при температуре 1793 К в течение 10 ч. Охлаждение образцов

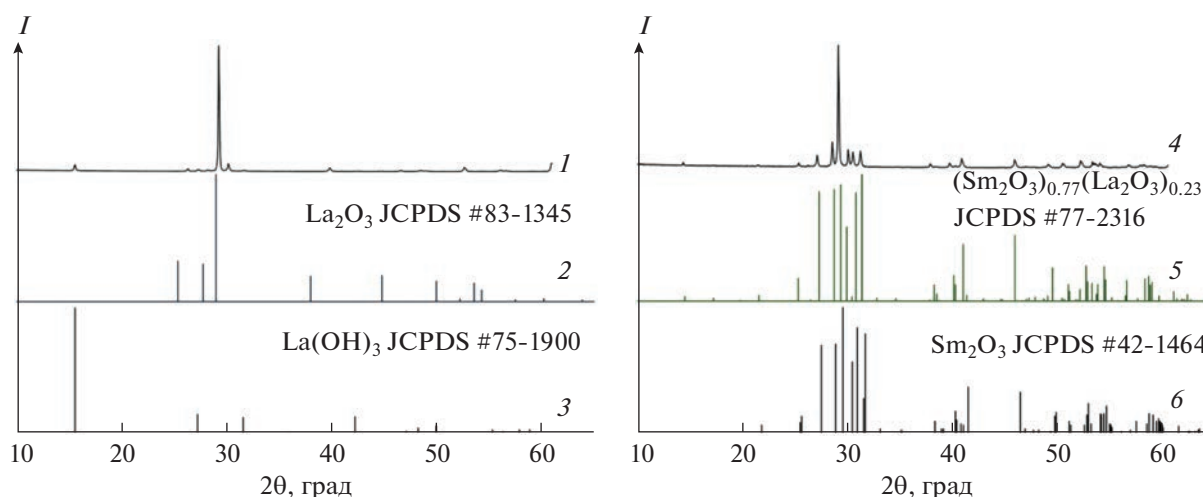


Рис. 1. Дифрактограммы изученных образцов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$, полученные в настоящей работе методом рентгенофазового анализа: 1 — экспериментальный спектр образца $1\ 0.66\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$ (мол. д.), 2 — штрих-диаграмма эталона La_2O_3 (номер эталона в картотеке JCPDS #83-1345), 3 — штрих-диаграмма эталона $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS #75-1900), 4 — экспериментальный спектр образца $2\ 0.27\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$ (мол. д.), 5 — штрих-диаграмма эталона $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$ (JCPDS #77-2316), 6 — штрих-диаграмма эталона Sm_2O_3 (JCPDS #42-1464).

осуществляли в режиме закалки на воздухе при комнатной температуре.

Элементный анализ синтезированных образцов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ выполняли с использованием программно-аналитического комплекса на основе портативного рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра Спектрискан МАКС-GF2Е (НПО “Спектрон”, Санкт-Петербург, Россия). Определенное содержание компонентов в изученных образцах, пересчитанное на формулы устойчивых оксидов лантаноидов, составило для образцов **1** и **2** $0.66\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$ и $0.27\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$ (мол. д.) соответственно. Меньшее, чем предполагалось по синтезу, содержание La_2O_3 в исследованных образцах может быть связано с повышенной гигроскопичностью этого оксида и, как следствие, присутствием в нем абсорбированной воды, учет которой при расчете масс навесок для синтеза не проводился.

Фазовый состав полученных образцов идентифицирован методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Corporation SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Токио, Япония) с CuK_α -излучением. Идентификация пиков на порошкограммах выполнена на основе программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match (порошковая база данных ICDD PDF-2). Качественный и полуквантитативный анализ фазового состава исследуемых образцов также проводился с использованием программы Rigaku SmartLab Studio II и базы данных Crystallography Open Database (COD). По-

лученные дифрактограммы изучаемых образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 1.

На рентгеновской дифрактограмме образца **1** присутствуют рефлексы, соответствующие твердому раствору на основе гексагональной модификации А- La_2O_3 . Для сопоставления на рис. 1 приведена штрих-диаграмма эталона А- La_2O_3 (номер эталона в картотеке JCPDS — #83-1345). Кроме того, по форме дифрактограммы образца **1** можно предположить частичную гидратацию образца из-за контакта с влагой атмосферы с образованием фазы $\text{La}(\text{OH})_3$.

На рентгеновской дифрактограмме образца **2** идентифицированы рефлексы, соответствующие фазе $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (твердый раствор на основе моноклинной модификации В- Sm_2O_3). На рисунке приведена штрих-диаграмма эталона $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$ (JCPDS #77-2316) как наиболее близкая по мольному соотношению содержания ионов металлов $\text{Sm}^{3+} : \text{La}^{3+}$. Несмотря на некоторое несоответствие соотношений интенсивностей пиков, топология дифрактограммы отвечает указанной фазе. Несоответствие соотношений интенсивностей рефлексов на порошковой диаграмме образца и штрих-диаграмме эталона $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$ может быть связано с тем, что состав образца **2**, как показано выше, отличается по соотношению содержания ионов $\text{Sm}^{3+} : \text{La}^{3+}$ от указанного в карточке эталона. Кроме того, возможна частичная гидратация изученного образца.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что фазовый состав полученных образцов **1** и **2** не противоречит

известным данным о фазовых равновесиях в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$. Это позволило использовать указанные образцы для изучения термодинамических свойств рассматриваемой системы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [25, 26].

Основные сведения о применении масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена и особенности использованного оборудования для изучения процессов испарения и термодинамических свойств труднотлетучих оксидных систем неоднократно приводились ранее [25–28]. По этой причине ниже будут описаны только наиболее важные особенности методики исследования, выполненного в настоящей работе.

Парциальное давление молекулярных форм пара над изученными образцами было определено методом сравнения ионных токов [25, 29] с использованием индивидуального La_2O_3 в качестве внешнего стандарта:

$$p_i = p_s \frac{I_{i^+} T_i \sigma_i \gamma_{i^+} f_{i^+}}{I_{s^+} T_s \sigma_s \gamma_{s^+} f_{s^+}}, \quad (3)$$

где индексы i и s относятся к исследуемому образцу и индивидуальному La_2O_3 соответственно, p_i — парциальное давление молекулярной формы пара i над образцом, T_i — температура испарения образца, σ_i — сечение ионизации молекулярной формы пара i , γ_{i^+} — коэффициент конверсии вторичного электронного умножителя, f_{i^+} — изотопное распределение иона i^+ , полученного в масс-спектре пара при ионизации молекулярной формы i .

Сечения ионизации σ_i , необходимые для получения парциального давления молекулярных форм пара над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ по уравнению (3), определяли согласно рекомендациям из работы [26]. Коэффициенты вторичного электронного умножителя γ_{i^+} приняты пропорциональными обратному квадратному корню из молекулярной массы иона i^+ .

Парциальное давление молекулярной формы пара LaO над La_2O_3 (p_s) может быть найдено из литературных данных [18–23]. При температуре 2323 К соответствующая величина составляет 0.56 [18], 0.61 [19], 1.11 [20], 1.40 [21], 1.61 [22], 2.21 [23] и 2.24 Па [20]. Из-за существенного разброса приведенных литературных значений $p_{s, \text{LaO}}$ целесообразно определить парциальное давление пара LaO над La_2O_3 в настоящей работе по уравнению (3) с использованием золота [30] в качестве внутреннего стандарта. Полученное значение $p_{s, \text{LaO}}$ над La_2O_3 составило (1.11 ± 0.09) Па при температуре 2323 К. Указанная величина использована в настоящей работе для определения парциального

давления пара над системой $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ по уравнению (3) с использованием La_2O_3 в качестве внешнего стандарта.

Активности La_2O_3 в изученной системе определены методом дифференциальной масс-спектрометрии [25, 29]:

$$a_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{p_{\text{LaO}}^2 p_{\text{O}}}{p_{\text{LaO}}^{\text{O}_2} p_{\text{O}}^{\text{O}}}, \quad (4)$$

где символ “ $\circ$ ” соответствует индивидуальному La_2O_3 ; парциальное давление пара LaO над образцами исследуемой системы и стандартом было получено по уравнению (3), как отмечено выше;

парциальное давление кислорода p_{O} и p_{O}° найдено с использованием величин p_{LaO} и p_{LaO}° по уравнению Герца—Кнудсена, модифицированному Цайфертом [29, 31].

Преимущественное избирательное испарение La_2O_3 из образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ позволило оценить тенденцию изменения состава конденсированной фазы при изотермической выдержке образцов при температуре 2323 К методом полного изотермического испарения [32, 33]. Для оцененных составов конденсированной фазы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ было определено парциальное давление молекулярных форм пара и активности La_2O_3 при указанной температуре по уравнениям (3) и (4) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$

В масс-спектрах пара над образцом **1** системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ начиная с температуры 2030 К идентифицированы ионы LaO^+ и La^+ с соотношением интенсивностей ионных токов 12 ± 2 при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. При увеличении температуры до 2323 К в масс-спектре пара над указанным образцом зарегистрированы ионы LaO^+ и La^+ с соотношением интенсивностей ионных токов 10 ± 1 , а также ионы SmO^+ и Sm^+ с соотношением интенсивностей ионных токов 1.1 ± 0.1 . Указанное соотношение интенсивностей ионных токов LaO^+ и La^+ в масс-спектре пара над образцом **1** не противоречит соответствующему соотношению в масс-спектре пара над индивидуальным La_2O_3 , которое при температуре 2323 К составило 10.3 ± 0.9 . Как и ранее [23, 24], показано, что ионы LaO^+ , SmO^+ и Sm^+ соответствуют прямой ионизации молекулярных форм пара LaO , SmO и Sm над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$. Ионы La^+ в масс-спектрах пара над изученными образцами керамики признаны осколочными, т.е. образовавшимися в

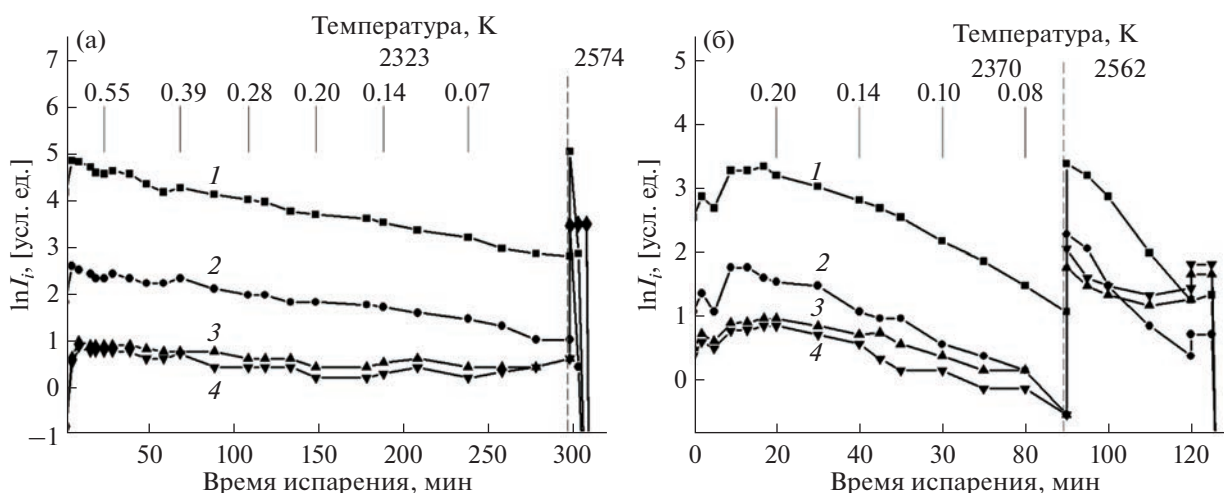


Рис. 2. Временные зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над образцами **1** (а) и **2** (б), содержащими $0.66\text{La}_2\text{O}_3-0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$ и $0.27\text{La}_2\text{O}_3-0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$ соответственно (мол. д.): 1 – LaO^+ , 2 – La^+ , 3 – SmO^+ , 4 – Sm^+ . Числа в верхней части рисунка соответствуют мольной доле La_2O_3 , оцененной в конденсированной фазе системы методом полного изотермического испарения [33].

результате диссоциации LaO при ионизации электронами. Следовательно, состав газовой фазы над исследованными образцами соответствует молекулярным формам в паре над индивидуальными La_2O_3 и Sm_2O_3 [17].

Интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцами **1** и **2** измеряли до полного испарения указанных образцов, что позволило оценить методом полного изотермического испарения [32, 33] динамику изменения состава конденсированной фазы исследуемой системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ в результате преимущественного испарения La_2O_3 . Временные зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над образцами **1** и **2** представлены на рис. 2.

Вследствие преимущественного испарения La_2O_3 из образца **1** (рис. 2а) мольная доля La_2O_3 в конденсированной фазе системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$, определенная методом полного изотермического испарения [32, 33], уменьшается от 0.66 до 0.02 при температуре 2323 К. Это позволило получить концентрационную зависимость парциального давления молекулярных форм пара LaO , SmO и Sm в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ по уравнению (3), приведенную в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, парциальное давление пара LaO над системой $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К уменьшается по мере обеднения конденсированной фазы оксидом лантана. При снижении мольной доли La_2O_3 в конденсированной фазе от 0.57 до 0.02 соотношение парциального давления молекулярной формы пара LaO к сумме парциальных давлений пара SmO и Sm уменьшается от 7 ± 1 до 1.7 ± 0.3 . Следовательно, при температуре 2323 К наблюдается

преимущественное испарение La_2O_3 из образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ при обогащении конденсированной фазы Sm_2O_3 .

Активности La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ определены по уравнению (4) при температурах 2323 и 2370 К при испарении образцов $0.66\text{La}_2\text{O}_3-0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$ и $0.27\text{La}_2\text{O}_3-0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$ (мол. д.) соответственно. Полученные данные свидетельствуют об отрицательном отклонении от идеальности в изученной системе.

Для определения активностей Sm_2O_3 и избыточной энергии Гиббса в исследованной системе проведена аппроксимация экспериментальных значений активностей La_2O_3 полиномами Редлиха–Кистера [34] и Вильсона [35, 36] в предположении о существовании непрерывного твердого раствора в изученных концентрационных и температурных интервалах системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$:

$$\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}} = x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}^2 [B + C(4x_{\text{La}_2\text{O}_3} - 1) + D(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})(5x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})], \quad (5)$$

$$\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}} = -\ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{LS}}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \left(\frac{\Lambda_{\text{LS}}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{LS}}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} - \frac{\Lambda_{\text{SL}}}{x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{SL}}x_{\text{La}_2\text{O}_3}} \right), \quad (6)$$

где x_i – мольная доля компонента i ; B , C и D – коэффициенты полинома Редлиха–Кистера, Λ_{LS} и Λ_{SL} – коэффициенты полинома Вильсона.

Показано, что при использовании полинома Редлиха–Кистера с тремя коэффициентами коэффициенты C и D становятся статистически не-

Таблица 1. Парциальные давления (p_i) молекулярных форм пара LaO, SmO, Sm, O и активности La₂O₃ ($a_{\text{La}_2\text{O}_3}$) в системе La₂O₃–Sm₂O₃, полученные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образца **1** при температуре 2323 К и образца **2** при температуре 2370 К

Содержание компонентов, мол. д.		p_i , Па				$a_{\text{La}_2\text{O}_3}$
La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	LaO	SmO	Sm	O	
0.57	0.43	0.80 ± 0.06	0.07 ± 0.01	0.038 ± 0.006	0.16 ± 0.01	0.46 ± 0.11
0.55	0.45	0.78 ± 0.06	0.07 ± 0.01	0.038 ± 0.006	0.15 ± 0.01	0.42 ± 0.10
0.53	0.47	0.74 ± 0.06	0.06 ± 0.01	0.034 ± 0.006	0.15 ± 0.01	0.36 ± 0.09
0.49	0.51	0.73 ± 0.06	0.07 ± 0.01	0.036 ± 0.006	0.15 ± 0.01	0.35 ± 0.09
0.45	0.55	0.67 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.035 ± 0.006	0.136 ± 0.009	0.28 ± 0.07
0.42	0.58	0.58 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.035 ± 0.006	0.120 ± 0.008	0.18 ± 0.05
0.39	0.61	0.58 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.035 ± 0.006	0.120 ± 0.009	0.18 ± 0.05
0.34	0.66	0.48 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.025 ± 0.003	0.098 ± 0.007	0.10 ± 0.03
0.28	0.72	0.46 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.027 ± 0.003	0.095 ± 0.007	0.09 ± 0.02
0.26	0.74	0.44 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.027 ± 0.003	0.092 ± 0.007	0.08 ± 0.02
0.23	0.77	0.36 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.027 ± 0.003	0.080 ± 0.006	0.05 ± 0.01
0.23*	0.77*	—	—	—	—	0.09 ± 0.02*
0.21*	0.79*	—	—	—	—	0.09 ± 0.02*
0.20	0.80	0.32 ± 0.03	0.041 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.067 ± 0.006	$(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-2}$
0.20*	0.80*	—	—	—	—	0.06 ± 0.02*
0.17*	0.83*	—	—	—	—	$(2.9 \pm 0.8) \times 10^{-2*}$
0.15	0.85	0.28 ± 0.03	0.040 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.062 ± 0.005	$(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
0.14	0.86	0.26 ± 0.03	0.044 ± 0.009	0.021 ± 0.002	0.059 ± 0.005	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
0.14*	0.86*	—	—	—	—	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-2*}$
0.13*	0.87*	—	—	—	—	$(9 \pm 2) \times 10^{-3*}$
0.12*	0.88*	—	—	—	—	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-2*}$
0.11	0.89	0.22 ± 0.02	0.056 ± 0.009	0.024 ± 0.002	0.053 ± 0.004	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
0.10*	0.90*	—	—	—	—	$(5.6 \pm 1.5) \times 10^{-3*}$
0.09*	0.91*	—	—	—	—	$(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-3*}$
0.08*	0.92*	—	—	—	—	$(9.7 \pm 2.6) \times 10^{-4*}$
0.07	0.93	0.19 ± 0.02	0.040 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.047 ± 0.003	$(8 \pm 2) \times 10^{-3}$
0.05	0.95	0.15 ± 0.01	0.040 ± 0.004	0.022 ± 0.002	0.042 ± 0.003	$(4.5 \pm 1.2) \times 10^{-3}$
0.04	0.96	0.13 ± 0.01	0.040 ± 0.004	0.025 ± 0.003	0.040 ± 0.003	$(3.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$
0.02	0.98	0.12 ± 0.01	0.044 ± 0.009	0.027 ± 0.006	0.039 ± 0.004	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$

* Данные, полученные при испарении образца **2** при температуре 2370 К.

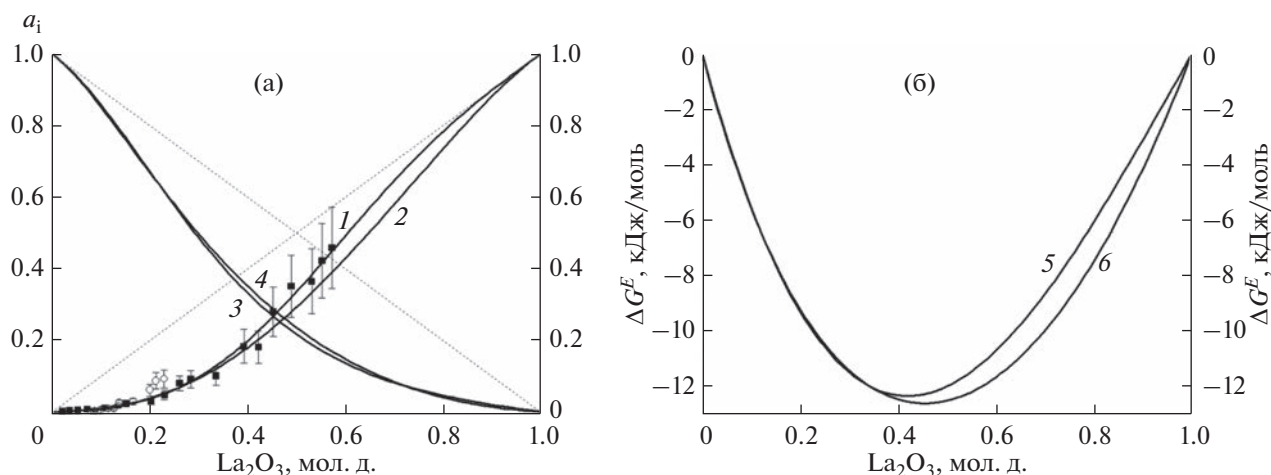


Рис. 3. Концентрационные зависимости: а – активностей La_2O_3 (1, 2) и Sm_2O_3 (3, 4), б – избыточной энергии Гиббса (5, 6) в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К согласно полиномам Редлиха–Кистера (1, 3, 5) и Вильсона (2, 4, 6). ■ и ○ – значения активности La_2O_3 , полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов 1 и 2 соответственно.

значимыми на уровне значимости 0.05. По этой причине для описания концентрационной зависимости активностей La_2O_3 в исследованной системе в уравнении (5) целесообразно использовать два ненулевых коэффициента B и C , равных 2.47 ± 0.23 и 0.87 ± 0.39 соответственно. В этом случае корень квадратный из оценки дисперсии ошибок σ равен 0.54 для натурального логарифма коэффициента активности La_2O_3 и 0.02 для активностей La_2O_3 . Коэффициент детерминации R^2 для активностей La_2O_3 составил 0.98.

Значения коэффициентов полинома Вильсона (уравнение (6)) составили $\Lambda_{\text{LS}} = 2.040$ и $\Lambda_{\text{SL}} = 3.768$. Корень квадратный из оценки дисперсии ошибок σ равен 0.56 для натурального логарифма коэффициента активности La_2O_3 и 0.03 для активностей La_2O_3 . Коэффициент детерминации R^2 для активностей La_2O_3 составил 0.98.

Концентрационные зависимости активностей La_2O_3 и Sm_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К, полученные в соответствии с полиномами Редлиха–Кистера и Вильсона, представлены на рис. 3а в сопоставлении с экспериментально найденными значениями активности La_2O_3 из табл. 1.

Полиномы Редлиха–Кистера (5) и Вильсона (6) для активностей La_2O_3 соответствуют следующим концентрационным зависимостям избыточной энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К (рис. 3б):

$$\Delta G^E = RTx_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}[B + C(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})], \quad (7)$$

$$\Delta G^E = RT(-x_{\text{La}_2\text{O}_3} \ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{LS}}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \ln(\Lambda_{\text{SL}}x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})), \quad (8)$$

где значения коэффициентов B , C , Λ_{LS} и Λ_{SL} равны соответствующим величинам в уравнениях (5) и (6).

Ранее показано [34], что полином Редлиха–Кистера с двумя коэффициентами B и C однозначно соответствует концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса бинарной системы в рамках модели субрегулярных растворов [37]. Следовательно, величины термодинамических свойств в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, полученные в настоящей работе при температуре 2323 К, свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения в рассматриваемой системе и могут быть описаны с привлечением модели субрегулярных растворов [37]. При этом ранее [16] при моделировании фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ были показаны положительные отклонения от идеальности и предполагалось, что термодинамические свойства в указанной системе подчиняются модели регулярных растворов [38]. Наблюдаемое несоответствие свидетельствует о необходимости проведения дальнейшей оптимизации высокотемпературных равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ с учетом не только данных о фазовых равновесиях, как в работе [16], но и впервые полученных в настоящем исследовании экспериментальных значений термодинамических свойств.

Известно [35, 36], что использование полинома Вильсона для описания концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в бинарной системе позволяет в рамках допущений,

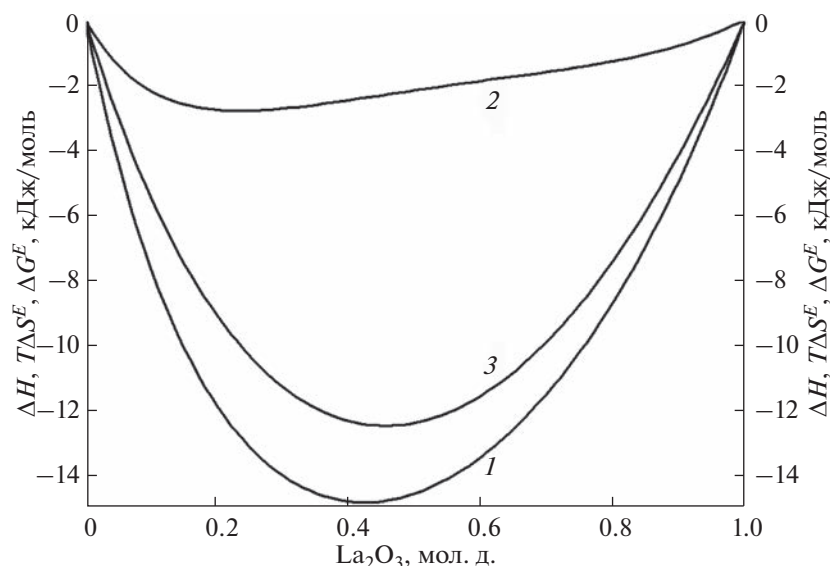


Рис. 4. Энтальпия образования из оксидов (ΔH , 1), избыточная энтропия, умноженная на температуру ($T\Delta S^E$, 2), и избыточная энергия Гиббса (ΔG^E , 3), оцененные в настоящей работе в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К с привлечением метода Вильсона.

принятых в методе Вильсона, таких как вид выражения связи аппроксимационных коэффициентов Λ_{LS} и Λ_{SL} с энергетическими параметрами взаимодействия компонентов λ_{LS} , λ_{LL} и λ_{SS} , а также независимость разности энергетических параметров $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{LL}}$ и $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{SS}}$ от температуры, оценить энтальпию образования из оксидов (ΔH) и избыточную энтропию (ΔS^E) системы. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ с привлечением метода Вильсона были получены следующие концентрационные зависимости ΔH и ΔS^E при температуре 2323 К:

$$\Delta H = -15.979 \frac{2.040x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2.040x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} - 23.411 \frac{3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}, \quad (9)$$

$$\Delta S = R(x_{\text{La}_2\text{O}_3} \ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2.040x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \ln(3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})) - \frac{2.040x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2.040x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})} \frac{15.979}{2.323} - \frac{3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{(3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})} \frac{23.411}{2.323}, \quad (10)$$

где $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{LL}} = -15.979$ кДж/моль и $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{SS}} = -23.411$ кДж/моль. Концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса, энтальпии образования из оксидов и избыточной энтропии, оцененные в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К в рамках метода Вильсона, представлены на рис. 4 согласно уравнениям (8)–(10).

Как следует из данных, представленных на рис. 4, энтальпия образования из оксидов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ отрицательна, т.е. процесс взаимодействия La_2O_3 и Sm_2O_3 в устойчивых полиморфных модификациях при температуре 2323 К с образованием твердых растворов рассматриваемой системы сопровождается выделением теплоты. Избыточная энтропия изученной системы также отрицательна и достигает -1.2 Дж/(моль К) при мольной доле La_2O_3 , равной 0.23. Это свидетельствует о том, что энтропия образования из оксидов твердых растворов на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ меньше, чем энтропия образования из оксидов идеального раствора. По-видимому, это может быть связано с некоторой агрегацией равноименных компонентов (отклонением от случайного распределения) в исследованных твердых растворах по сравнению со случайным распределением компонентов в идеальном растворе. При этом энтропия смешения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ остается положительной при всех содержаниях компонентов, достигая величины 4.85 Дж/(моль К) при мольной доле La_2O_3 , равной 0.53. Таким образом, отклонение свойств твердых растворов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ от закономерностей поведения идеального раствора в основном обусловлено энтальпией смешения при образовании растворов из индивидуальных оксидов, взятых в устойчивых модификациях при температуре 2323 К, при незначительном уменьшении энтропии смешения от величины, характерной для идеального раствора, вследствие от-

клонения от случайного распределения компонентов в твердых растворах.

*Расчет термодинамических свойств
в многокомпонентных системах на основе HfO_2
и оксидов РЗЭ*

Полученные в настоящей работе концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ (уравнения (7) и (8)) позволили рассчитать термодинамические свойства четырехкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ на основании данных о равновесиях в бинарных системах полуэмпирическими методами Колера [39], Редлиха—Кистера [34] и Вильсона [36] с использованием соответственно следующих уравнений:

$$\Delta G^E = \sum_{i,j=1,i < j}^4 \left[\Delta G_{ij}^E \right]_{x_i/x_j} (x_i + x_j)^2, \quad (11)$$

$$\Delta G^E = RT \sum_{i,j=1,i < j}^4 x_i x_j \left[B_{ij} + C_{ij}(x_i - x_j) + D_{ij}(x_i - x_j)^2 + \dots \right], \quad (12)$$

$$\Delta G^E = -RT \sum_{i=1}^4 x_i \ln \left[\sum_{j=1}^4 x_j \Lambda_{ij} \right], \quad (13)$$

где $\left[\Delta G_{ij}^E \right]_{x_i/x_j}$ — избыточная энергия Гиббса в бинарной системе ij при том же соотношении мольных долей компонентов i и j , что и в четырехкомпонентных системах, B_{ij} , C_{ij} и D_{ij} — коэффициенты полинома Редлиха—Кистера, описывающего концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса в бинарной системе ij , Λ_{ij} и Λ_{ji} — коэффициенты полинома Вильсона, описывающего концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса в бинарной системе ij . Источники информации о термодинамических свойствах в соответствующих бинарных системах подробно описаны ранее в работе [40].

Активности оксидов лантаноидов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ были оценены по уравнению Даркена [41] на основе величин избыточных энергий Гиббса, рассчитанных полуэмпирическими методами Колера, Редлиха—Кистера и Вильсона при температуре 2330 К. Кроме того, активности компонентов в рассматриваемых системах были рассчитаны на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [42] при оптимизации значений термодинамических свойств в соответствующих бинарных системах. Экспериментальные и рассчитанные данные об активностях оксидов лантаноидов в системах

$\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ приведены в табл. 2 в сопоставлении с ранее полученными величинами активностей компонентов в образцах четырехкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ [40].

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, активности оксидов лантаноидов в образцах **5–8** систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$, рассчитанные полуэмпирическими методами, были меньше экспериментальных данных в среднем в 24 раза в случае метода Колера, в 23 раза в случае метода Редлиха—Кистера и в 7 раз в случае метода Вильсона. Активности La_2O_3 , рассчитанные на основе ОРТАР в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$, были в среднем в 2 раза выше экспериментальных величин, а активности Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ — в 2 раза ниже данных, найденных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Таким образом, подход ОРТАР может быть рекомендован для оценки значений термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Одной из причин несоответствия экспериментальных данных и рассчитанных значений термодинамических свойств могут быть значительные взаимодействия в рассматриваемых системах, которые не учитываются при расчете полуэмпирическими методами и приводят к отклонению экспериментально полученных значений термодинамических свойств от величин, рассчитанных при аддитивном учете вкладов бинарных систем.

Другая ситуация наблюдалась при рассмотрении активностей оксидов лантаноидов в образцах **1–4** систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$. Активности La_2O_3 , рассчитанные полуэмпирическими методами в образцах **1–4** при температуре 2330 К, были как больше, так и меньше экспериментальных данных. В среднем значения активностей La_2O_3 , рассчитанные методами Колера, Редлиха—Кистера и Вильсона, отличались от экспериментальных величин в 1.6, 1.7 и 1.2 раза соответственно. Соответствующие значения, рассчитанные на основе ОРТАР в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$, были в среднем в 3 раза выше экспериментальных величин, а в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ — в 23 раза выше экспериментальных данных. Таким образом, в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ полуэмпирический метод Вильсона приводит к наилучшему соответствию с экспериментальными данными об активностях La_2O_3 не только среди других использованных полуэмпирических методов, как в случае систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$.

Таблица 2. Активности оксидов лантаноидов ($a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$) в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ при температуре 2330 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (I) и рассчитанные полуэмпирическими методами Колера (II), Редлиха—Кистера (III) и Вильсона (IV), а также на основе подхода ОРТАР (V) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, при сопоставлении с ранее полученными величинами в образцах четырехкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ при температуре 2373 К [40]

Образец	Содержание оксидов, мол. %					$a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$				
	La_2O_3	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	I	II	III	IV	V
1	9.1	20.2	43.6	—	27.1	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	2.2×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.3×10^{-2}	3.5×10^{-2}
2	18.1	10.2	44.1	—	27.6	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	3.6×10^{-2}	3.2×10^{-2}	2.6×10^{-2}	6.0×10^{-2}
3	8.3	18.6	—	46.8	26.3	$(9.5 \pm 1.9) \times 10^{-4}$	1.1×10^{-3}	5.7×10^{-4}	8.9×10^{-4}	3.0×10^{-2}
4	17.0	9.4	—	47.5	26.1	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	1.1×10^{-3}	8.6×10^{-4}	2.0×10^{-3}	2.5×10^{-2}
5*	12.0	—	20.0	43.3	24.8	$(9 \pm 2) \times 10^{-3}$	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.0×10^{-2}
6*	20.4	—	9.3	42.9	27.4	$(5.2 \pm 1.6) \times 10^{-2}$	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5.1×10^{-2}
—						$a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$				
1	9.1	20.2	43.6	—	27.1	$(6.7 \pm 1.8) \times 10^{-2}$	5.1×10^{-3}	5.5×10^{-3}	1.2×10^{-2}	5.8×10^{-2}
2	18.1	10.2	44.1	—	27.6	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	1.5×10^{-3}	1.6×10^{-3}	3.2×10^{-3}	3.2×10^{-2}
3	8.3	18.6	—	46.8	26.3	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	4.2×10^{-3}	4.9×10^{-3}	7.1×10^{-3}	1.9×10^{-2}
4	17.0	9.4	—	47.5	26.1	$(2.7 \pm 1.4) \times 10^{-3}$	2.9×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.7×10^{-3}	1.4×10^{-2}
7*	—	12.8	19.7	42.9	24.6	$(4.1 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2.1×10^{-2}
8*	—	19.1	9.5	43.6	27.8	$(7 \pm 2) \times 10^{-2}$	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}

* Результаты работы [40] при температуре 2373 К.

$\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2$ [40], но и по сравнению с подходом ОРТАР.

Большее соответствие с экспериментальными данными активностей La_2O_3 , рассчитанных с привлечением полуэмпирических методов, по сравнению с результатами моделирования на основе подхода ОРТАР отмечено впервые. Ранее, как в случае систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ [40], при сопоставлении с экспериментальными величинами наблюдалось преимущество подхода ОРТАР для оценки значений термодинамических свойств в многокомпонентных оксидных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах.

По-видимому, это связано с тем, что термодинамические свойства в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ в основном определяются парными взаимодействиями компонентов с незначительным влиянием содержания других компонентов на параметры парного взаимодействия, что позволяет рассчитывать термодинамические характеристики указанных систем по аддитивности соответствующих величин в бинарных системах. С учетом вышесказанного, можно заключить, что подход ОРТАР целесообразно использовать для расчета термодина-

мических свойств в системах, в которых сильные взаимодействия компонентов увеличивают значения термодинамических свойств по сравнению с величинами, определяемыми только через независимые парные взаимодействия компонентов, т.е. суммой вкладов бинарных систем. Полуэмпирические методы, наоборот, могут успешно применяться для оценки термодинамических свойств в многокомпонентных системах, термодинамические характеристики которых складываются аддитивно из независимых вкладов бинарных систем.

Активности Sm_2O_3 , рассчитанные в образцах **1—4** по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха—Кистера, Вильсона и на основе подхода ОРТАР, отличаются от экспериментальных данных в среднем в 6 раз, 6 раз, 3 раза и 2.6 раза соответственно. Следовательно, для расчета активностей Sm_2O_3 в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ целесообразно использовать подход ОРТАР и полуэмпирический метод Вильсона, причем метод Вильсона является менее трудоемким и приводит к большему соответствию с экспериментальными

данными в случае расчета активностей La_2O_3 в рассматриваемых четырехкомпонентных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены имеющиеся экспериментальные данные о процессах испарения и термодинамических свойствах многокомпонентной керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах, найденные с участием авторов настоящего исследования. Проведено исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2323 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Впервые идентифицирован состав пара над изученными образцами керамики, определены парциальные давления молекулярных форм пара и активности La_2O_3 в рассматриваемой системе в концентрационном интервале 2–57 мол. % La_2O_3 . Аппроксимация величин активностей La_2O_3 полиномами Редлиха–Кистера и Вильсона позволила определить концентрационные зависимости активностей Sm_2O_3 и избыточной энергии Гиббса при указанной температуре. Использование полинома Вильсона дало возможность впервые оценить энтальпию образования из оксидов и избыточную энтропию в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$.

С привлечением полученной информации о концентрационной зависимости термодинамических свойств в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ рассчитаны значения активностей оксидов лантаноидов при температуре 2330 К в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ полуэмпирическими методами Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона, а также на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (подхода ОРТАР) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. При сопоставлении с данными, полученными ранее при изучении систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ [40], выявлено, что оптимальным подходом для оценки активностей оксидов лантаноидов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах является метод Вильсона, а в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ — подход ОРТАР.

Следует подчеркнуть, что полученные в настоящей работе экспериментальные данные представляют существенный интерес как для дальнейшей оптимизации высокотемпературного описания системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$, так и для моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих изученную бинарную систему. Ре-

зультаты тестирования применимости полуэмпирических методов и подхода ОРТАР для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по соответствующим данным в бинарных системах могут быть рекомендованы для рассмотрения в международных базах термодинамических данных и моделей, применяемых при оптимизации высокотемпературных равновесий в оксидных системах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны Криогенному отделу Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота, необходимого для работы масс-спектрометра MS-1301.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90175.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Li H.P., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. № 20. P. 5397. <https://doi.org/10.1007/BF00541601>
2. Clarke D.R., Phillpot S.R. // Mater. Today. 2005. V. 8. № 6. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
3. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 12. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
4. Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al. // MRS Bull. 2012. V. 37. № 10. P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
5. Darolia R. // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. № 6. P. 315. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000019>
6. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. М.: Наука, 2006. 632 с.
7. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. // Авиац. материалы и технологии. 2017. Т. 49. С. 72. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103>
8. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
9. Чубаров Д.А., Мамвеев П.В. // Авиац. материалы и технологии. 2013. Т. 29. № 4. С. 43. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20421193>
10. Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 4. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>

11. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=19468800>
12. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational thermodynamics: The Calphad method. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 313 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
13. Schneider S.J., Roth R.S. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem. 1960. V. 64A. № 4. P. 317. <https://doi.org/10.6028/JRES.064A.031>
14. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1–2. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
15. Корнієнко О.А. // Укр. хім. журн. 2018. Т. 84. № 3. С. 28.
16. Zinkevich M. // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 4. P. 597. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002>
17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=19470483>
18. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Отв. ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 2. 560 с.
19. Shugurov S.M., Kurapova O.Y., Lopatin S.I. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. № 23. P. 2021. <https://doi.org/10.1002/rcm.7997>
20. Ackermann R.J., Rauh E.G. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 4. P. 445. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80027-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80027-7)
21. Walsh P.N., Goldstein H.W., White D. // J. Am. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 5. P. 229. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1960.TB14589.X>
22. Goldstein H.W., Walsh P.N., White D. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 8. P. 1400. <https://doi.org/10.1021/J100826A029>
23. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2348. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.319>
24. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 5. P. 874. [Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шугуров С.М. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 787. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050194>] <https://doi.org/10.1134/S1070363220050199>
25. Hilpert K. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1991. V. 5. № 4. P. 175. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
26. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
27. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 38. [Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 50. <https://doi.org/10.31857/S0132665121010078>] <https://doi.org/10.1134/S1087659621010077>
28. Lopatin S.I. // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 117. [Лопатин С.И. // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 2. С. 163. <https://doi.org/10.31857/S0132665122020056>] <https://doi.org/10.1134/S1087659622020055>
29. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1976. 151 с.
30. Paule R.C., Mandel J. // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371. <https://doi.org/10.1351/pac197231030371>
31. Zeifert P.L. // High Temperature Technology. N.Y.: John Wiley, 1956. P. 485.
32. Сидоров Л.Н., Акишин П.А. // Докл. АН СССР. 1963. № 151. № 1. С. 136.
33. Sidorov L.N., Shol'ts V.B. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1972. V. 8. № 5. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(72\)80014-7](https://doi.org/10.1016/0020-7381(72)80014-7)
34. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
35. Wilson G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
36. Orye R. V., Prausnitz J.M. // Ind. Eng. Chem. 1965. V. 57. № 5. P. 18. <https://doi.org/10.1021/ie50665a005>
37. Hardy H.K. // Acta Metall. 1953. V. 1. № 2. P. 202. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90059-5)
38. Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1021/ja01376a009>
39. Kohler F. // Monatsh. Chem. 1960. V. 91. № 4. P. 738. <https://doi.org/10.1007/BF00899814>
40. Vorozhtcov V.A., Kirillova S.A., Shilov A.L. et al. // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. P. 102952. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102952>
41. Darken L.S. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 7. P. 2909. <https://doi.org/10.1021/ja01163a030>
42. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526. <https://doi.org/10.1063/1.1700209>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.633:546.723:547.442:544.332

КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ(III) И ЖЕЛЕЗА(III) С 3-МЕТИЛ-2,4-ПЕНТАНДИОНОМ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. М. Макаренко^а, Н. В. Куратьева^а, Д. П. Пищур^а, К. В. Жерикова^{а, *}

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

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

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Синтезированы комплексы $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ и $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ (Meacac = 3-метил-2,4-пентандионат-анион), методом рентгеноструктурного анализа впервые определены их кристаллические структуры. Изучена летучесть и термическая стабильность полученных соединений. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура, энтальпия и энтропия плавления комплексов. Методом потока получена температурная зависимость давления насыщенного пара $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ в диапазоне 414–472 К, из которой рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации при средней температуре ($\Delta_{\text{субл}} H_{443}^{\circ} = 132.8 \pm 1.8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{субл}} S_{443}^{\circ} = 226.1 \pm 4.6$ Дж/(К моль)) и при 298.15 К ($\Delta_{\text{субл}} H_{298.15}^{\circ} = 143.9 \pm 2.6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{субл}} S_{298.15}^{\circ} = 256.5 \pm 6.4$ Дж/(К моль)). Изученные вещества могут быть использованы в качестве предшественников в процессе химического газозофазного осаждения, а набор полученных термодинамических данных — для подбора оптимальных условий осаждения.

Ключевые слова: β -дикетонат, рентгеноструктурный анализ, давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия сублимации и плавления

DOI: 10.31857/S0044457X22601444, EDN: LPGSNT

ВВЕДЕНИЕ

Процесс химического газозофазного осаждения активно применяется в науке и индустрии с целью получения высококачественных пленочных материалов разнообразного назначения. Процесс имеет множество видов, которые различаются типом химических реакций и условиями протекания. Однако принцип осаждения един и основан на доставке соединения, содержащего необходимые элементы (предшественника), в виде паров к покрываемому объекту (подложке), где происходит его превращение в целевой материал путем разложения, окисления или других химических реакций. Вариант, в котором в качестве предшественника выступают соединения металлов с органическими лигандами, получил название MOCVD (химическое осаждение из газовой фазы соединений металлов с органическими лигандами). В классической разновидности MOCVD необходимую концентрацию паров металлосодержащего предшественника, подаваемых в зону реак-

ции, определяет режим испарителя в реакторе, параметры которого устанавливают исходя из совокупности термических свойств соединения — летучести и поведения в конденсированной фазе. Количественным выражением летучести комплексов, позволяющим осуществлять контроль прецизионно, является давление их насыщенных паров и термодинамические характеристики процессов парообразования, а при исследовании конденсированной фазы особое внимание уделяется прежде всего термической устойчивости и фазовым переходам.

Среди предшественников, используемых в процессах MOCVD, β -дикетонатные комплексы металлов прочно занимают лидирующие позиции не столько из-за относительной простоты их синтеза и стабильности на воздухе, сколько из-за структуры иона лиганда ($[\text{R}^1\text{C}(\text{O})(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{CR}^2]^-$), в котором существует несколько позиций, позволяющих путем множественного варьирования заместителей (R^1 , R^2 , R') получать соединения с не-

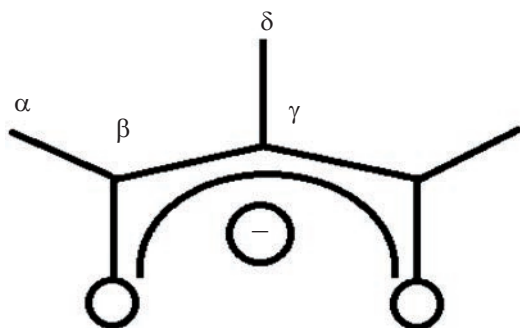


Рис. 1. Нумерация атомов углерода в 3-метил-2,4-пентандионат-анионе.

обходимыми термическими свойствами. Моноядерным соединениям с простейшим β -дикетоном — ацетилацетоном (Насас, $R^1=R^2=CH_3$, $R'=H$) и β -дикетонами с различными концевыми заместителями R^1 и R^2 (CH_3 -, CF_3 -, C_4H_9 -, C_6H_5 -группы и др.), а также влиянию этого типа варьирования на летучесть и упаковку комплексов посвящено множество работ, например [1–6]. Работ по изучению эффекта введения алкильных групп в γ -положение лиганда (R') на структурные и термические свойства таких комплексов, а также на их термодинамические параметры очень мало [7–13]. Тем не менее наличие, например, метильной группы при γ -углероде приводит к значительному увеличению значения энтальпии сублимации [7, 13].

Настоящая работа посвящена синтезу, кристаллохимическому анализу и исследованию термических свойств комплексов скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом (Н(Меасас), рис. 1), включая изучение термической устойчивости, измерение давления насыщенных паров и определение термодинамических характеристик процессов сублимации и плавления.

Выбор скандия и железа в качестве центральных атомов обусловлен необходимостью продолжения наших исследований, посвященных влиянию концевых заместителей β -дикетонатных лигандов в ряду *трис*-комплексов этих металлов [14–16]. С практической точки зрения полученные соединения расширят палитру предшественников МОСВД для получения Sc- и Fe-содержащих пленок, востребованных в различных областях. В частности, хорошо известно, что покрытия, содержащие оксид скандия, широко используются в сфере оптики [17] и являются перспективными материалами для микроэлектроники [18, 19], а железосодержащие материалы проявляют отличные ферромагнитные свойства [20] и могут применяться в качестве катализаторов [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дистиллированную воду, этанол (ОАО “Кемеровская фармацевтическая фабрика”, 95%), изопропанол (х. ч.), гексагидрат хлорида скандия(III) (ООО “Далхим”, 99%), гексагидрат хлорида железа(III) (АО “Лен-Реактив”, 98%), 3-метил-2,4-пентандион (Alfa Aesar, 95%), гидроксид натрия (ООО “Торговая компания АНТ”, 98%) без дополнительной очистки.

Элементный анализ на содержание С и Н проводили с использованием CHNS-анализатора Vario Micro Cube по стандартной методике, погрешности определения содержания элементов не превышали 0.5%. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (1H , 500 МГц), химические сдвиги (δ , ppm) были отнесены к сигналам растворителя ($\delta_H = 7.26$ для $CDCl_3$), стандартное отклонение составило 0.01 ppm.

$Sc(Меасас)_3$ получали аналогично другим β -дикетонатам скандия(III) [14, 15]. Гексагидрат хлорида скандия(III) ($ScCl_3 \cdot 6H_2O$) (1.36 г, 5.2 ммоль) растворяли в 50%-ном водно-этанольном растворе с последующим добавлением 2.4 мл 3-метил-2,4-пентандиона (НМеасас) (0.021 моль). Затем медленно (несколько дней) по каплям добавляли 1 М раствор гидроксида натрия (NaOH) до достижения pH 6. Белый осадок отфильтровывали и промывали холодным изопропанолом (*i*-PrOH). Комплекс очищали тройной сублимацией (483 К, 6.7 Па). Выход 1.40 г (70%). $T_{пл} = 486–488$ К. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.072 (18H, $C_\alpha H_3$), 1.854 (9H, $C_\delta H_3$).

	С	Н
Найдено, %:	56.1;	7.1.
Для $ScC_{18}H_{27}O_6$		
вычислено, %:	56.3;	7.1.

$Fe(Меасас)_3$ получали аналогичным образом из гексагидрата хлорида железа(III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (1.35 г, 5.0 ммоль) и 2.3 мл НМеасас (0.020 моль). Очистку проводили тройной сублимацией при 463 К и 6.7 Па. Выход 0.80 г (40%). $T_{пл} = 474–476$ К. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.088 (18H, $C_\alpha H_3$), 1.808 (9H, $C_\delta H_3$).

	С	Н
Найдено, %:	55.0;	6.8.
Для $FeC_{18}H_{27}O_6$		
вычислено, %:	54.7;	6.9.

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), получены в процес-

Таблица 1. Кристаллографические данные для Sc(Meacac)₃ и Fe(Meacac)₃ при 293(2) К

Параметр	Sc(Meacac) ₃	Fe(Meacac) ₃
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₇ ScO ₆	C ₁₈ H ₂₇ FeO ₆
<i>M</i> , г/моль	384.35	395.24
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>C2/c</i>	Моноклинная, <i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	15.7953(7)	8.2860(2)
<i>b</i> , Å	9.6085(4)	8.2010(2)
<i>c</i> , Å	13.2458(5)	29.4940(6)
β, град	101.865(1)	97.528(1)
<i>V</i> , Å ³	1967.35(14)	1986.95(8)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{выч} , г/см ³	1.298	1.321
μ, мм ⁻¹	0.402	0.787
<i>F</i> (000)	816	836
Размеры кристалла, мм	0.42 × 0.30 × 0.28	0.40 × 0.40 × 0.18
Диапазон сбора данных по θ, град	2.496–26.383	2.662–26.471
Диапазон <i>hkl</i>	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Число рефл. Измер./независ.	8077/2012	14376/4084
<i>R</i> _{int}	0.0303	0.0280
Полнота сбора данных по θ = 25.25°, %	99.8	99.6
Число рефлексов/огр./параметров	2012/0/120	4084/0/235
<i>GOOF</i> по <i>F</i> ²	1.081	1.116
<i>R</i> _{<i>hkl</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0364, <i>wR</i> 2 = 0.1117	<i>R</i> 1 = 0.0390, <i>wR</i> 2 = 0.0939
<i>R</i> _{<i>hkl</i>} (по всем данным)	<i>R</i> 1 = 0.0413, <i>wR</i> 2 = 0.1156	<i>R</i> 1 = 0.0432, <i>wR</i> 2 = 0.0954
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.209/–0.170	0.209/–0.353

се сублимации в вакуумной печи. PCA комплексов выполнен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при комнатной температуре (293 К) для обоих соединений с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [22]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [23], детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные по Sc(Meacac)₃ и Fe(Meacac)₃ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2201649 и 2201650 соответственно; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 3^\circ$ – 40° , шаг 0.03° , накопление 1 с, комнатная температура). Однофазность полученных соединений установлена в результате индицирования порошковых рентгенограмм по аналогии с расчетными дифрактограммами комплексов, изученных методом рентгеноструктурного анализа.

Комплексный термический анализ, включавший одновременно термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА), проводили на приборе TG 209 F1 фирмы Netzsch. Эксперименты выполняли в атмосфере гелия (30 мл/мин) в тиглях из Al₂O₃, скорость нагрева составляла 10 град./мин в диапазоне температур 303–620 К.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структурах $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$ и $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$ при 293(2) К

$\text{Sc}(\text{Меасас})_3$		$\text{Fe}(\text{Меасас})_3$	
Связь d , Å		Связь d , Å	
Sc(1)–O(1)	$2.0664(12) \times 2$	Fe(1)–O(11)	1.9774(17)
Sc(1)–O(2)	$2.0841(13) \times 2$	Fe(1)–O(12)	1.9796(15)
Sc(1)–O(11)	$2.0746(11) \times 2$	Fe(1)–O(21)	1.9966(15)
		Fe(1)–O(22)	1.9825(16)
		Fe(1)–O(31)	1.9802(14)
		Fe(1)–O(32)	1.9879(16)
$d(\text{Sc}–\text{O})_{\text{ср}}$	2.075(7)	$d(\text{Fe}–\text{O})_{\text{ср}}$	1.984(7)
Угол ω , град		Угол ω , град	
O(1)Sc(1)O(2)	$79.69(5) \times 2$	O(11)Fe(1)O(12)	85.28(7)
O(11)Sc(1)O(11)#1	78.81(6)	O(21)Fe(1)O(22)	85.34(7)
#1 $-x, y, -z + 1/2$		O(31)Fe(1)O(32)	84.52(6)
$\theta(\text{OScO})_{\text{ср}}$	79.4(4)	$\theta(\text{OFeO})_{\text{ср}}$	85.1(4)

Термодинамику фазовых превращений в конденсированной фазе исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Измерения образцов проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 9 K min^{-1} , масса образцов 3–7 мг, тигли Al_2O_3 закрытого типа. Сигнал базовой линии, полученной при нагреве двух пустых тиглей, вычитали из экспериментальных результатов. Обработку экспериментальных данных и определение температуры T_{onset} и энтальпии ΔH переходов осуществляли в программном пакете Netzsch Proteus Analysis. Температуру плавления определяли как точку пересечения касательной к началу тепловой аномалии и соответствующей базовой линии. Калибровку датчика теплового потока и градуировку температурной шкалы осуществляли плавлением стандартных веществ (циклогексан, адамантан, Hg, бензойная кислота, KNO_3 , In, Sn, Zn). Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (индий, олово, цинк), составила $<1\%$ (свидетельство о проверке № С-С/02-02-2022/129404261).

Давление насыщенных паров над твердым $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$ измеряли методом потока в атмосфере инертного газа-носителя (аргона). Подробное описание экспериментальной установки и методики эксперимента можно найти в [24]. Давление паров p_i было рассчитано с использованием уравнения:

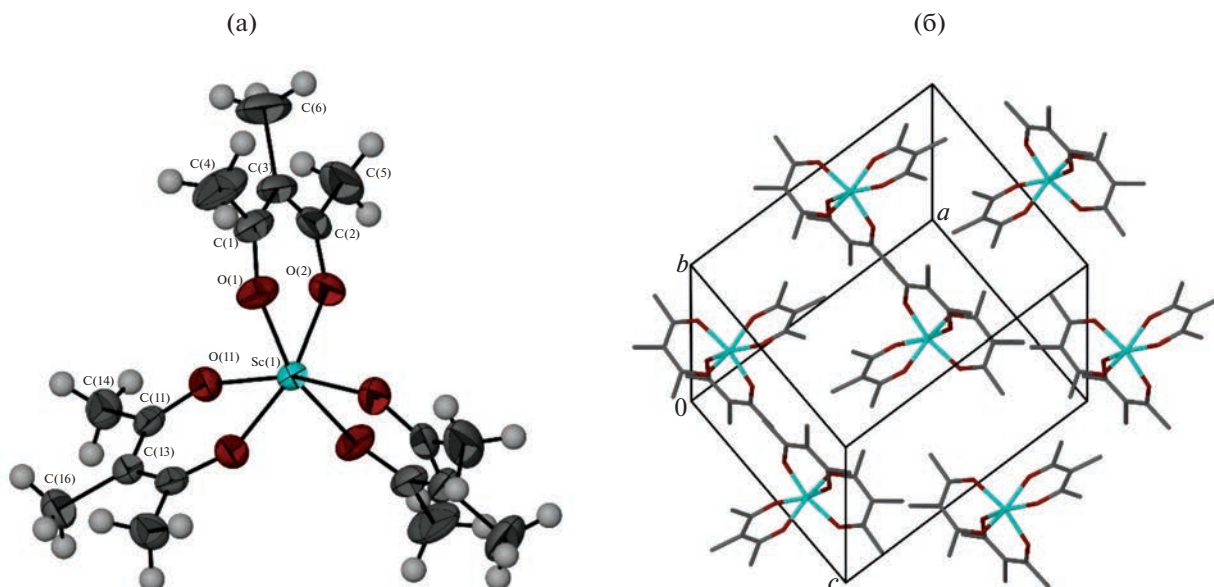
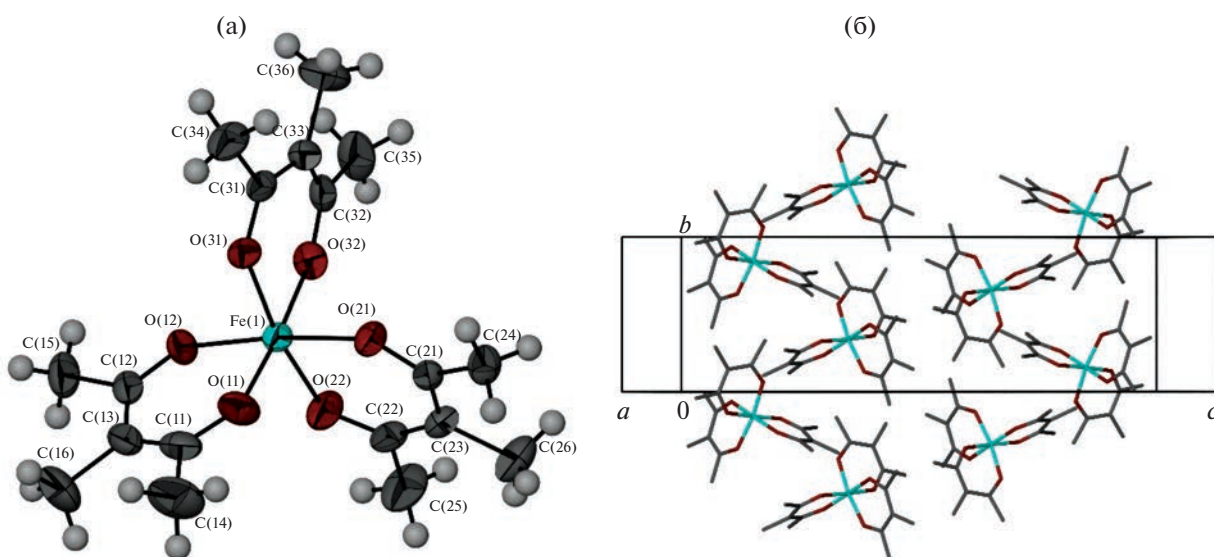
$$p_i = m_i RT_a / VM_i; \quad V = (n_{\text{Ar}} + n_i) RT_a / P_a, \quad (1)$$

где m_i и M_i — масса и молярная масса исследуемого вещества соответственно, R — универсальная

газовая постоянная, V — объем протекающего газа при температуре окружающей среды T_a и атмосферном давлении P_a , в котором содержится n_{Ar} и n_i молей газа-носителя и исследуемого соединения соответственно. Погрешность в измерении давления пара составила $<4\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описание структур комплексов. Впервые выполнено монокристалльное рентгеноструктурное исследование $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$ и $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$. Оба вещества имеют структуру с изолированными молекулярными комплексными частицами (рис. 2 и 3). Первая координационная сфера катиона металла состоит из шести атомов кислорода трех бидентатных β -дикетонатных лигандов. Параметры координационного окружения металлов в комплексах приведены в табл. 2. Нумерация атомов углерода представлена на рис. 1. При температуре 293(2) К средние длины связей C–O, $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$, $\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma$ и $\text{C}_\gamma\text{--C}_\delta$ фрагмента Меасас в $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$ и $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$ близки и составили 1.272(1) и 1.270(4), 1.510(4) и 1.505(7), 1.400(7) и 1.391(7), 1.526(9) и 1.527(2) Å соответственно. Однако замена центрального атома скандия на железо приводит к укорочению координационных связей M–O с 2.075(7) до 1.984(7) Å и увеличению валентных углов с $79.4(4)^\circ$ до $85.1(4)^\circ$. Металлоциклы обоих комплексов неплоские, углы перегиба вдоль линии O...O составляют 0.8° , 9.1° , 9.1° для $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$ и 5.2° , 1.9° , 16.3° для $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$. Оказалось, что длины связей в обоих комплексах близки к соответствующим длинам связей в ацетилацетонатах скандия(III) и железа(III): 1.25(1) и 1.262(4) (C–O), 1.51(1) и 1.504(5) ($\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$),

Рис. 2. Молекула (а) и устройство слоя в упаковке $\text{Sc}(\text{Measac})_3$ (б).Рис. 3. Молекула (а) и устройство слоя в упаковке $\text{Fe}(\text{Measac})_3$ (б).

1.381(8) и 1.382(5) ($\text{C}_\beta\text{—C}_\gamma$) [25, 26]. Таким образом, введение метильной группы в γ -положение практически не влияет на длины связей комплексов. При этом валентные углы у обоих веществ несколько меньше, чем у ацетилацетонатов скандия(III) и железа(III) ($81.0(2)^\circ$ и $87.43(9)^\circ$). Упаковки для обоих соединений молекулярные. В упаковке можно выделить искаженные гексагональные слои в семействах плоскостей ($-1\ 1\ 1$) для $\text{Sc}(\text{Measac})_3$ и ($1\ 0\ 1$) для $\text{Fe}(\text{Measac})_3$, устройство слоев показано на рис. 2б и 3б. Кратчайшие

расстояния металл–металл внутри слоя равны 7.708 Å для $\text{Sc}(\text{Measac})_3$ и 8.201 Å для $\text{Fe}(\text{Measac})_3$.

В спектрах ^1H ЯМР обоих комплексов наблюдаются два характерных сигнала, относящихся к группам $\text{C}_\alpha\text{H}_3$ и $\text{C}_\delta\text{H}_3$, с соотношением площадей пиков 2 : 1, для $\text{Fe}(\text{Measac})_3$ наблюдается уширение пиков вследствие его парамагнетизма. Одинаковое положение пиков свидетельствует о том, что центральный атом практически не влияет на строение молекул.

Термическое исследование. Согласно данным РФА, образцы соединений являются однофазны-

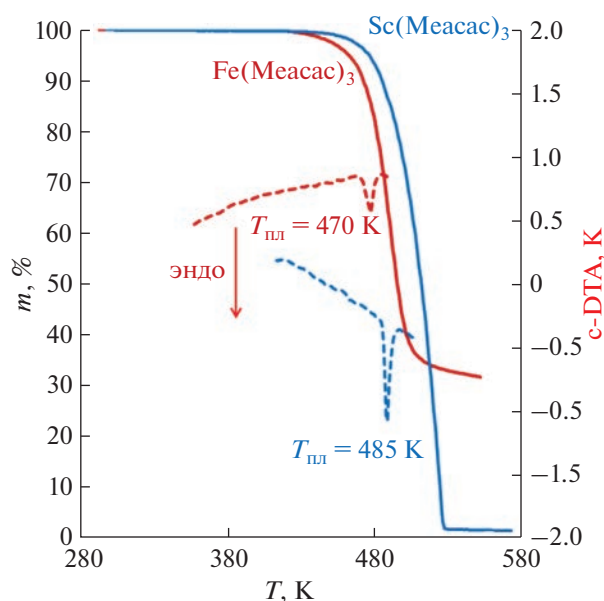


Рис. 4. Кривые ТГ и ДТА для $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ и $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$.

ми, это позволило изучить их термические свойства — стабильность и летучесть.

Термическое поведение комплексов в конденсированной фазе исследовали методами ТГ/ДТА и ДСК. По данным ТГ (рис. 4), оба соединения обладают сравнимой летучестью: в условиях термогравиметрического эксперимента парообразование комплексов начинается при 440 К и завершается при 490–500 К, переход в газовую фазу описывается одноступенчатым видом кривой. При этом $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ демонстрирует хорошую термическую стабильность, практически количественно переходя в газовую фазу (масса нелетучего остатка составляет <2%), тогда как $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ разлагается в процессе испарения (потеря массы составляет <83%). На кривых ДТА эндотермические пики, температуры начала которых составляют 485 и 470 К, связаны с процессами плавления $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ и $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ соответственно, что согласуется с данными визуального наблюдения на столике Кюфлера (см. экспериментальную часть) и результатами дифференциальной сканирующей калориметрии (см. ниже).

Согласно калориметрическим исследованиям, соединения не претерпевают эндотермических фазовых переходов в диапазоне температур от комнатной до плавления. Однако, в отличие от ацетилацетонатов обсуждаемых металлов, плавление которых является обратимым фазовым переходом [14–16, 27, 28], плавление исследуемых комплексов с метильной группой в γ -положении лиганда приводит к их разложению, постепенно в случае $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ и значительному в случае $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$. В случае железного комплекса кри-

вая ДСК указывает на начало его разложения до плавления, что согласуется с вышеописанными результатами ТГ-эксперимента. Такая термическая нестабильность затрудняет определение термодинамических характеристик процесса плавления, в связи с чем при работе с $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ были использованы тигли неплотного прилегания, и полученные термодинамические характеристики могут считаться лишь оценочными. Проведено несколько экспериментов с разными навесками комплексов, обработку проводили по данным только первого нагрева. В результате получены следующие значения температуры ($T_{\text{пл}}$) и термодинамических характеристик энтальпии ($\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}$)

и энтропии ($\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ}$) плавления с погрешностями для 95%-ного доверительного интервала: $T_{\text{пл}} =$

$$= 484.0 \pm 0.8 \text{ К}, \Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 43.7 \pm 1.4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 90.3 \pm 2.9 \text{ Дж/(К моль)} \text{ для } \text{Sc}(\text{Meacac})_3;$$

$$T_{\text{пл}} = 470.4 \pm 1.0 \text{ К}, \Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 34.8 \pm 3.8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 74.0 \pm 7.4 \text{ Дж/(К моль)} \text{ для } \text{Fe}(\text{Meacac})_3.$$

Давление насыщенных паров $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ измерено методом потока в интервале температур 414–472 К, всего получено 15 точек (рис. 5). Экспериментальные данные обработаны с помощью уравнения [29, 30]:

$$R \ln(p/p_o) = a + b/T + \Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ} \ln(T/T_o), \quad (2)$$

где a и b — подгоночные параметры, $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}$ — разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и твердой фаз, $p_o = 1 \text{ Па}$, $T_o = 298.15 \text{ К}$. Стандартная молярная энтальпия ($\Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ}$) и энтропия ($\Delta_{\text{субл}}S_T^{\circ}$) сублимации при температурах T могут быть получены из уравнения (1) следующим образом:

$$\Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ} = -b + \Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}T, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{субл}}S_T^{\circ} = \Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ}/T + R \ln\left(\frac{p_i}{10^5 p_o}\right). \quad (4)$$

В отсутствие данных по $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}$ уравнение (2) сворачивается в классическое двухпараметрическое линейное уравнение Клаузиуса–Клапейрона, и значения энтропии и энтальпии сублимации относятся к средней температуре экспериментального интервала: $\Delta_{\text{субл}}H_{443}^{\circ} = 132.8 \pm 1.8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{субл}}S_{443}^{\circ} = 226.1 \pm 4.6 \text{ Дж/(К моль)}$ (погрешности

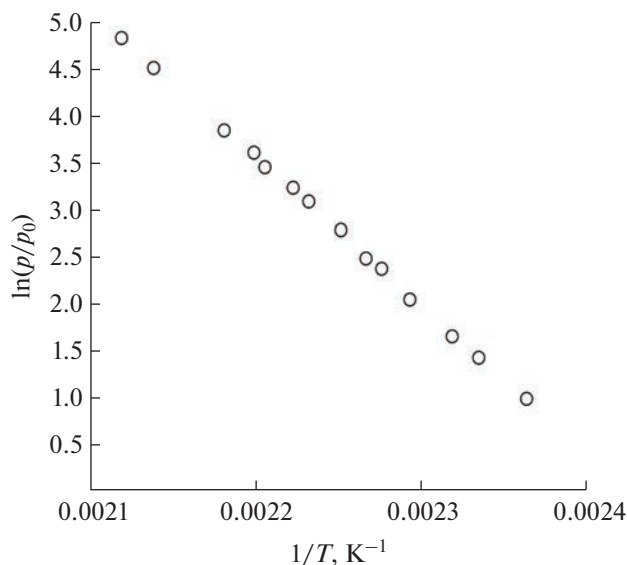


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара от температуры для $\text{Sc}(\text{Measac})_3$ ($p_0 = 1$ Па).

приведены для 95%-ного доверительного интервала). По предложенной нами методике, детально описанной в [16, 31, 32], проведена оценка значения $\Delta_{\text{субл}} C_p^\circ = 76.9$ Дж/(К моль) с использованием необходимых данных из [33]. С помощью полученного значения рассчитаны термодинамические характеристики сублимации при эталонной температуре 298.15 К: $\Delta_{\text{субл}} H_{298.15}^\circ = 143.9 \pm 2.6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{субл}} S_{298.15}^\circ = 256.5 \pm 6.4$ Дж/(К моль) (комбинированные погрешности для 95%-ного доверительного интервала рассчитаны в соответствии с методикой, описанной в [34]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы два комплекса скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом. Впервые определены кристаллические структуры соединений и исследованы их термические свойства. Сравнение с ацетилацетонатами соответствующих металлов позволило проследить влияние введения метильной группы при C_γ на кристаллохимические параметры и термические свойства соединений. Показано, что присутствие метильной группы в γ -положении лиганда практически не оказывает влияния на структурные параметры молекул, лишь несколько уменьшая валентные углы, но приводит к понижению термической стабильности и летучести соединений. Изученные соединения расширяют палитру предшественников для различных вариантов химических газофазных процессов, а набор термодинамических данных, полученных по про-

цессам плавления и сублимации, может быть использован для контроля количества вещества и оптимизации условий осаждения в процессах MOCVD.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, тензиметрические эксперименты, обработка, оценка и анализ данных (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) проведены при поддержке РНФ и правительства Новосибирской области (проект № 22-23-20182). Пробоподготовка, рентгеноструктурные, термогравиметрические и калориметрические эксперименты поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700314-5, 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игуменов И.К., Чуманенко Ю.В., Земсков С.В. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Под ред. Спицына В.И. М.: Наука, 1982. С. 100.
2. Громилов С.А. Байдина И.А. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1076.
3. Moshier R.W., Sievers R.E. Gas Chromatography of Metal Chelates: International series of monographs in analytical chemistry. Pergamon Press: Oxford, 1967.
4. Жаркова Г.И., Стабников П.А., Сысоев С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 328.
5. Варнек В.А., Игуменов И.К., Стабников П.А. и др. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 5. С. 1024.
6. Igumenov I.K., Basova T.V., Belosludov V.R. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science / Ed. Tadashi M. London: InTech, 2011. P. 521.
7. Stabnikov P.A., Alferova N.I., Korolkov I.V. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 10. P. 1615. <https://doi.org/10.1134/S0022476620100145>
8. Robertson I., Truter M.R. // Inorg. Phys. Theor. 1967. P. 309.
9. Шапкин Н.П., Алехина О.Г., Реутов В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 3. С. 505.
10. Abrahams B.F., Hoskins B.F., McFadyen D.W. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1998. V. 54. № 12. P. 1807. <https://doi.org/10.1107/S0108270198008592>
11. Döhning A., Goddard R., Jolly P.W. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1021/ic960441c>
12. Berg M.A.G., Ritchie M.K., Merola J.S. // Polyhedron. 2012. V. 38. № 1. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.02.024>
13. Ribeiro da Silva M.A.V., Ferrao M.L.C.C.H., Silva R.M.G.E. da // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 1293.

14. Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P. et al. // Phys. Procedia. 2013. V. 46. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.068>
15. Zelenina L.N., Zherikova K.V., Chusova T.P. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178639.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178639>
16. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 63. P. 38158.
<https://doi.org/10.1039/d0ra06880b>
17. Kong P., Pu Y., Ma P. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 714. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138357>
18. De Rouffignac P., Yousef A.P., Kim K.H. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. V. 9. № 6. P. 45.
<https://doi.org/10.1149/1.2191131>
19. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 8. P. 1573.
<https://doi.org/10.1134/S0022476617080145>
20. Stognii A.I., Serokurova A.I., Smirnova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1822.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120196>
21. Bumagin N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 5. P. 832.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222050127>
22. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3.
24. Zherikova K.V., Makarenko A.M., Karakovskaya K.I. et al. // Russ. J. Gen. Chem. V. 91. № 10. P. 1990.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221100108>
25. Anderson T.J., Neuman M.A., Melson G.A. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 4. P. 927.
<https://doi.org/10.1021/ic50122a046>
26. Diaz-Acosta I., Baker J., Cordes W. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 1. P. 238.
<https://doi.org/10.1021/jp0028599>
27. Beech G., Lintonbon R.M. // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. P. 97.
28. Sabolović J., Mrak Ž., Koštrun S. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 26. P. 8479.
<https://doi.org/10.1021/ic048900u>
29. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 6. P. 1593.
<https://doi.org/10.1021/je010187p>
30. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // Fluid Phase Equilib. 2001. V. 192. № 1–2. P. 187.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00633-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00633-1)
31. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 472. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.004>
32. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Zherikova K.V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136911.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136911>
33. Melia T.P., Merrifield R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2573.
34. Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. P. 89.
<https://doi.org/doi.org/10.1021/je500784s>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.33+546.6

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ВИСМУТА, ДИСПРОЗИЯ, САМАРИЯ, НИОБИЯ

© 2023 г. Н. И. Мацкевич^а, *, А. Н. Семерикова^а, Н. В. Гельфонд^а, Е. Н. Ткачев^а,
М. Ю. Мацкевич^а, О. И. Ануфриева^а, П. П. Безверхий^а

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

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Показано, что соединения имеют кубическую структуру (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Методом растворной калориметрии определены стандартные энтальпии образования, рассчитаны энтальпии решетки. Энтальпия решетки соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ уменьшается по абсолютной величине при замене эрбия на самарий, что связано с увеличением радиуса редкоземельного элемента от эрбия к самарию. Установлено, что энтальпия решетки $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ больше по абсолютной величине, чем энтальпия решетки $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$.

Ключевые слова: керамические материалы, оксиды редкоземельных металлов, энтальпия образования, энтальпия решетки

DOI: 10.31857/S0044457X2260150X, **EDN:** LPJRFZ

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе оксида висмута, редкоземельных и переходных металлов вызывают интерес благодаря их уникальным функциональным свойствам: высокой ионной проводимости, сегнетоэлектрическим свойствам, электрохимической активности, люминесценции и др. [1–12]. Они широко используются в газовых сенсорах, топливных элементах, кислородных керамических генераторах.

Переход к экологически чистой энергетике требует новых материалов с более низкими температурами эксплуатации и повышенной стабильностью. Для достижения этих параметров проводят замещение δ -формы оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) редкоземельными и переходными металлами.

В работах [1, 11] проведено замещение оксида висмута редкоземельными элементами (РЗЭ) и рением(VII). Получены высокие значения ионной проводимости и механической прочности. Поскольку рений – дорогостоящий металл, вместо него для катионных замен используется ниобий, вольфрам и другие переходные металлы. Очень хорошо зарекомендовали себя материалы на основе оксида висмута, замещенные редкоземельными элементами.

Как показал обзор литературы, термодинамические свойства замещенных оксидов висмута изучены недостаточно. Термодинамика позволяет определить направления изменения стабильности, оптимизировать условия синтеза, деградации материалов и др.

В настоящей работе выполнен синтез и определены стандартные энтальпии образования и энтальпии решетки соединений на основе оксида висмута, оксида ниобия и оксидов РЗЭ состава $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ синтезировали методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей оксидов Bi_2O_3 , Dy_2O_3 , Nb_2O_5 , Sm_2O_3 . Высокочистый оксид висмута марки 5 N (99.999 мас. %) был синтезирован в ИНХ СО РАН. Содержание примесей Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Te, Zn, определенное методом масс-спектрометрии с индукционной плазмой (масс-спектрометр iCAP-Qc), не превышало 10^{-5} мас. %. Оксиды ниобия, самария, диспрозия получены на Новосибирском заводе редких металлов (чистота >99.9 мас. %). Стехиометрические смеси взвешивали, перемешивали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (клас-

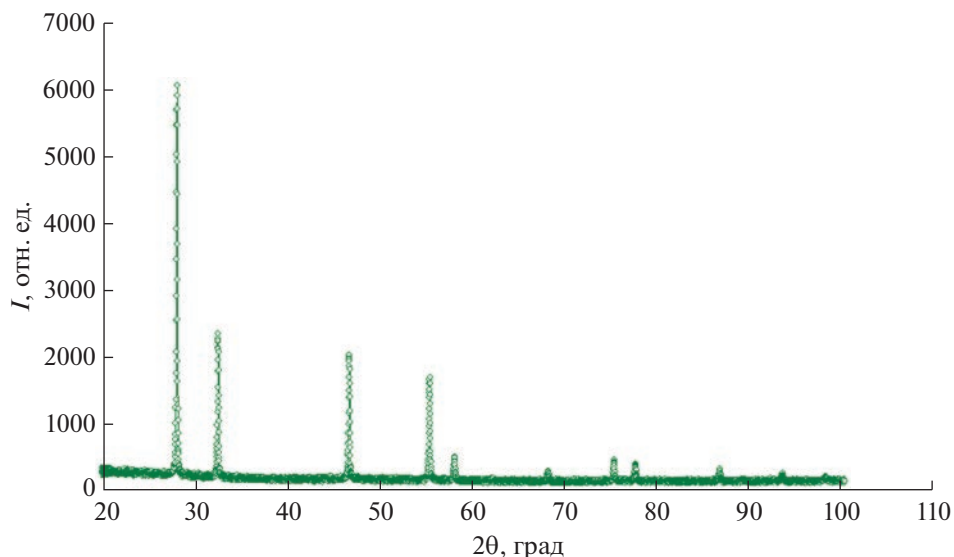


Рис. 1. Типичная дифрактограмма образцов, принадлежащих к пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

сическая линия). Скорость перемешивания составляла от 50 до 250 об/мин, время перемешивания — 72 ч, количество промежуточных перетираний — 10. После перемешивания смесь прессовали (пресс ПГР-400) и отжигали в печи. Наилучшие результаты по синтезу достигнуты при синтезе образцов при температуре 1073 К в течение 50 ч.

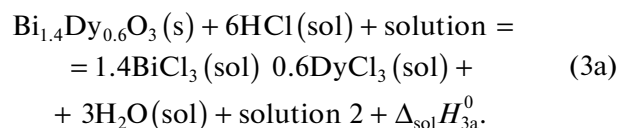
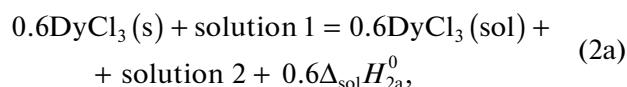
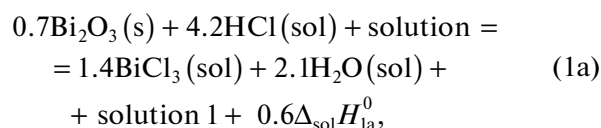
Образцы $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ исследовали с помощью рентгенофазового и химического анализа. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение). Типичная дифрактограмма образцов, принадлежащих к пр. гр. $Fm\bar{3}m$, приведена на рис. 1. Содержание элементов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание кислорода — методом восстановительного плавления.

Для изучения термодинамических свойств $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ использовали метод калориметрии растворения. Метод калориметрии растворения является одним из наиболее востребованных и прецизионных методов для определения стандартных энтальпий образования неорганических веществ [13–15].

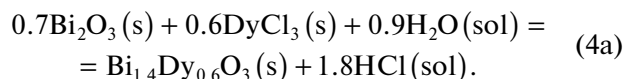
Для определения термохимических характеристик применяли автоматизированный калориметр растворения с изотермической оболочкой. Ознакомить с подробным устройством калориметра можно в работах [16–18]. Для проверки правильности работы калориметра в нем растворяли хлорид калия. Полученная теплота растворения составила 17.41 ± 0.08 кДж/моль, погрешность рассчитывали по стандартной методике. Справочное значение $\Delta_{\text{sol}} H^0(\text{KCl}) = 17.47 \pm 0.07$ кДж/моль [19].

В пределах погрешности значения теплоты растворения для хлорида калия совпадают.

Для определения стандартной энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ была создана такая схема термохимических реакций, при которой энтальпия растворения $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ в 2 М соляной кислоте сравнивалась с энтальпиями растворения Bi_2O_3 и DyCl_3 .



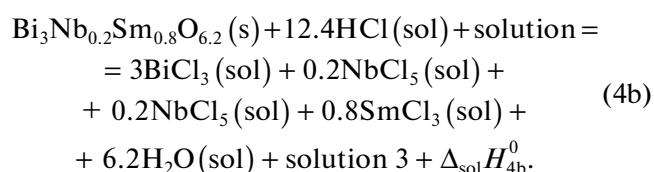
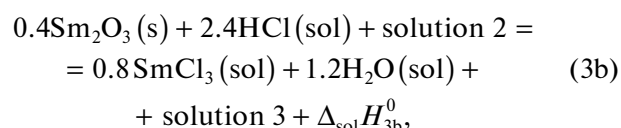
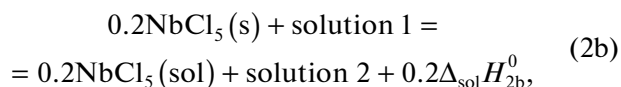
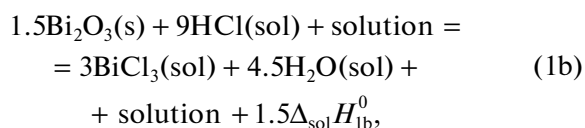
На основании полученных выше энтальпий растворения с помощью закона Гесса можно рассчитать энтальпию реакции:



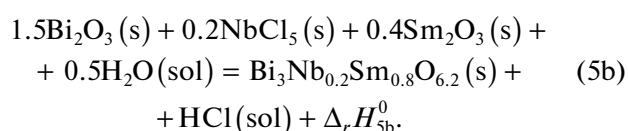
Далее на основе энтальпии реакции (4а) с использованием стандартных энтальпий образования $\text{HCl}(\text{sol})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ и $\text{DyCl}_3(\text{s})$ можно рассчитать стандартную энтальпию образования $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3(\text{s})$.

Для вычисления энтальпии образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ был составлен приведенный ни-

же термохимический цикл. В качестве растворителя использовали 4 М соляную кислоту.



С помощью закона Гесса можно получить:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализов показали, что в пределах погрешности полученные соединения соответствуют формулам $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ и $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$. Чистота полученных соединений >99.5%.

С помощью программы FullProf определена пространственная группа образцов и параметры решетки. Оба образца ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ и $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$) имеют пр. гр. *Fm3m* (флюорит, кубическая). Параметр решетки для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ $a = 0.54894(8)$ нм, для $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ $a = 0.54575(7)$ нм.

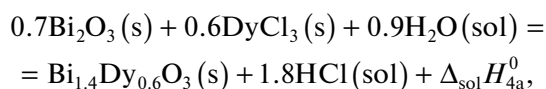
Измеренные нами энтальпии растворения оксида висмута, хлорида диспрозия и соединения $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ в 2 М соляной кислоте составили:

$$\Delta_{\text{sol}}H_{1\text{a}}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -114.4 \pm 1.1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_{2\text{a}}^0(\text{DyCl}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -192.2 \pm 1.2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_{3\text{a}}^0(\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -215.4 \pm 6.7 \text{ кДж/моль}.$$

На основании вышеприведенных энтальпий растворения рассчитана энтальпия реакции (4а):



$$\Delta_{\text{sol}}H_{4\text{a}}^0 = +20.0 \pm 6.8 \text{ кДж/моль}.$$

Необходимые для вычисления стандартные энтальпии образования HCl и H_2O были взяты из статьи [20] и составляли: $\Delta_f H^0(\text{HCl}(\text{sol})) = -162.6 \pm 0.2$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{sol})) = -285.89 \pm 0.04$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ и $\text{DyCl}_3(\text{s})$ были взяты из справочника [21] и составляли: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})) = -577.810 \pm 4.184$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{DyCl}_3(\text{s})) = -995.792 \pm 8.368$ кДж/моль.

На основании вышеприведенных данных рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3(\text{s})$: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3(\text{s})) = -946.6 \pm 10.1$ кДж/моль.

Следует отметить, что стандартные энтальпии образования HCl и H_2O , взятые из статьи [20], отличаются от величин из справочника [21]. Величины стандартных энтальпий образования HCl (2 М) и H_2O из справочника [21] составляют: $\Delta_f H^0(\text{HCl}(\text{sol})) = -164.29 \pm 0.42$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{sol})) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль. На основании этих величин и ранее приведенных данных для стандартных энтальпий образования $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ и $\text{DyCl}_3(\text{s})$ рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3(\text{s})$: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3(\text{s})) = -943.5 \pm 10.1$ кДж/моль. Считаем эту величину наиболее надежной, поскольку данные справочника содержат значения, рассчитанные на основании анализа всех имеющихся литературных данных.

На основании полученной стандартной энтальпии образования с использованием цикла Борна–Габера была рассчитана энтальпия решетки. Для ее нахождения необходимо знать стандартные энтальпии образования ионов Bi^{3+} , Dy^{3+} и O^{2-} . Эти величины были взяты из справочника [21]: $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) = 4994.0$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{Dy}^{3+}) = 4188.6$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}) = 905.8$ кДж/моль. Таким образом, энтальпия решетки, вычисленная с использованием вышеприведенной информации, составила: $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3(\text{s})) = -13166$ кДж/моль.

Ранее в работе [22] была измерена стандартная энтальпия образования и рассчитана энтальпия решетки соединения $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$: $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3) = -12823$ кДж/моль. Видно, что энтальпия решетки соединения $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ больше по абсолютной величине, чем энтальпия решетки $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$. Радиус диспрозия меньше, чем радиус гадолиния: $r(\text{Gd}^{3+}) = 0.0938$ нм; $r(\text{Dy}^{3+}) = 0.0912$ нм [23]. К сожалению, эти соединения имеют разный состав, поэтому проследить влияние замены РЗЭ на энтальпию решетки в настоящий момент не представляется возможным.

Перейдем к определению стандартной энтальпии образования ниобата висмута, замещенного самарием $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. В работе определены энтальпии растворения Bi_2O_3 , NbCl_5 , $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ в 4 М соляной кислоте как следующие величины:

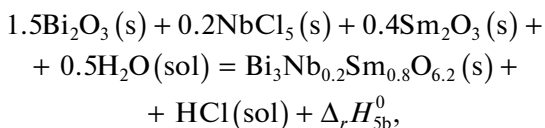
$$\Delta_{\text{sol}} H_{1b}^0 (\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -187.7 \pm 2.5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{\text{sol}} H_{2b}^0 (\text{NbCl}_5, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -210.1 \pm 5.0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{\text{sol}} H_{4b}^0 (\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -474.4 \pm 4.6 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия растворения оксида самария, необходимая для вычисления стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, получена из работы [24]: $\Delta_{\text{sol}} H_{4b}^0 (\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -412.8 \pm \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$.

На основании экспериментальных и литературных данных рассчитана энтальпия реакции (5b):



$$\Delta_r H_{5b}^0 = -14.3 \pm 6.0 \text{ кДж/моль}.$$

Для вычисления стандартной энтальпии образования соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ были взяты стандартные энтальпии образования Bi_2O_3 , NbCl_5 и Sm_2O_3 [21], а также стандартные энтальпии образования H_2O и HCl (4 М) [25]. Они составили: $\Delta_f H^0 (\text{HCl} (\text{sol})) = -162.80 \pm 0.42 \text{ кДж/моль}$ [25]; $\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O} (\text{sol})) = -285.83 \pm 0.04 \text{ кДж/моль}$ [25]; $\Delta_f H^0 (\text{Bi}_2\text{O}_3 (\text{s})) = -577.810 \pm 4.184 \text{ кДж/моль}$ [21]; $\Delta_f H^0 (\text{NbCl}_5 (\text{s})) = -797.47 \pm 2.09 \text{ кДж/моль}$ [21]; $\Delta_f H^0 (\text{Sm}_2\text{O}_3 (\text{s})) = -1823.0 \pm 4.0 \text{ кДж/моль}$ [21]. Следует сказать, что данные из статьи [25] полностью совпадают с данными из справочника [21].

Стандартная энтальпия образования соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, рассчитанная по уравнению (5b), составляет: $\Delta_f H^0 (\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -1749.8 \pm \pm 8.3 \text{ кДж/моль}$.

Далее рассчитаем энтальпию решетки ($\Delta_{\text{lat}} H$) соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Эта характеристика связана со структурой, поскольку вычисление включает энтальпии образования ионов, образующих кристаллическую решетку. Чтобы вычислить энтальпию решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ использовали цикл Борна–Габера.

Для вычисления энтальпии решетки соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ была использована получен-

ная нами стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ и энтальпии образования ионов Bi^{3+} , Nb^{5+} , Sm^{3+} , O^{2-} , взятые из справочника [21]: $\Delta_f H^0 (\text{Bi}^{3+}) = 4994.0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^0 (\text{Nb}^{5+}) = 13752.8 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^0 (\text{Sm}^{3+}) = 4075.2 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^0 (\text{O}^{2-}) = 905.8 \text{ кДж/моль}$. Рассчитанная энтальпия решетки соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ составила: $\Delta_{\text{lat}} H^0 (\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -28360 \text{ кДж/моль}$.

Ранее в работе [26] была измерена стандартная энтальпия образования ниобата висмута, замещенного эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$). На основании полученных экспериментальных данных рассчитана энтальпия решетки этого соединения: $\Delta_{\text{lat}} H^0 (\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -28540 \text{ кДж/моль}$.

Видно, что энтальпия решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ меньше по абсолютной величине, чем энтальпия решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, это связано с увеличением радиуса РЗЭ от эрбия к самарию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены соединения состава $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ и изучены методами рентгенофазового и химического анализа. Показано, что соединения $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ являются индивидуальными фазами (пр. гр. *Fm3m*). Методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования соединений $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. С использованием цикла Борна–Габера рассчитаны энтальпии решеток. Показано, что энтальпия решетки $\text{Bi}_{1.4}\text{Dy}_{0.6}\text{O}_3$ больше по абсолютной величине, чем энтальпия решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ меньше по абсолютной величине, чем энтальпия решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, что связано с увеличением радиуса РЗЭ от эрбия к самарию: $r(\text{Er}^{3+}) = 0.0890 \text{ нм}$; $r(\text{Sm}^{3+}) = 0.0958 \text{ нм}$ [23].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семейкова, Е.Н. Ткачев, М.Ю. Мацкевич, О.И. Ануфриева, П.П. Безверхий благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект 121031700314-5) за использование калориметра и оборудования для синтеза.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Punn R., Feteira A.M., Sinclair D.C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386.
<https://doi.org/10.1021/ja065961d>
2. *Lomanova N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 741.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060146>
3. *Buyanova E.S., Emel'yanova Yu.V., Morozova M.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1297.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100042>
4. *Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 80.
<https://doi.org/10.1021/cr050977s>
5. *Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>
6. *Dmitriev A.V., Vladimirov E.V., Kellerman D.G. et al.* // J. Electron. Mater. 2019. V. 48. P. 4959.
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07227-1>
7. *Elovikov D.P., Tomkovich M.V., Levin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 850.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060067>
8. *Lomakin M.S., Proskurina O.V., Levin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 820.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060134>
9. *Borowska-Centhowska A., Liu X., Krynski M. et al.* // RSC Advances. 2019. V. 9. P. 9640.
<https://doi.org/10.1039/c9ra01233h>
10. *Ivanov S.A., Stash A.I., Bush A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 588.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050096>
11. *Hervoches C.H., Greaves C.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6759.
<https://doi.org/10.1039/c0jm01385d>
12. *Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Ashmarin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080040>
13. *Novikov A.A., Belova E.V., Uspenskaya I.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. P. 4230.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00292>
14. *Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 118. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.11.016>
15. *Shelyug A., Navrotsky A.* // ACS Earth Space Chem. 2021. V. 5. P. 703.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00199>
16. *Matskevich N.I., Shlegel V.N., Sednev A.L. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 143. P. 106059.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106059>
17. *Matskevich N.I., Chuprova M.V., Punn R. et al.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 459. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.015>
18. *Matskevich N., Wolf T.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 467. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.10.013>
19. *Kilday M.V.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1980. V. 85. P. 467.
20. *Morss L.R.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.
<https://doi.org/10.1021/cr60304a007>
21. *Glushko V.P.* Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances). M.: VINITI, 1965–1982. № 1–10.
22. *Matskevich N.I., Semerikova A.N., Samoshkin D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11.
23. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
24. *Hennig C., Oppermann H.* // Z. Naturforsch. B. 1997. V. 52. № 12. P. 1517.
<https://doi.org/10.1515/znbb-1997-1213>
25. *Schmidt M., Oppermann H., Hennig C. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. № 1. P. 125.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(200001\)626:1-%3c125::aid-zaac125%3e3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(200001)626:1-%3c125::aid-zaac125%3e3.0.co;2-s)
26. *Matskevich N.I., Semerikova A.N., Gelfond N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 743.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050162>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

© 2023 г. А. В. Нестеров^{a, b}, А. М. Демченко^b, А. А. Поташников^b,
А. Л. Восков^b, Н. А. Коваленко^{b, *}, И. А. Успенская^b

^aУниверситет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь, факультет наук о материалах,
ул. Гоцзидасюеюань, 1, Даюньсиньчэн, район Лунган, Шэньчжэнь, провинция Гуандун, 518172 Китай

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kovalenko@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 24.09.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 21.10.2022 г.

Статическим методом измерено давление пара в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 15, 25 и 35°C. Методом точки росы исследованы термодинамические свойства растворов в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25 и 50°C. Получен набор параметров модели Питцера–Симонсона–Клегга, адекватно описывающий парожидкостные равновесия в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в диапазоне от 15 до 50°C.

Ключевые слова: активность воды, растворы электролитов, сульфат алюминия, сульфат натрия, термодинамическое моделирование, модель Питцера–Симонсона–Клегга

DOI: 10.31857/S0044457X22601687, **EDN:** LRKRHX

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью теплоаккумулирующих материалов на основе фазовых переходов (ТАМ) является их способность запасать избыточное тепло в виде энергии фазового превращения и высвобождать его при заданной температуре. Такие материалы применяются для стабилизации перепадов температуры в разных сферах, например в городском строительстве [1], при производстве упаковки продуктов питания [2], одежды [3], асфальта [4], литий-ионных аккумуляторов [5] и т.д.

В настоящее время исследователи уделяют большее внимание органическим ТАМ [6–8], таким как *n*-алканы, парафины, жирные кислоты, многоатомные спирты и их смеси. В то же время неорганические ТАМ (например, гидраты неорганических солей) обладают такими ценными качествами, как более высокие значения энтальпии плавления (в пересчете на Дж/м³), негорючесть и низкая стоимость [9]. Существует большое количество гидратов неорганических солей с высокой энтальпией плавления [9], на основе которых потенциально можно создать солевые теплоаккумулирующие композиции с необходимыми температурами плавления для различного применения. Некоторые композиции гидратов солей уже рассматриваются как основа перспективных ТАМ [10–16].

Однако подбор состава, соответствующего заданной температуре фазового перехода, — длительный и трудоемкий процесс из-за нелинейной зависимости свойств системы от состава. Альтернативой эксперименту может стать предсказание инвариантных точек с требуемой температурой фазового перехода на основе термодинамического моделирования многокомпонентной системы, в которой несколько соединений могут рассматриваться в качестве потенциальных теплоаккумулирующих материалов. Построение термодинамической модели логично осуществлять с детального изучения систем меньшей размерности. В рамках данного исследования рассмотрена тройная система $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в которой присутствуют три перспективных в качестве ТАМ соединения: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [9].

Подсистема $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ подробно изучена и представлена в литературе. Много работ посвящено описанию свойств растворов данной системы с помощью различных термодинамических моделей, таких как модель Питцера [17, 18], eNRTL [19] и eUNIQUAC [20]. Но наиболее полный объем данных, включавший в себя осмотические коэффициенты, среднеионные коэффициенты активности, теплоту разбавления и растворимость, ис-

пользован авторами [21] при параметризации модели Питцера–Симонсона–Клегга.

Экспериментальные исследования подсистемы $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ немногочисленны. Данные по осмотическим коэффициентам при 25 и 37°C представлены в работах [22, 23] соответственно. В работе [24] измерено давление пара над концентрированными растворами сульфата алюминия в диапазоне температур от 9 до 43°C (там же приведены результаты аппроксимации данных от 5 до 50°C), но полученные значения заметно отличаются от результатов работы [22]. В справочнике [25] даны сглаженные значения теплоты растворов сульфата алюминия. Также в литературе широко представлены данные по равновесию твердое–жидкость [26–32]. В работе [33] результаты измерений осмотических коэффициентов описаны моделью Питцера, но только при одной температуре 25°C. Свойства растворов этой системы моделировали с помощью расширенной модификации модели UNIQUAC, результаты представлены в докладах коммерческих компаний Aqueous Solutions Aps [34] и OLI Systems Inc. [35]. Однако стоит отметить, что сами параметры моделей в этих публикациях не приведены.

В литературе отсутствуют результаты исследования термодинамических свойств жидкой фазы в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, которые необходимы для построения надежной термодинамической модели этой системы, но есть данные по равновесию твердое–жидкость [31, 36–39]. В работе [40] определены параметры модели Питцера для описания трехкомпонентных растворов, но авторы ограничились рассмотрением только одной температуры – 25°C. Как показано в докладе OLI Systems Inc. [35], расширенная модификация UNIQUAC позволяет описать растворимость солей в этой системе в диапазоне от 0 до 30°C, но параметры модели не опубликованы.

С учетом изложенного выше целесообразно провести дополнительные экспериментальные исследования термодинамических свойств растворов в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с последующим определением численных значений параметров термодинамической модели жидкости; в качестве последней выбрана модель Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе термодинамические свойства растворов исследовали двумя независимыми методами. В системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ значения активности воды в растворе получали методом точки росы на приборе Aqualab 4TE при температурах 25 и 50°C. Согласно паспорту данного прибора, погрешность измерения активности составляет 0.003. В си-

стеме $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ парциальное давление пара воды над раствором дополнительно измеряли статическим методом на оригинальной установке [41, 42] при температурах 15, 25 и 35°C. Ошибка измерения датчика давления, используемого в данной установке, составляет 0.5%.

Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду, концентрированную серную кислоту (СигмаТек, 96%), Na_2SO_4 (Баум-Люкс и ЛабТех, 99.5%) и кристаллогидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Баум-Люкс, 99.5%). За исключением сульфата алюминия, который был очищен с помощью перекристаллизации, реактивы использовали без дополнительной очистки.

Перед приготовлением растворов сульфат натрия отжигали при температуре 150°C в течение 2 ч, чтобы удалить адсорбированную воду; ее отсутствие подтверждали термогравиметрическим методом с использованием термовесов TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия) в интервале температур 30–500°C. Таким же способом предварительно определяли содержание воды в кристаллогидрате $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, проводя измерения в интервале температур 30–900°C.

На первом этапе отдельно готовили концентрированные растворы сульфата алюминия и сульфата натрия. Поскольку сульфат алюминия в водной среде склонен к гидролизу [43], в исследуемые образцы добавляли малое количество серной кислоты для создания pH около 2. Итоговое содержание кислоты в приготовленных растворах было пренебрежимо мало, кислота вносит погрешность в определение состава около 0.027 мол. %. Поэтому в дальнейшем при построении термодинамической модели присутствием в растворах серной кислоты пренебрегали.

Для приготовления исследуемых растворов смешивали полученные на первом этапе концентрированные растворы сульфата алюминия и сульфата натрия, после чего разбавляли их водой до заданной концентрации. При разбавлении pH полученных растворов не превышал 3, что было достаточно для предотвращения гидролиза [43, 44].

Составы растворов рассчитывали исходя из концентраций исходных концентрированных растворов, а также их масс при разбавлении.

Содержание сульфата натрия в исследуемых растворах рассчитывали исходя из масс исходных навесок. Концентрацию сульфата алюминия в исходном концентрированном растворе, из которого готовили растворы для измерения активности воды на приборе Aqualab 4TE, определяли несколькими способами. Содержание сульфат-ионов находили гравиметрически с помощью раствора хлорида бария по методике [45]. Содержание ионов алюминия определяли гравиметрически с помощью 8-оксихинолина [46] и с

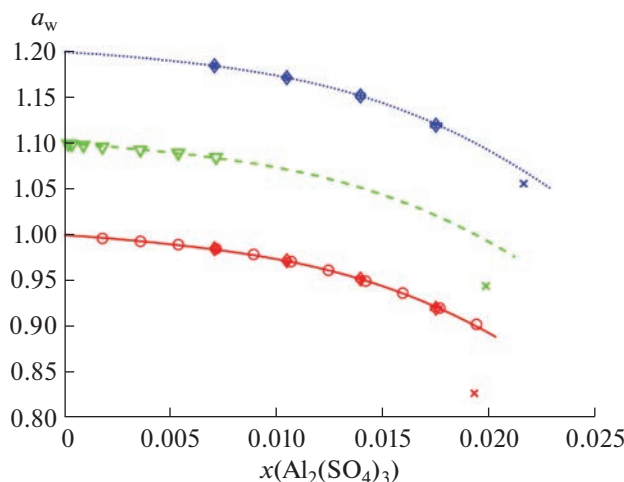


Рис. 1. Активность воды (a_w) в растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при различных температурах. Символы обозначают экспериментальные данные: $\blacklozenge$ — данные, полученные в настоящей работе, при 25 и 50°C; $\bullet$ — [22] при 25°C; $\blacktriangledown$ — [23] при 37°C; $\times$ — [24] при 25, 37.5 и 50°C. Линии соответствуют расчету по модели ПСК: красная сплошная — при 25°C; зеленая штриховая — при 37°C; синяя пунктирная — при 50°C. Для наглядности графики смещены вверх относительно графика при 25°C: на 0.1 для 37°C, на 0.2 для 50°C.

применением обратного титрования раствором сульфата цинка в избытке ЭДТА в присутствии ксиленолового оранжевого [45]. Относительная стандартная неопределенность в содержании сульфата алюминия в итоговых растворах по нашим оценкам составила 1.5%.

Концентрацию сульфата алюминия в исходном концентрированном растворе, из которого готовили растворы для измерения давления пара статическим методом, определяли только обратным титрованием раствором сульфата цинка в избытке ЭДТА в присутствии ксиленолового оранжевого. Относительную стандартную неопределенность в содержании сульфата алюминия в итоговых растворах, приготовленных для измерения давления пара статическим методом, оцениваем в 2%.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Выражение для избыточной энергии Гиббса (G^{ex}) водного раствора в предположении полной диссоциации соли в модели ПСК, так же как выражения для коэффициентов активности компонентов, кажущихся энтальпии и теплоемкости, представлены в работах [47, 48].

Для описания тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ моделью ПСК требуется 18 параметров (ρ , $\alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, $\alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1$, $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1$, $W_{1,\text{Na}_2\text{SO}_4}$, $U_{1,\text{Na}_2\text{SO}_4}$, $V_{1,\text{Na}_2\text{SO}_4}$, $\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, $\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^1$, $B_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, $B_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^1$, $W_{1,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, $U_{1,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, $V_{1,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, $W_{\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4}$, $U_{\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4}$, $Q_{1,\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4}$). В настоящей работе некоторые параметры модели ПСК, как в оригинальной работе [48],

принимались постоянными ($\rho = 13$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{SO}_4} = 13$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{SO}_4}^1 = 2$). Параметры модели ПСК для подсистемы $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ были взяты из работы [21].

Для корректного описания термодинамических свойств при различных температурах требуется учитывать зависимость избыточной энергии от температуры. Для этого, как правило, вводят различные эмпирические температурные зависимости для параметров модели. В данной работе использовали функции вида:

$$P_i = P_{i,0} + P_{i,1}(T - T_r) + P_{i,2}(T^2 - T_r^2), \quad (1)$$

где T — абсолютная температура (K), T_r — референсная температура, равная 298.15 K, P_i — параметр модели ПСК и $P_{i,j}$ ($j = 0, 1, 2$) — оптимизируемые параметры.

Оптимизацию параметров модели осуществляли минимизацией целевой функции методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга—Марквардта, реализованного в программном пакете MATLAB® R2021b.

Выбор целевой функции и методика расчета аналогичны подходам, представленным в работах [49, 50].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений активности воды в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ представлены на рис. 1 и в табл. 1. Полученные данные об активности воды в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25°C расходятся с приведенными в работе [24], но хорошо согласуются с данными [22], что показано на рис. 1. С уче-

Таблица 1. Активности воды в растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25 и 50°C, полученные методом точки росы

$w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, %*	$w(\text{H}_2\text{SO}_4)$, %	$a_w(25^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %**	$a_w(50^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %
11.93	0.035	0.985	0.1	0.990	0.0
16.75	0.048	0.972	0.0	0.978	0.0
21.18	0.061	0.952	0.0	0.962	0.0
25.28	0.073	0.920	–0.1	0.938	–0.1

*Относительные стандартные неопределенности $u_r(w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)) = 0.015$, $u_r(w(\text{H}_2\text{SO}_4)) = 0.01$; абсолютная стандартная неопределенность $u(a_w) = 0.003$, где a_w – экспериментальное значение активности воды.

** $\Delta(a_w)$, % = $\left(1 - a_w/a_w^{\text{calc}}\right) \times 100\%$, где a_w^{calc} – значение активности, рассчитанное по модели ПСК.

Таблица 2. Параметры модели ПСК для раствора системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

P_i^*	$P_{i,0}$	$P_{i,1}$	$P_{i,2}$
$B_{\text{Al}_2\text{SO}_4}^1$	514.80	0.4031	–0.00010629
$U_{1,\text{Al}_2\text{SO}_4}$	81.120	0	0
$V_{1,\text{Al}_2\text{SO}_4}$	–150.36	0	0
$\bar{C}_{p,2}^{\circ **}$	–156.45	5.979	0
$W_{\text{Na},\text{Al}_2\text{SO}_4}$	98.043	0	–0.00051443
$Q_{1,\text{Na},\text{Al}_2\text{SO}_4}$	–63.278	0	0

*См. уравнение (1).

**Стандартная парциальная теплоемкость сульфата алюминия.

том этого данные по давлению пара из работы [24] не учитывались при параметризации модели. Чтобы подтвердить, что модель может описывать не только активности воды, но и термодинамические свойства, в оптимизацию были включены значения кажущейся теплоемкости раствора при 15, 25 и 50°C.

В итоге для оценки параметров модели ПСК в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ использовали данные об активности воды, полученные в настоящей работе при 25 и 50°C, осмотические коэффициенты при 25 [22] и 37°C [23] и данные по теплоемкостям раствора при 15, 25 и 50°C [25].

В табл. 2 приведены значения параметров температурно-зависимого варианта модели ПСК. Можно видеть, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по активности воды (рис. 1) и по теплоемкости раствора (рис. 2). Отклонение между значениями активности воды (a_w), полученными экспериментально и рассчитанными по модели, не превышает ошибку эксперимента (табл. 1).

Результаты измерений активности воды в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ методом точки росы приведены в табл. 3, статическим методом – в табл. 4; на рис. 3 сопоставлены результаты измерений, полученных двумя методами при 25°C.

Использование только бинарных параметров (т.е. полученных при описании бинарных подсистем) приводило к тому, что отклонение между значениями активности воды, полученными экспериментально и рассчитанными по модели, до-

Таблица 3. Значения активности воды в растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, полученные при 25 и 50°C методом точки росы

№	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, %*	$w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, %	$w(\text{H}_2\text{SO}_4)$, %	$a_w(25^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %**	$a_w(50^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %
1.1	1.97	5.31	0.016	0.991	0.0	0.993	0.2
1.2	3.69	9.95	0.030	0.981	0.2	0.983	0.1
1.3	5.17	13.92	0.042	0.959	–0.3	0.967	0.1
1.4	6.50	17.50	0.053	0.931	0.1	0.941	0.3
2.1	4.45	2.12	0.006	0.990	0.3	0.990	0.2
2.2	8.30	3.95	0.012	0.977	0.1	0.978	0.1
2.3	11.76	5.60	0.017	0.959	–0.2	0.963	–0.1
2.4	14.81	7.04	0.021	0.940	–0.1	0.944	–0.2

* Относительные стандартные неопределенности $u_r(w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)) = 0.015$, $u_r(w(\text{H}_2\text{SO}_4)) = 0.01$, $u_r(w(\text{Na}_2\text{SO}_4)) = 0.003$; абсолютная стандартная неопределенность $u(a_w) = 0.003$, где a_w – экспериментальное значение активности воды.

** $\Delta(a_w)$, % = $\left(1 - a_w/a_w^{\text{calc}}\right) \times 100\%$, где a_w^{calc} – значение активности, рассчитанное по модели ПСК.

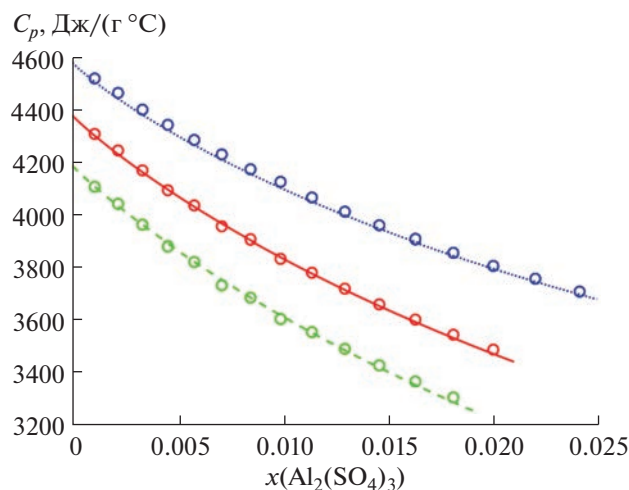


Рис. 2. Удельная теплоемкость водных растворов сульфата алюминия при различных температурах. Символы — данные [25], линии — расчет по модели ПСК: красная сплошная — при 25°C; зеленая штриховая — при 15°C; синяя пунктирная — при 50°C. Для наглядности графики смещены вверх относительно графика при 15°C: на 200 Дж/(г °С) для 25°C, на 400 Дж/(г °С) для 50°C.

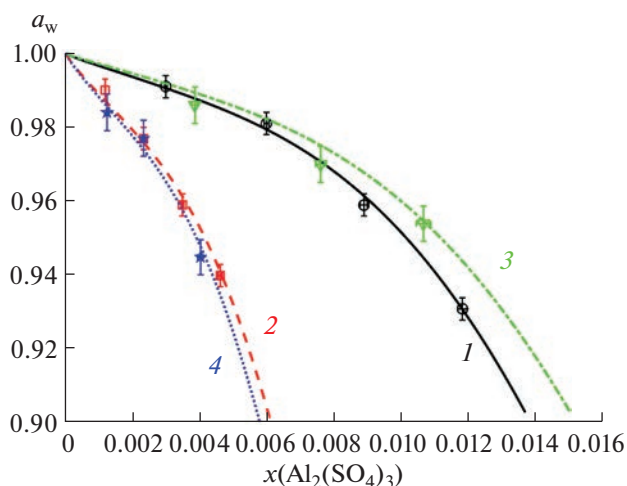


Рис. 3. Активность воды (a_w) в растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25°C. Символы — экспериментальные данные, полученные в данной работе: ∇ и $\star$ — статический метод, $\circ$ и $\square$ — метод точки росы. Линии — расчет по модели ПСК с различным отношением $x(\text{Na}_2\text{SO}_4)/x(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$: зеленая штрихпунктирная (1) — 0.895; синяя пунктирная (2) — 5.06; черная сплошная (3) — 0.612; красная штриховая (4) — 5.50.

стигало 1.6%. Для повышения качества описания понадобилось ввести параметры тройных взаимодействий, значения которых приведены в табл. 2. При оптимизации параметров учитывали значения активности, полученные методом точки росы при 25 и 50°C и статическим методом при 15, 25 и 35°C.

Для большинства составов отклонения между экспериментальными и рассчитанными по модели значениям свойств находятся в пределах ошибок эксперимента. Исключением являются только два состава при 15°C (3.1 и 4.2), измерения которых проводили статическим методом. В этом случае отклонение между экспериментом и расчетом составило 0.6 и 0.9% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе двумя независимыми методами получены экспериментальные данные об активности воды в растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, хорошо согласующиеся между собой. Рассчитаны параметры модели Питцера—Симонсона—Клегга, адекватно описывающие имеющиеся экспериментальные данные о парожидкостных равновесиях и теплоемкости трехкомпонентных растворов. Рекомендуемые параметры могут быть в дальнейшем использованы для расчета фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а также в многокомпонентных систе-

Таблица 4. Значения активности воды в растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, полученные при 15, 25 и 35°C статическим методом давления пара

№	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, %*	$w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, %	$w(\text{H}_2\text{SO}_4)$, %	$a_w(15^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %**	$a_w(25^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %	$a_w(35^\circ\text{C})$	$\Delta(a_w)$, %
3.1	1.68	6.63	0.102	0.982	−0.6	0.986	−0.4	0.986	−0.4
3.2	3.15	12.36	0.113	0.966	−0.5	0.970	−0.5	0.975	−0.2
3.3	4.17	16.39	0.117	0.948	0.2	0.954	−0.1	0.960	0.2
4.1	5.02	2.20	0.093	0.984	−0.1	0.984	−0.2	0.987	0.1
4.2	9.10	3.99	0.094	0.979	0.9	0.977	0.4	0.976	0.1
4.3	14.33	6.24	0.103	0.941	0.4	0.945	−0.3	0.950	−0.2

*Относительные стандартные неопределенности $u_r(w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)) = 0.02$, $u_r(w(\text{H}_2\text{SO}_4)) = 0.01$, $u_r(w(\text{Na}_2\text{SO}_4)) = 0.003$; абсолютная стандартная неопределенность $u(a_w) = 0.005$, где a_w — экспериментальное значение активности воды.

** $\Delta(a_w)$, % = $\left(1 - a_w/a_w^{\text{calc}}\right) \times 100\%$, где a_w^{calc} — значение активности, рассчитанное по модели ПСК.

мах, в которых исследуемая тройная система является подсистемой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70031, а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.В. Нестеров и Н.А. Коваленко разработали методику эксперимента. А.М. Демченко и А.В. Нестеров получили экспериментальные результаты. А.Л. Восков подготовил программную реализацию модели ПСК. А.М. Демченко, А.А. Поташников и А.В. Нестеров провели теоретические расчеты. А.В. Нестеров подготовил первоначальный текст статьи. Н.А. Коваленко и И.А. Успенская подготовили концепцию исследования, осуществляли общее руководство и редактировали текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu L., Dai L., Yin L. *et al.* // *Energy Build.* 2020. V. 226. P. 110398. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110398>
2. Fernandes B.C.N., Paulo B.B., Guimarães M.C. *et al.* // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2022. V. 21. № 3. P. 2309. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12933>
3. Yang K., Venkataraman M., Zhang X. *et al.* // *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. № 2. P. 798. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06641-3>
4. Guo M., Liang M., Jiao Y. *et al.* // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 258. P. 119565. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119565>
5. Liu C., Xu D., Weng J. *et al.* // *Materials.* 2020. V. 13. № 20. P. 4622. <https://doi.org/10.3390/ma13204622>
6. Kenisarin M.M. // *Sol. Energy.* 2014. V. 107. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.05.001>
7. Sharma R.K., Ganesan P., Tyagi V.V. *et al.* // *Energy Convers. Manag.* 2015. V. 95. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.084>
8. Magendran S.S., Khan F.S.A., Mubarak N.M. *et al.* // *Nano-Structures Nano-Objects.* 2019. V. 20. P. 100399. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100399>
9. Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C. *et al.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011. V. 15. № 3. P. 1675. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.018>
10. Kistanova N.S., Mukminova A.R., Koneva I.N. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1736. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110127>
11. Marcus Y., Minevich A., Ben-Dor L. // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 412. № 1–2. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.09.019>
12. Marcus Y. // *J. Solution Chem.* 2005. V. 34. № 3. P. 307. <https://doi.org/10.1007/s10953-005-3051-2>
13. Liu Y., Yang Y. // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 112. P. 606. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.146>
14. Graham M., Coca-Clemente J.A., Shchukina E. *et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. № 26. P. 13683. <https://doi.org/10.1039/C7TA02494K>
15. Pichandi R., Murugavel Kulandaivelu K., Alagar K. *et al.* // *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 2020. P. 1. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1817185>
16. Khan A.R., Khan M., Rehman A.U. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 7. P. 1125. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070129>
17. Marion G.M., Farren R.E. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. № 9. P. 1305. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00102-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00102-7)
18. Toner J.D., Catling D.C. // *J. Chem. Eng. Data* 2017. V. 62. № 10. P. 3151. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00265>
19. Yan Y., Chen C.-C. // *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 306. № 2. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.023>
20. Hingerl F.F., Wagner T., Kulik D.A. *et al.* // *Chem. Geol.* 2014. V. 381. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.007>
21. Li D., Zeng D., Yin X. *et al.* // *Calphad.* 2018. V. 60. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.01.002>
22. Robinson R.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. № 1. P. 84. <https://doi.org/10.1021/ja01280a019>
23. Burge D.E. // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. № 12. P. 2590. <https://doi.org/10.1021/j100806a021>
24. Apelblat A., Korin E. // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. № 12. P. 1919. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(02\)00188-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(02)00188-X)
25. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
26. Taylor D., Bassett H. // *J. Chem. Soc.* 1952. V. 1. P. 4431. <https://doi.org/10.1039/JR9520004431>
27. Smith N.O., Walsh P.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 8. P. 2054. <https://doi.org/10.1021/ja01637a007>
28. Hill A.E., Kaplan N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 3. P. 550. <https://doi.org/10.1021/ja01270a013>
29. Henry J.L., King G.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. № 4. P. 1142. <https://doi.org/10.1021/ja01172a002>
30. Kremann R., Huttinger K. // *Jahrb. K. K. Geol., Reichsan.* 1908. V. 58. P. 637.

31. Skarulis J.A., Horan H.A., Maleeny R. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 5. P. 1450.
<https://doi.org/10.1021/ja01634a096>
32. Horan H.A., Skarulis J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 10. P. 2689.
<https://doi.org/10.1021/ja01265a032>
33. Christov C. // Calphad 2001. V. 25. № 3. P. 445.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00063-3)
34. Thomsen K. Modeling systems containing aluminum in addition to H_2O —(K^+ , Na^+ , H^+ , Ca^{2+})—(F^- , Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), Søborg: Aqueous Solutions Aps, 2009, 23 p.
35. Wang P., Anderko A., Young R.D. et al. A comprehensive model for calculating phase equilibria and thermophysical properties of electrolyte systems. N.J.: OLI Systems Inc., 2008. 15 p.
36. Dobbins J.T., Addleston J.A. // J. Phys. Chem. 1935. V. 39. № 5. P. 637.
<https://doi.org/10.1021/j150365a007>
37. Dobbins J.T., Byrd R.M. // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. № 12. P. 3673.
<https://doi.org/10.1021/j150330a018>
38. Лайнер А.И., Пустильник Г.Л., Пустильник А.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 8. С. 1970.
39. Mousseron M.M., Gravier P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1932. V. 51. P. 1382.
40. Christov C. // Calphad. 2002. V. 26. № 1. P. 85.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00026-3](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00026-3)
41. Kovalenko N.A., Pustovgar E.A., Uspenskaya I.A. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 1. P. 159.
<https://doi.org/10.1021/jc301087w>
42. Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A. et al. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 425. P. 312.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.021>
43. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, 1976. 489 p.
44. Martin R.B. // J. Inorg. Biochem. 1991. V. 44. № 2. P. 141.
[https://doi.org/10.1016/0162-0134\(91\)84026-6](https://doi.org/10.1016/0162-0134(91)84026-6)
45. Фадеева В.И., Шеловцова Т.Н., Иванов В.М. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Высш. шк., 2003. 463 с.
46. Hillebrand W.F., Lundell G.E.F. // Applied inorganic analysis: with special reference to the analysis of metals, minerals, and rocks. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, 1953. 1034 p.
47. Clegg S.L., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3513.
<https://doi.org/10.1021/j100187a061>
48. Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 23. P. 9470.
<https://doi.org/10.1021/j100202a074>
49. Novikov A.A., Dzuban A.V., Kovalenko N.A. et al. // J. Chem. Eng. Data 2021. V. 66. № 5. P. 1839.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00102>
50. Dzuban A.V., Novikov A.A., Nesterov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601419>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31+536.422+661.718.4+539.232

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ
ЛЕТУЧИХ АЛКИЛАМИНБОРАНОВ КАК ПРЕКУРСОРОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК BC_xN_y

© 2023 г. С. В. Сысоев^a, *, В. С. Суляева^a, М. Л. Косинова^a

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

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

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

В результате тензиметрических исследований установлены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические характеристики процессов парообразования алкиламинборанов $R_3N \cdot BH_3$ ($R = Me, Et$). Данные соединения обладают достаточной летучестью и термической устойчивостью для применения в качестве исходных веществ в процессах газозольного осаждения для получения пленок на основе фаз системы $B-C-N$. Триэтиламинборан использовали для синтеза пленок карбонитрида бора при температурах 773 и 873 К. Свойства полученных слоев изучены методами эллипсометрии, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, ИК-, КР- и энергодисперсионной спектроскопии. Определены условия получения сплошных однородных пленок, состоящих из наночастиц размером 20–60 нм, агрегированных в более крупные образования псевдогексагональной формы. Поверхность пленок имеет среднеарифметическую и среднеквадратичную шероховатость, равную 0.8 и 1.0 нм соответственно.

Ключевые слова: давление насыщенного пара, триметиламинборан, триэтиламинборан, химическое осаждение из газовой фазы, пленки карбонитрида бора

DOI: 10.31857/S0044457X22601535, EDN: LPNYDA

ВВЕДЕНИЕ

Соединения системы $B-C-N$ занимают важное место в современном материаловедении [1, 2]. Благодаря уникальным функциональным характеристикам бинарные соединения этой системы (карбид бора B_4C , гексагональный $h-BN$ и кубический $c-BN$ нитриды бора) давно изучаются и уже нашли применение в различных областях науки и техники. В последние десятилетия внимание исследователей привлекает тройное соединение BC_xN_y (карбонитрид бора) [1]. Варьирование химического и фазового состава BC_xN_y приводит к изменению физико-химических (химическая инертность, термическая стабильность и др.), функциональных (механических, электрических, оптических и др.) и эксплуатационных характеристик этого материала.

Для получения тонких пленок и покрытий BC_xN_y активно используется метод химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition). Для синтеза применяют сложные газовые смеси: $BCl_3 + C_2H_2 + NH_3 + H_2$, $BCl_3 + CH_4 + N_2 + H_2$, $BF_3 + CH_4 + N_2 + H_2$, $BBr_3 + C_2H_4 +$

$+ NH_3$, $B_2H_6 + CH_4 + N_2 + H_2$ [3–7]. Существенным недостатком этих процессов является использование токсичных и пирофорных веществ, опасность которых возрастает в условиях высоких рабочих температур (1073–2273 К). Альтернативным методом формирования пленок BC_xN_y стало использование вместо галогенидов бора и диборана летучих боразотных соединений, что явилось значительным вкладом в упрощение технологии их получения [8–12]. Следует отметить, что парциальное давление этих веществ в исходной газовой смеси в процессах CVD можно регулировать, изменяя температуру испарителя. Одними из таких соединений являются алкиламинбораны $R_3N \cdot BH_3$ ($R = Me, Et$), содержащие все необходимые для синтеза пленки BC_xN_y атомы: бор, азот и углерод. Эти соединения негорючи и достаточно устойчивы к воздействию атмосферы, что значительно снижает опасность воспламенения по сравнению с гидридами бора. Следует также отметить, что продукты их разложения химически менее активны, чем в случае $BAlH_3$. При этом, используя различные дополнительные газы (гелий, азот, аммиак или водород),

можно получить слои различного химического и фазового состава. При нормальных условиях $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ является твердым веществом ($T_{\text{пл}} = 366.5 \text{ K}$), $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ — жидкостью ($T_{\text{пл}} = 271 \text{ K}$) [13]. Соединения, используемые как прекурсоры в процессах CVD, должны иметь высокую степень химической чистоты, обладать достаточной летучестью, чтобы обеспечить приемлемую скорость роста пленки при умеренных температурах, быть термически устойчивыми к разложению при испарении, иметь значительную разницу между температурами испарения и разложения, быть стабильными при хранении и (желательно) иметь низкую степень опасности [14]. Учитывая, что процессы CVD являются многопараметрическими, при их разработке исследуют влияние условий осаждения, таких как геометрия реактора, тип и состав прекурсора, температура синтеза, давление и соотношение компонентов исходной газовой смеси (прекурсор и дополнительные газы), способы активации газовой фазы, мощность плазмы в случае плазмостимулированных процессов, на свойства пленок. Знание температурной зависимости пара исходного вещества является важной предпосылкой успешной разработки и оптимизации процессов CVD [15].

Настоящая работа посвящена изучению температурной зависимости давления насыщенного пара над кристаллическим триметиламинбораном $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и жидким триэтиламинбораном $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ (ТЭАБ) с использованием метода потока и статического метода. Показана возможность синтеза однородных пленок BC_xN_y при разложении триэтиламинборана в процессе химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали триметиламинборан и триэтиламинборан фирмы Sigma-Aldrich (Германия) без дополнительной очистки. По данным элементного СН-анализа (анализатор Euro EA 3000, погрешность 0.5%), состав вещества до и после экспериментов по измерению давления пара статическим методом соответствует заявленной брутто-формуле. Получены ИК-спектры исходного вещества и продукта его конденсации при определении давления пара методом потока, которые показали их идентичность.

Тензиметрическое изучение процессов парообразования. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над кристаллическим $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и жидким $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ определена методом потока (переноса) с использованием осушенного инертного газа-носителя гелия (скорость потока $F_{\text{He}} = 0.5\text{--}2.0 \text{ л/ч}$; ошибка в измерении расхода газа-носителя $\pm 2\%$) [16, 17].

Экспериментально было показано, что определяемое давление пара не зависит от скорости потока гелия в этом диапазоне, т.е. процессы протекают в квазиравновесных условиях. Метод потока позволяет определить низкие значения давления пара (до $7.5 \times 10^{-4} \text{ Торр}$) на фоне частичного разложения вещества, однако, являясь косвенным, требует знания состава газовой фазы. Давление насыщенного пара $p_{\text{нас}}$ рассчитывали по формуле:

$$p_{\text{нас}} = \frac{n_1}{N + n_1} p_{\text{общ}}, \quad (1)$$

где $p_{\text{общ}}$ — общее давление в системе, $n_1 = \Delta m / M_{\text{газ}}$ — количество молей вещества, перешедшего в газовую фазу или сконденсированного в холодной зоне, Δm — изменение массы вещества в источнике или приемнике, $M_{\text{газ}}$ — средняя молярная масса газовой фазы, N — число молей газа-носителя гелия. Массу вещества, перешедшего в газовую фазу в источнике и сконденсированного в приемнике при понижении температуры до комнатной, определяли взвешиванием с точностью $\pm 0.0005 \text{ г}$. Общая относительная погрешность метода не превышала $\pm 10\%$ при точности поддержания и измерения температуры $\pm 0.5 \text{ K}$.

Прямое измерение давления насыщенного пара $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ в интервале температур 312–361 K проведено статическим методом с применением стеклянного мембранного нуля-манометра [16]. Аналогичная методика была использована, например в [18], для определения давления пара кремнийорганических соединений. Ошибка измерения давления этим методом не превышала $\pm 1 \text{ Торр}$ при точности поддержания и измерения температуры $\pm 0.5 \text{ K}$. Для соединения проведено три серии экспериментов: начиная от комнатной температуры в режимах нагрева и охлаждения. При частичном разложении вещества в процессе испарения вводили специальную поправку на “балластное” давление. Использование двух разных методов позволяет сделать вывод о составе равновесной газовой фазы и механизме процесса парообразования.

Синтез и исследование пленок BC_xN_y . Синтез слоев осуществляли методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD) и температурах 773 и 873 K. Экспериментальная установка описана в работе [19]. Полупроводниковые пластины Si(100) n -типа (КЭФ-4.5) размером $10 \times 10 \times 0.47 \text{ мм}^3$ после предварительной обработки (обезжиривание, травление, сушка) использовали в качестве подложек. Триэтиламинборан (содержание основного вещества 97%) использовали в качестве прекурсора. Исходное вещество термостатировали при 291 K, при этом парциальное давление паров ТЭАБ в реакторе составляло $3 \times 10^{-2} \text{ Торр}$. Эксперименты по осаждению проводили из смеси

ТЭАБ + N₂, парциальное давление азота при этом было равно 4×10^{-3} Торр. Остаточное давление в реакторе составляло 3×10^{-3} Торр.

Топологию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (сканирующий зондовый микроскоп NanoScope, Bruker, ФРГ). Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе Jeol JSM 6700F (Jeol, Япония), оснащенный детектором для энергодисперсионного анализа (EDX) EX-23000BU (Jeol, Япония). Определение толщины полученных образцов осуществляли исследованием поперечных сечений структур пленка/подложка. ИК-спектры пленок регистрировали в диапазоне от 375 до 4000 см⁻¹ с использованием спектрофотометра Scimitar FTS 2000 (Digilab, США). Спектры комбинационного рассеяния света снимали на КР-спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты тензиметрических экспериментов.

Для определения возможности использования соединения в качестве прекурсора в процессах CVD и выбора оптимальных условий формирования пленок с необходимыми характеристиками требуются данные по давлению насыщенного пара, термической устойчивости и составу паровой фазы. Температурные зависимости давления насыщенного пара при сублимации триметиламинборана Me₃N · BH₃, полученные из данных метода потока и при испарении триэтиламинборана Et₃N · BH₃ (данные статического метода и метода потока), приведены на рис. 1.

Совпадение результатов для Me₃N · BH₃, рассчитанных из данных по количеству сублимированного вещества и количеству осажденного в холодной зоне, указывает на то, что исследуемый комплекс обладает хорошей термической стабильностью в исследованном диапазоне температур. Расчет давления пара, который, согласно уравнению (1), включает в себя значение средней молярной массы газовой фазы, проводили в предположении мономолекулярного состава газовой фазы. На рис. 1 приведены также литературные данные по давлению пара для Me₃N · BH₃ [20], полученные другим косвенным методом — эффузионным методом Кнудсена. В этом случае также предполагалось существование в газе комплекса 1 : 1, а расчет величины давления пара включал значение квадратного корня из средней молярной массы газовой фазы. Хорошее согласие результатов двух разных методов позволяет считать предположение о мономолекулярном составе паровой фазы вполне обоснованным.

Измерено давление насыщенного пара жидкого Et₃N · BH₃ статическим методом с мембранным

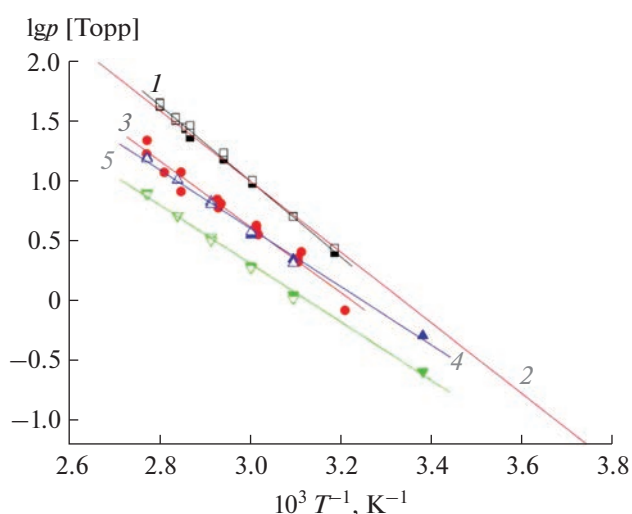


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений Me₃N · BH₃, метод потока (1); Me₃N · BH₃, литературные данные [20], метод Кнудсена (2); Et₃N · BH₃, статический метод (3); Et₃N · BH₃, метод потока, $M_{\text{ср, газ}} = 57.5$ г/моль (4); Et₃N · BH₃, метод потока, $M_{\text{ср, газ}} = 115$ г/моль (5). Сплошные символы — из данных по количеству перешедшего в пар вещества, светлые символы — из данных по количеству сконденсированного вещества.

нуль-манометром (рис. 1), которое показало, что испарение вещества протекает на фоне частичного разложения. Несмотря на введение поправки на “балластное” давление, погрешность несколько превышает возможности данного метода вследствие накопления в замкнутом объеме продуктов разложения. Для уточнения механизма испарения были проведены эксперименты по переносу вещества в потоке гелия с последующей конденсацией при комнатной температуре. Результаты показали, что наблюдается разложение соединения, но в пределах погрешности метода потока. Сравнение данных по прямому измерению давления пара статическим методом (рис. 1, линия 3) и методом потока в расчете на мономолекулярный состав пара по соотношению (1) при $M_{\text{газ}} = 115$ г/моль (линия 5) показало, что результаты первого метода в два раза превосходят результаты второго метода. Из этого следует, что процесс испарения Et₃N · BH₃ в основном протекает с образованием двух газовых молей ($M_{\text{газ}} = 57.5$ г/моль). Результаты расчета давления пара методом потока в этом случае (линия 4) согласуются с данными статического метода (3). С учетом идентичности исходного вещества и конденсата в экспериментах, проведенных с помощью метода потока, при испарении устанавливается обратимое равновесие с образованием промежуточного газообразного продукта BH₃:

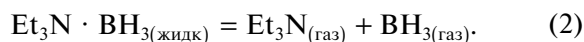


Таблица 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов парообразования алкиламинборанов

Вещество	Процесс	Метод	ΔT , К	n	$\ln(p/p^\circ) = A - B/T$		$\Delta H(T^*)$, кДж/моль	$\Delta S^\circ(T^*)$, Дж/(моль К)
					A	B		
$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$	Сублимация	Потока	314–357	15	17.33	7209	60 ± 2	144 ± 6
$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$ [20]	»	Кнудсена	273–363		16.15	6820	57 ± 1	134 ± 3
$\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$	Испарение	Статический	312–361	16	14.76	6665	55 ± 4	123 ± 11
$\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$	»	Потока	296–361	13	12.03	5753	48 ± 2	100 ± 4
$M_{\text{ср}} = 57.5$ г/моль								
$\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$	»	Потока + + статический	296–361	29	13.32	6171	51 ± 3	111 ± 6
$M_{\text{ср}} = 57.5$ г/моль								

Примечание. n – число экспериментальных точек, T^* – средняя температура исследованного интервала.

Выполнена статистическая обработка экспериментальных данных путем минимизации суммы квадратов стандартизованных отклонений в давлениях [21] в виде линейной зависимости $\ln(p/p^\circ) = -\Delta_{\text{исп}}H(T)/RT + \Delta_{\text{исп}}S^\circ(T)/R$. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов парообразования алкиламинборанов для средней температуры исследованного интервала. Результаты приведены в табл. 1.

Синтез пленок BC_xN_y . Проведено осаждение пленок BC_xN_y при разложении паров ТЭАБ методом LPCVD. Получены слои толщиной 670 и 710 нм, скорость осаждения которых составила 6 и 8 нм/мин для температур синтеза 773 и 873 К соответственно.

Электронно-микроскопические изображения поверхности и поперечного сечения структур $\text{BC}_x\text{N}_y/\text{Si}(100)$, синтезированных при $T_{\text{осажд}} = 773$ и 873 К, представлены на рис. 2а, 2б, 2д, 2е. Поверхность полученных образцов сплошная, однородная, не содержит видимых пор и трещин и образована зернами округлой формы размером до 60 нм. Изменение температуры процесса осаждения не оказывает существенного влияния на морфологию пленок и качество их поверхности (рис. 2а, 2д). Из изображений поперечного сечения образцов также видно, что пленки однородны, не содержат каких-либо дефектов (неровностей, трещин, пор и т.п.) и имеют хорошую границу раздела с подложкой (рис. 2б, 2е). Согласно данным АСМ (рис. 2в, 2г, 2ж, 2з), обнаружена сложная зернистая структура с фрагментацией более крупных зерен (до

500 нм) на субзерна (20–60 нм), где более крупные образования представляют собой упорядоченные структуры псевдогексагональной формы.

Для пленки, синтезированной при 873 К, получены следующие параметры шероховатости поверхности: среднеарифметическая и среднеквадратичная шероховатость составляет 0.8 и 1.0 нм соответственно. Таким образом, частицы, которыми представлена поверхность пленки, являются плоскими.

Исследование элементного состава методом EDX показало наличие атомов следующих элементов: В, С, N и О, причем содержание кислорода в пленках не превышает 1 ат. %. Как видно из табл. 2, основными компонентами являются атомы бора и углерода, в то время как содержание азота не превышает 10 ат. %.

В ИК-спектрах (рис. 3а) полученных пленок присутствует широкая полоса поглощения в области 600–1500 см^{-1} с максимумом при 1220 см^{-1} . Согласно литературным данным, полоса валентных колебаний связи В–N в h-BN наблюдается при 1370–1400 см^{-1} [22], для t-BN ее положение смещается в область низких частот [23], полоса поглощения аморфного нитрида бора a-BN лежит в области 1263–1350 см^{-1} [24]. В ИК-спектре ромбоэдрического карбида бора B_4C наблюдаются две полосы около 1090 и 1560 см^{-1} [25], аморфный карбид бора имеет полосу при 1100 см^{-1} , которая смещается к 1200 см^{-1} для пленок, обогащенных углеродом a- B_{1-x}C_x [26]. Для оксида бора характерны полосы при 1460, 1260 и 720–780 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи В–О [27]. Наблюдаемый нами максимум основной полосы со смещением в область больших частот (по сравнению с ИК-спектром B_4C) и значительной шириной полосы типичен для аморфного или сильно разупорядоченного BC_x , возможно, из-за наличия в пленках некоторого количества азота [28]. Эти данные

Таблица 2. Элементный состав пленок BC_xN_y

$T_{\text{осажд}}$, К	В	С	N	О
	ат. %			
773	53.8	35.5	10.0	0.7
873	50.9	40.0	8.7	0.4

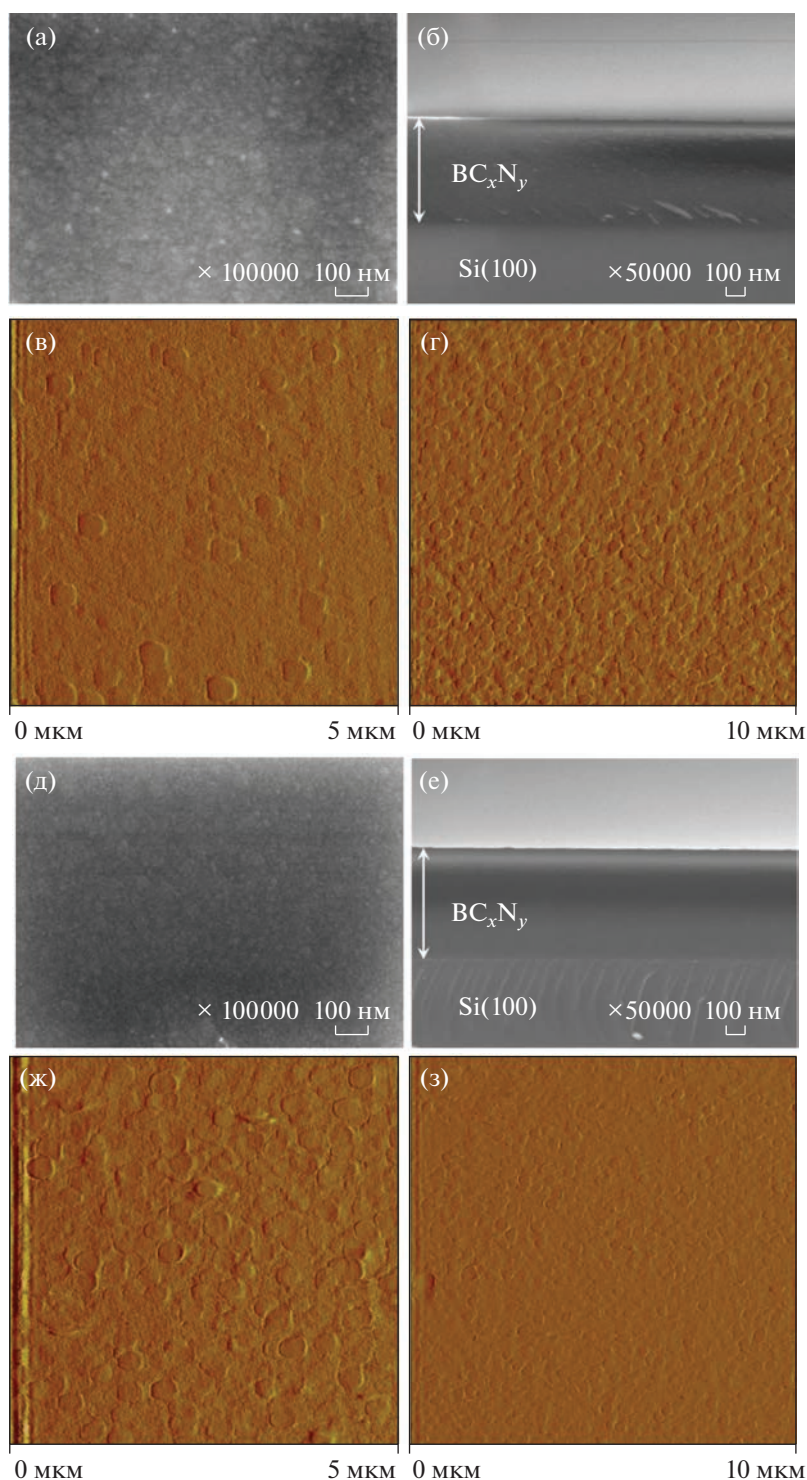


Рис. 2. СЭМ- (а, б, д, е) и АСМ-изображения (в, г, ж, з) поверхности пленок BC_xN_y , осажденных из смеси ТЭАБ + N_2 при температуре 773 (а, б, в, г) и 873 К (д, е, ж, з) с площади сканирования 5×5 (в, г) и $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ (ж, з).

подтверждаются исследованием химического состава пленок, рассмотренным выше, и данными КР-спектроскопии (рис. 3б), которые показывают наличие особенностей (уширенных полос при

980, 1150 см^{-1}), характерных для аморфной или частично разориентированной структуры карбида бора [29]. Также в спектрах КР наблюдается фон люминесценции.

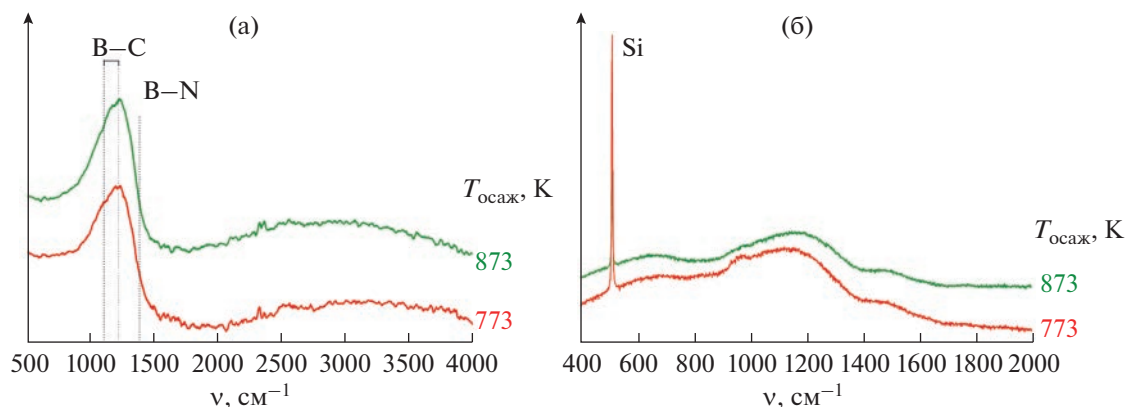


Рис. 3. ИК- (а) и КР-спектры (б) пленок BC_xN_y , осажденных из смеси ТЭАБ + N_2 при температурах 773 и 873 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены свойства триметиламинборана $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и триэтиламинборана $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ с точки зрения их использования в качестве исходных веществ в процессах CVD для получения слоев функциональных материалов на основе фаз в системе В—С—N. В ходе тензиметрических исследований показано, что оба рассматриваемых соединения обладают достаточной летучестью и термической устойчивостью для осуществления синтеза пленок методом CVD. Установлен механизм процессов парообразования изученных соединений. Экспериментально полученные температурные зависимости давления насыщенного пара алкиламинборанов и термодинамические характеристики процессов их парообразования дают возможность контролировать процесс парообразования исходного вещества в источнике CVD-реактора и его перенос в зону осаждения в течение процесса синтеза пленок. С использованием триэтиламинборана при температуре 773 и 873 К синтезированы однородные слои карбонитрида бора BC_xN_y с низкой шероховатостью. Слои имеют сложную зернистую структуру с фрагментацией более крупных зерен (размер до 500 нм) на субзерна (20–60 нм). Следует подчеркнуть, что более крупные образования представляют собой упорядоченные структуры псевдогексагональной формы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nehate S.D., Saikumar A.K., Prakash A., Sundaram K.B. // Mater. Today Adv. 2020. V. 8. P. 100106. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100106>
2. Козлов Д.А., Артамонов К.А., Ревенко А.О. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 646. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050105>
3. Puyoo G., Teyssandier F., Pailler R. et al. // Carbon. 2017. V. 122. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.024>
4. Kimura C., Sota H., Aoki H., Sugino T. // Diam. Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 478. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.12.004>
5. Qin L., Yu J., Kuang S. et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 120. <https://doi.org/10.1039/c1nr11387a>
6. Kumar N., Raidongia K., Mishra A.K. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2902. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.034>
7. Bai X.D., Yu J., Liu S., Wang E.G. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. P. 485.
8. Суляева В.С., Кеслер В.Г., Косинова М.Л. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. С. 1736. https://doi.org/10.26902/JSC_id87084
9. Zhou X., Zhang L., Zhang X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 583. P. 152502. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152502>
10. Seo T.H., Lee W., Lee K.S. et al. // Carbon. 2021. V. 182. P. 791. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.080>
11. Katsui H., Harada K., Kondo N., Hotta M. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 394. P. 125851. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125851>
12. Souqui L., Palisaitis J., Hogberg H., Pedersen H. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 4112. <https://doi.org/10.1039/d0tc00616e>
13. Волков В.В., Мякишев К.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. № 1. Р. 23.
14. Chemical vapour deposition. Precursors, processes and application / Ed. Jones A.C., Hitchman M.L. RSC Publishing, 2009. 582 p.

15. Жерикова К.В., Макаренко А.М., Караковская К.И. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 10. С. 1479. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100103>
16. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970.
17. Vikulova E.S., Zhericova K.V., Sysoev S.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 137. P. 923. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-07991-y>
18. Сысоев С.В., Мареев А.В., Цырендоржиева И.П. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. С. 1511. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2110005X>
19. Kosinova M.L., Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M. et al. // J. Phys. IV. France. 1999. V. 9. P. 8.
20. Alton E.R., Brown R.D., Carter J.C., Taylor R.C. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3550.
21. Титов В.А., Коковин Г.А. // Математика в химической термодинамике. Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
22. Brame E.G., Margrave J.L., Meloche V.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1957. V. 5. P. 48.
23. Rozenberg A.S., Sinenko Y.A., Chukanov N.V. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 5675.
24. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003. 710 p.
25. Werheit H., Aupt H.H. // Z. Naturforsch. 1987. V. 42a. P. 925.
26. Shirai K., Emura S., Gonda S.I., Kumashiro Y. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 3392.
27. Shin W.G., Calder S., Ugurlu O., Girshick S.L. // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. P. 7187.
28. Essafti A., Ech-chamikh E., Azizan M. // Spectrosc. Lett. 2008. V. 41. P. 57. <https://doi.org/10.1080/00387010801938228>
29. Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N., Emin D. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 5649. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.5649>

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

© 2023 г. А. В. Дзубан^а, А. А. Новиков^{а, б}, А. В. Нестеров^{а, б}, Ш. Цяньчэнь^б,
Н. А. Коваленко^{а, *}, И. А. Успенская^а

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

^бУниверситет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Факультет наук о материалах,
ул. Гоцзидасюеюань, 1, Даюньсиньчэн, район Лунган, Шэньчжэнь, 518172 Китай

*e-mail: kovalenko@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Методом изотермического насыщения определены координаты ликвидуса льда и растворимость нитрата гадолиния в воде в интервале температур от -20 до 70°C . С использованием модели Питцера–Симонсона–Клегга определена температурная зависимость константы растворимости $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, рассчитана растворимость соли и построена фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ от температуры эвтектики до плавления гексагидрата. Дополнительно проведено описание термодинамических свойств растворов нитрата гадолиния — энтальпий разбавления и теплосмешиваний. Построенная модель показала свою надежность и может быть рекомендована для расчетов фазовых равновесий в диапазоне от -35 до 90°C и от 0 до ~ 15 мол. % соли, а также термодинамических свойств растворов нитрата гадолиния вблизи и несколько выше комнатной температуры.

Ключевые слова: растворимость, растворы электролитов, нитрат гадолиния, термодинамическое моделирование, модель Питцера–Симонсона–Клегга

DOI: 10.31857/S0044457X22601419, EDN: LPCEXU

ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний — элемент семейства лантаноидов и первый представитель группы так называемых тяжелых редкоземельных элементов (РЗЭ). Он востребован в производстве магнитных, сверхпроводниковых и лазерных материалов, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, а также в ядерной энергетике. Однако в силу близости физико-химических свойств получение отдельных высокочистых РЗЭ представляет собой сложный многостадийный процесс. Несмотря на длительные исследования, вопросы разработки и совершенствования технологий производства РЗЭ и их соединений до сих пор остаются открытыми и актуальными [1–3]. Современные способы получения чистых соединений РЗЭ основаны на экстракционном разделении, суть которого заключается в различном распределении солей редкоземельных элементов между несмешивающимися водным кислым раствором и органической фазой, содержащей комплексобразователь [4–7]. Сейчас условия процессов разделения обычно подбирают эмпирически, и для их оптимизации рациональным

представляется привлечение термодинамического моделирования [8–11]. В то же время построение термодинамической модели многокомпонентной (от 4 и более) системы является весьма нетривиальной задачей, переход к которой логично осуществить после детального изучения систем меньшей размерности. Такой подход позволяет получать модели реальных объектов, обладающие высокой прогнозирующей способностью.

Цель работы — построить термодинамическую модель для комплексного описания свойств бинарной системы вода–нитрат гадолиния в широком интервале температур и концентраций.

Экспериментальные данные для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ немногочисленны. Наиболее тщательный и всесторонний критический анализ имеющейся литературы по фазовым равновесиям проведен в обзоре [12]. Сообщается, что в системе существует два кристаллогидрата: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, при этом определена растворимость лишь первого из них (в температурном диапазоне $0-50^\circ\text{C}$) [13]. Других исследований равновесий твердое–жидкость в рассматриваемой системе не проводили.

Высокоточные измерения осмотических коэффициентов водных растворов нитратов РЗЭ, включая гадолиний, были выполнены изопиестическим методом в широком диапазоне концентраций — от разбавленных до пересыщенных растворов [14]. Аналогично проводили исследования авторы [15], однако они не предоставляют исходные экспериментальные данные, а приводят лишь сглаженные функциональные зависимости. В обоих случаях активность растворителя определена только при 25°C.

В работах [16, 17] были измерены теплоты разбавления и теплоемкости растворов нитратов РЗЭ вплоть до насыщенных составов при 25°C. Авторы также предложили полиномы для вычисления кажущихся молярных энтальпий (${}^{\phi}L_2$) в зависимости от концентрации. Кроме того, данные о теплоемкости растворов при различных температурах для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ с добавлением малых количеств азотной кислоты присутствуют в исследовании [18].

Первые попытки термодинамического моделирования свойств водных растворов нитратов РЗЭ были сделаны авторами [19] и [14] — они использовали популярную модель Питцера. Наибольшие успехи были достигнуты авторами [10], которые применили более совершенную пятипараметрическую модель Питцера. В работе [8] авторы для сравнения обратились к расширенному варианту полуэмпирической модели Бромли, а в [9] авторы воспользовались новой, разработанной в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова электролитной обобщенной моделью локального состава (eGLCM), которая с хорошей точностью описывает бинарные и многокомпонентные системы в широком интервале температур и концентраций. В работе [20] показано, что использование параметров только бинарных взаимодействий в модели eGLCM позволяет расширить круг ее применимости на системы, содержащие три и более РЗЭ.

Следует отметить, что во всех указанных работах авторы ограничивались описанием термодинамических свойств (осмотических коэффициентов) и игнорировали калориметрические данные (энтальпии разбавления, теплоемкость) и данные о фазовых равновесиях при температурах, отличных от 25°C. Добавим также, что модель Питцера в силу особенностей ее построения (в базисе моляльностей) не может быть использована для описания свойств растворов высоких концентраций [21]. Преодолеть этот недостаток удалось только значительным усовершенствованием модели с одновременным переходом в шкалу молярных долей [22–24]. Наиболее гибкий и работоспособный ее вариант именуется сейчас моделью Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК).

Таким образом, можно заключить, что для надежного термодинамического моделирования системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ в широком интервале температур и концентраций разумнее всего использовать модель ПСК, дополнив имеющиеся экспериментальные данные дополнительными исследованиями как минимум гетерогенных равновесий в области кристаллизации льда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение координат гетерогенных равновесий в интервале температур проводили методом изотермического насыщения.

Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду, концентрированную азотную кислоту (65–68%, Dongyang Reagent) и кристаллогидрат $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Macklin).

Содержание воды в кристаллогидрате предварительно определяли термогравиметрически с использованием Thermal Analysis System TGA 2 (Mettler Toledo, Швейцария) в интервале температур 30–900°C.

Поскольку нитраты РЗЭ в водной среде склонны к гидролизу [25, 26], исследуемые образцы готовили растворением известных количеств кристаллогидрата нитрата гадолиния в воде с небольшой добавкой азотной кислоты для создания pH 2 [27]. Содержание кислоты при этом было пренебрежимо мало — она вносит погрешность в определение состава растворов ~0.01 мол. %.

Сосуды с растворами, находящимися в контакте с осадком, помещали в термостаты LAUDA Alpha RA 12 (Германия, –20–10°C, $\Delta T = \pm 0.05^\circ\text{C}$) либо LAUDA Viscosool 6 (Германия, 25–70°C, $\Delta T = \pm 0.01^\circ\text{C}$) и выдерживали при определенной температуре в диапазоне от –20 до 70°C. Спустя 4 и 8 сут из сосудов отбирали пробы жидкой фазы для определения концентрации Gd с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) PerkinElmer Avio 200. Калибровочные растворы готовили разбавлением многоэлементного стандарта Perkin Elmer N9300232. Среднеквадратическое отклонение результатов анализа составило 2%. Исследуемые растворы перед измерением разбавляли, чтобы попасть в область концентраций металла 0.4–10 мг/л. Для создания примерно одинакового фона во все растворы добавляли азотную кислоту до содержания 2 мас. %. Если концентрация Gd в пробах на 4-й и 8-й день совпадала, считали, что в системе установилось равновесие и полученные данные можно использовать для построения фазовой диаграммы и термодинамического моделирования.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Модель жидкой фазы. Выражение для избыточной энергии Гиббса (G^{ex}) водного раствора одного электролита ($H_2O-M_vX_{v_a}$) в предположении полной диссоциации соли в модели ПСК имеет вид [22, 23]:

$$G^{ex} = G^{DH} + G^S, \quad (1)$$

$$\frac{G^{DH}}{RT} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + B_{ca} g(\alpha I_x^{1/2}) + B_{ca}^1 g(\alpha_1 I_x^{1/2}), \quad (2)$$

$$\frac{G^S}{RT} = \frac{1}{F} x_1 \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} W_{lca} + x_1 x_a x_c \frac{(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{lca} + 4x_1^2 x_a x_c V_{lca}, \quad (3)$$

где индексы 1, c, a отвечают растворителю (воде), катиону M^{z_+} и аниону X^{z_-} соответственно;

$$F = \left[\frac{1}{2} (x_c z_c + x_a z_a) \right]^{-1}; \quad g(x) = \frac{2(1 - (1+x)e^{-x})}{x^2};$$

$I_x = \left[\frac{1}{2} (x_c z_c^2 + x_a z_a^2) \right]$ – ионная сила в шкале мольных долей;

$A_x = \frac{1}{3} \left(\frac{2000\pi N_0 d}{M_1} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \right)^{3/2}$ – параметр Дебая–Хюккеля в базисе мольных долей, N_0 – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, d – плотность растворителя, M_1 – молярная масса растворителя, e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, выраженные в единицах СИ; ρ – параметр, связанный с расстоянием максимального сближения ионов в растворе (средним размером ионов); x_i – мольная доля i -ого компонента, z_i – зарядовое число i -ого иона; B_{ca} , B_{ca}^1 , α , α_1 – параметры, связанные с электростатическими взаимодействиями, описываемыми расширенной теорией Дебая–Хюккеля в модели Питцера; W_{lca} , V_{lca} , U_{lca} – параметры короткодействующих тройных взаимодействий между ионами соли и водой.

Выражения для коэффициентов активности компонентов, кажущихся энтальпии и теплоемкости слишком громоздкие, поэтому здесь не приведены. Они могут быть получены из уравнений (1)–(3) дифференцированием избыточной энергии Гиббса (G^{ex}) по концентрации и температуре; соответствующие выражения также опубликованы в [22, 23].

Сведения об активности воды в растворах нитрата гадолиния представлены в литературе в форме осмотических коэффициентов (ϕ). Для термодинамических расчетов при помощи модели ПСК более удобной формой является активность воды (a_1), которая вычисляется из осмотического коэффициента следующим образом:

$$\ln a_1 = -\frac{\phi M_1}{1000} \sum_i v_i m_i, \quad (4)$$

где v_i – число ионов, на которые полностью диссоциирует соль, m – моляльность соли (моль/кг), M_1 – молярная масса воды (18.0154 г/моль).

Термодинамические свойства растворов электролитов принято представлять через кажущиеся молярные свойства растворенных компонентов, а именно: кажущуюся молярную энтальпию (${}^\phi L_2$) и кажущуюся молярную теплоемкость (${}^\phi C_{p,2}$):

$${}^\phi L_2 = (H - H^\circ)/n_2, \quad (5)$$

где n_2 – количество растворенного вещества (моль), H – полная энтальпия раствора (Дж), H° – стандартная общая энтальпия (Дж), равная сумме всех энтальпий компонентов раствора в их стандартных состояниях (бесконечно разбавленный раствор);

$${}^\phi C_{p,2} = \left(C_{p,soln} - n_1 C_{p,1}^\circ \right) / n_2, \quad (6)$$

где n_1 – количество воды (моль), $C_{p,soln}$ – общая теплоемкость раствора (Дж/К), $C_{p,1}^\circ$ – молярная теплоемкость чистой воды Дж/(моль К), которую в настоящей работе рассчитывали по уравнению состояния IAPWS-IF97 [28].

Термодинамические свойства, измеренные экспериментально (энтальпия разбавления $\Delta_{dil}H$ и теплоемкость раствора $C_{p,soln}$) связаны с кажущимися молярными функциями следующим образом:

$$\Delta_{dil}H(x_{ini} \rightarrow x_{fin}) = {}^\phi L_2(x_{fin}) - {}^\phi L_2(x_{ini}), \quad (7)$$

$$C_{p,soln}(x) = n_2 {}^\phi C_{p,2}(x) + n_1 C_{p,1}^\circ. \quad (8)$$

При этом кажущиеся молярные энтальпию (${}^\phi L_2$) и теплоемкость (${}^\phi C_{p,2}$) можно получить из избыточной энергии Гиббса (G^{ex}) дифференцированием по температуре:

$${}^\phi L_2 = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m^{ex}}{RT} \right), \quad (9)$$

$${}^\phi C_{p,2} = \bar{C}_{p,2}^\circ + \frac{\partial {}^\phi L_2}{\partial T} = \bar{C}_{p,2}^\circ - RT^2 \left[\frac{2}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m^{ex}}{RT} \right) + \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{G_m^{ex}}{RT} \right) \right], \quad (10)$$

где G_m^{ex} — избыточная энергия Гиббса раствора в расчете на 1 моль растворенного вещества, а $\bar{C}_{p,2}^\circ$ — стандартная парциальная молярная теплоемкость растворенного вещества, равная сумме стандартных молярных теплоемкостей всех растворенных частиц.

Таким образом, для описания бинарной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{M}_{\text{vc}}\text{X}_{\text{va}}$ модель ПСК требует 8 параметров: $\rho, \alpha, \alpha_1, B_{ca}, B_{ca}^1, W_{1ca}, V_{1ca}, U_{1ca}$. Первые три (ρ, α, α_1) обычно оставляют фиксированными. Для сильно несимметричных электролитов, как правило, используют следующие: $\rho = 13, \alpha = 2, \alpha_1 = 13$. В настоящей работе применяли эти значения.

Для корректного описания термодинамических, в том числе термохимических, свойств и фазовых равновесий в широком интервале температур необходимо учитывать зависимость от нее избыточной энергии, которая не предусмотрена в исходной модели ПСК. С целью преодоления этой трудности для параметров вводят различные эмпирические температурные зависимости. В настоящей работе использовали следующий вариант:

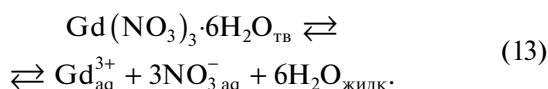
$$Y_i = y_{i,0} + y_{i,1}(T - T_r) + y_{i,2}(T \ln T - T_r \ln T_r) + y_{i,3}(T^{-2} - T_r^{-2}), \quad (11)$$

где T — абсолютная температура (К), T_r — референтная температура, равная здесь 298.15 К, Y_i — параметр модели ПСК ($B_{ca}, B_{ca}^1, W_{1ca}, V_{1ca}, U_{1ca}$) и $y_{i,j}$ ($j = 0, 1, 2, 3$) — оптимизируемые параметры.

Таковую же зависимость использовали и для стандартной парциальной теплоемкости нитрата гадолиния ($\bar{C}_{p,2}^\circ$). В качестве начального приближения при оптимизации опирались на значение $\bar{C}_{p,2}^\circ$ при 25°C из работы [29].

Температурная зависимость для параметра Дебая–Хюккеля (A_x) была заимствована из работы [30].

Описание фазовых равновесий жидкость–твердое. Плавление льда и растворение кристаллогидрата нитрата гадолиния можно представить в виде квазихимических реакций:



Предполагая активности чистых льда и твердого кристаллогидрата равными единице, можно определить константы этих реакций (константы растворения K_s) как произведения растворимости (ПР) соответствующих соединений:

$$K_s(\text{лед}) = a_1, \quad (14)$$

$$K_s(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = a_{\text{Gd}^{3+}} a_{\text{NO}_3^-}^3 a_1^6. \quad (15)$$

Константы равновесия, рассчитанные как ПР с использованием модели ПСК, далее обозначены как $K_s^{(a)}$.

С другой стороны, константу растворимости можно определить, зная температурную зависимость параметра стабильности (G_s) фазы. Ее в настоящей работе обозначили как $K_s^{(T)}$:

$$\ln K_s^{(T)} = -G_s(T)/RT. \quad (16)$$

При оптимизации параметров модели данные о растворимости соли не учитывали напрямую. Вместо этого для каждой экспериментальной точки двумя указанными способами рассчитывали константу растворимости, а затем сравнивали полученные значения.

В случае льда параметром стабильности является энергия Гиббса плавления ($\Delta_{\text{пл}}G$), которая может быть рассчитана по известным значениям термодинамических характеристик процесса, а именно: температуры плавления $T_{\text{пл}}$, энтальпии плавления $H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}})$ и скачка теплоемкости в точке плавления $\Delta_{\text{пл}}C_p(T_{\text{пл}})$ [31]. Предполагая, что изменение теплоемкости в процессе плавления ($\Delta_{\text{пл}}C_p$) не зависит от температуры, можно записать следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Delta_m G(T) &= \Delta_m H(T) - T \Delta_m S(T) = \\ &= [\Delta_m H(T_{\text{пл}}) + \Delta_m C_p(T - T_{\text{пл}})] - \\ &- T \left[\frac{\Delta_m H(T_{\text{пл}})}{T_{\text{пл}}} + \Delta_m C_p \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

тогда

$$\begin{aligned} \ln K_s^{(T)} &= \left[\frac{\Delta_m H(T_{\text{пл}})}{RT_{\text{пл}}} - \frac{\Delta_m C_p}{R}(1 + \ln T_{\text{пл}}) \right] + \\ &+ \frac{-\Delta_m H(T_{\text{пл}}) + T_{\text{пл}} \Delta_m C_p}{RT} + \frac{\Delta_m C_p}{R} \ln T. \end{aligned} \quad (18)$$

Параметры плавления кристаллогидратов нитрата гадолиния в литературе не представлены. Только в [32] была измерена температура плавления $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, причем полученное значение (87.05°C) отличается от оценки, проведенной в [12] (73.35°C).

В связи с этим для константы растворимости $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было предложено использовать эмпирическую температурную зависимость вида, аналогичного уравнению (18). Для удобства термодинамические характеристики растворения были сгруппированы в новые параметры A, B, C , что позволило получить компактное выражение:

$$\ln K_s^{(T)} = A + B/T[K] + C \ln T[K]. \quad (19)$$

Параметры A , B и C рассматривали как варьируемые. Несмотря на то, что они напрямую связаны с термодинамическими характеристиками растворения, при расчетах свойств электролитов принято считать их чисто эмпирическими коэффициентами и не придавать физического смысла получаемым значениям.

Оптимизация параметров моделей была проведена путем минимизации целевой функции (OF) методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта, реализованного в программном пакете MATLAB® R2017a.

$$\begin{aligned}
 OF = & \omega_a^2 \sum_i \left(\frac{a_i^{(\text{calc})} - a_i^{(\text{exp})}}{a_i^{(\text{exp})}} \right)^2 + \\
 & + \omega_L^2 \sum_j \left(\frac{\phi L_{2,j}^{(\text{calc})} - \phi L_{2,j}^{(\text{exp})}}{\phi L_{2,j}^{(\text{exp})}} \right)^2 + \\
 & + \omega_C^2 \sum_l \left(\frac{\phi C_{p,2,l}^{(\text{calc})} - \phi C_{p,2,l}^{(\text{exp})}}{\phi C_{p,2,l}^{(\text{exp})}} \right)^2 + \\
 & + \omega_K^2 \sum_r \left[\ln K_s^{(a)}(m_r^{(\text{exp})}, T_r^{(\text{exp})}) - \ln K_s^{(T)}(T_r^{(\text{exp})}) \right]^2,
 \end{aligned} \quad (20)$$

где ω_i – статистические веса различных типов данных, верхние индексы calc и exp соответствуют расчетным и экспериментальным значениям.

Каждому типу данных были присвоены различные статистические веса в силу отличий в их точности и надежности: для активности растворителя – 15, для термодинамических свойств – 10, для констант растворимости – 1.

Таблица 1. Результаты определения растворимости и температур замерзания растворов нитрата гадолиния

T , °C	Состав насыщенного раствора, $\omega(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3)$, мас. %	Равновесная твердая фаза
–6	21.9	Лед
–12	35.1	»
–20	41.2	»
–20	52.8	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
–12	54.1	»
–6	56.2	»
10	56.9	»
25	58.9	»
60	65.9	»
70	68.2	»

Примечание. Погрешность определения состава жидкой фазы 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O}–\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ приведены в табл. 1 и на рис. 1. Область кристаллизации льда была изучена впервые, как и растворимость соли выше 50°C. Для сравнения: разница между полученными экспериментальными и литературными значениями при 10 и 25°C составляет ~1 мас. % (1.8 отн. %), что укладывается в рамки погрешности использованного для определения концентрации проб метода ИСП–ОЭС.

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные параметры температурно-зависимой модели ПСК,

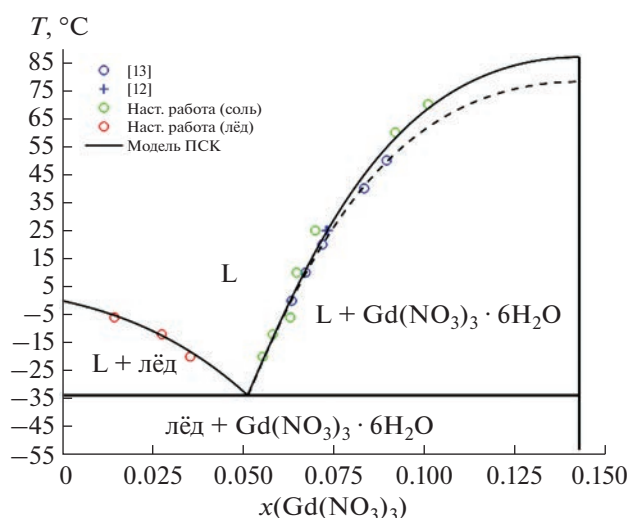


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}–\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Символы – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет по модели ПСК, пунктирная линия – расчет по модели ПСК без включения в оптимизацию экспериментальных данных, полученных в настоящей работе.

Таблица 2. Значения параметров температурно-зависимой модели ПСК и стандартной парциальной молярной теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^\circ$ для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (уравнение (11))

Y_i	$y_{i,0}$	$y_{i,1}$	$y_{i,2}$	$y_{i,3}$
W_{1ca}	-7.9	-0.057628	0.008139	-41470
U_{1ca}	-4.794	-1.2553	0.18603	495000
V_{1ca}	-1.05	-0.032	0.0066	-2423000
B_{ca}	213	1.46	-0.052	-3000000
B_{1ca}	38.14	-0.069	-0.134	-5020000
$\bar{C}_{p,2}^\circ$	-270.753	-775.23	108.01	-0.72884

Таблица 3. Значения параметров температурной зависимости логарифма константы растворимости ($\ln K_s$) кристаллогидрата $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (уравнение (19))

A	$B/300$	C
512.56	-80.38	-77.75

стандартной парциальной молярной теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^\circ$ и логарифма константы растворимости $\ln K_s$ кристаллогидрата $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отметим, что экспериментальные данные по координатам ликвидуса льда в процедуру оптимизации не включали. Их использовали для валидации построенной модели ПСК. Видно, что результаты

расчета отлично согласуются с экспериментом. Координаты эвтектической точки: 5.13 мол. % $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и -33.75°C . Температура плавления кристаллогидрата $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 86.85°C , что гораздо ближе к измерениям [32] (87.05°C), чем к оценке, проведенной в [12] с использованием сглаживающих функций (73.35°C).

Если из процесса оптимизации помимо ликвидуса льда исключить еще и полученные нами данные по растворимости нитрата гадолиния, то рассчитанная кривая ликвидуса соли (пунктир на рис. 1) проходит несколько ниже кривой, построенной на основе всего набора экспериментальных данных. Это практически не влияет на координаты точки эвтектики, однако сильно сдвигает температуру плавления кристаллогидрата $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – до 78.05°C . Такое значение, конечно, ближе к оценке из [12], однако менее достоверно.

Построенная нами модель ПСК воспроизводит значения активности воды (a_1) при 25°C с точностью, не уступающей экспериментальной (рис. 2). Среднеквадратическое отклонение составляет 7×10^{-4} .

Экспериментальные значения кажущихся энтальпий растворов нитрата гадолиния также описываются весьма точно (рис. 3).

Результаты моделирования теплоемкости приведены на рис. 4. Видно, что прогнозируемые значения $\phi C_{p,2}$ выше экспериментальных значений в области высокого разбавления. Причем это отличие становится более заметным при пониже-

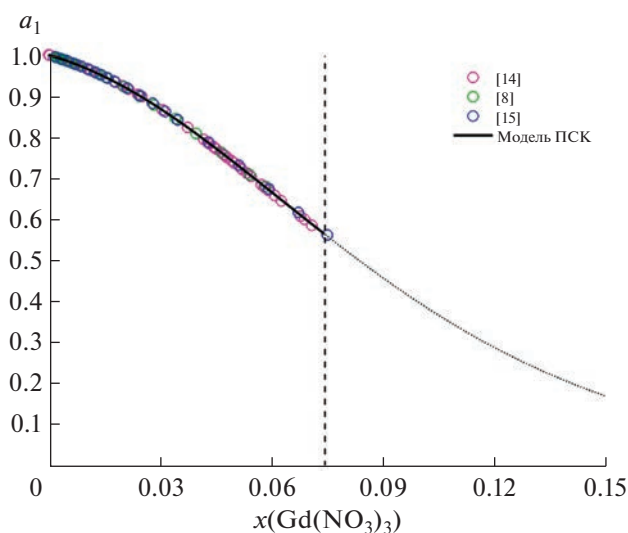


Рис. 2. Активность воды (a_1) в растворах $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ при 25°C . Вертикальная пунктирная линия отмечает границу растворимости соли. Символы – литературные экспериментальные данные, линия – расчет по модели ПСК с экстраполяцией в область пересыщенных растворов.

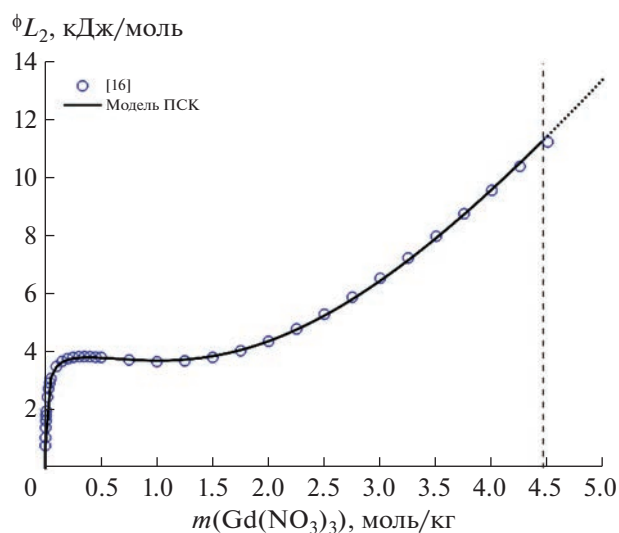


Рис. 3. Кажущаяся молярная энтальпия водных растворов $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ при 25°C . Вертикальная пунктирная линия отмечает границу растворимости соли. Символы – литературные экспериментальные данные, линия – расчет по модели ПСК с экстраполяцией в область пересыщенных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

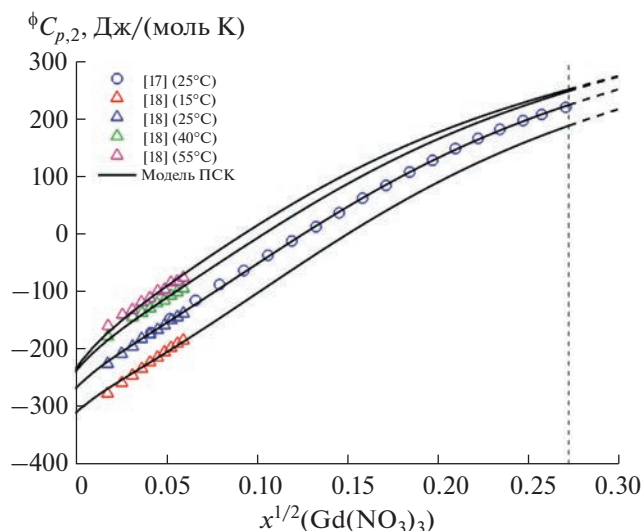


Рис. 4. Кажущаяся молярная теплоемкость $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ в водных растворах при различных температурах. Вертикальная пунктирная линия отмечает границу растворимости соли при 25°C. Символы — литературные экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по модели ПСК.

нии температуры. Мы связываем эту особенность с недостатком и качеством имеющихся экспериментальных данных.

Таким образом, построенную модель системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ можно рекомендовать для предсказания фазовых равновесий в диапазоне от -35 до 90°C и от 0 до ~ 15 мол. % соли. Она достаточно точно воспроизводит термодинамические и термохимические свойства растворов нитрата гадолиния вблизи и несколько выше комнатной температуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.В. Дзубан и А.В. Нестеров разработали методику эксперимента. Ш. Цяньчэнь и А.В. Нестеров получили экспериментальные результаты. А.А. Новиков и А.В. Дзубан проводили теоретические расчеты. А.В. Дзубан подготовил первоначальный текст статьи. Н.А. Коваленко и И.А. Успенская подготовили концепцию исследования, осуществляли общее руководство и редактировали текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

1. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. *Металлургия редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов*. 2-е изд., стер. М.: Изд-во Юрайт, 2021. 501 с.
2. Крюков В.А., Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. // ЭКО. 2016. № 11. С. 5.
3. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*, Springer Cham, 2016. 259 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
4. Turanov A.N., Karandashev V.K., Burmii Z.P. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 3. P. 418. <https://doi.org/10.1134/S1070363222030082>
5. Arkhipin A.S., Nesterov A.V., Kovalenko N.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 4. P. 1694. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01006>
6. Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L. et al. // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 75. № 3. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.018>
7. Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Petrov V.G. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. № 12. P. 4337. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00696>
8. Chatterjee S., Campbell E.L., Neiner D. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. № 10. P. 2974. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00392>
9. Maksimov A.I., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Calphad. 2019. V. 67. P. 101683. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101683>
10. Guignot S., Lassin A., Christov C. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 1. P. 345. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00859>
11. Moiseev A.E., Dzuban A.V., Gordeeva A.S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 9. P. 3295. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00357>
12. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates // IUPAC. Solubility Data Ser / Eds. Siekierski S., Mioduski T., Salomon M. N.Y.: Pergamon Press Inc., 1983. P. 15.
13. Moret R. // Thèse doctorat, l'Université Lausanne, 1963.
14. Rard J.A., Shiers L.E., Heiser D.J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 3. P. 337. <https://doi.org/10.1021/jc60074a015>
15. Libuś Z., Sadowska T., Trzaskowski J. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 12. P. 1151. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(79\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90107-1)
16. Spedding F.H., Derer J.L., Mohs M.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. № 4. P. 474. <https://doi.org/10.1021/jc60071a028>
17. Spedding F.H., Baker J.L., Walters J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1979. V. 24. № 4. P. 298. <https://doi.org/10.1021/jc60083a033>
18. Hakin A.W., Liu J.L., Erickson K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.08.010>
19. Pitzer K.S., Peterson J.R., Silvester L.F. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1007/BF00654217>

20. *Dzuban A.V., Galstyan A.A., Kovalenko N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 12. P. 2394.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421120074>
21. *May P.M., Rowland D.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. P. Acs. Jced.6b01055
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01055>
22. *Clegg S.L., Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3513.
<https://doi.org/10.1021/j100187a061>
23. *Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 23. P. 9470.
<https://doi.org/10.1021/j100202a074>
24. *Pitzer K.S., Simonson J.M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 13. P. 3005.
<https://doi.org/10.1021/j100404a042>
25. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The hydrolysis of cations. N.Y.: Wiley, 1976. 489 p.
26. *Rizkalla E.N., Choppin G.R.* Hydration and hydrolysis of lanthanides // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. V. 15. North Holland, 1991.
27. *Spedding F.H., Pikal M.J., Ayers B.O.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 8. P. 2440.
<https://doi.org/10.1021/j100880a003>
28. Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (The revision only relates to the extension of region 5 to 50 MPa), The International Association for the Properties of Water and Steam, Lucerne, Switzerland, 2007.
29. *Criss C.M., Millero F.J.* // J. Solut. Chem. 1999. V. 28. № 7. P. 849.
<https://doi.org/10.1023/A:1021732214671>
30. *Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 425. P. 312.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.021>
31. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Eds. Rumble J.R., Bruno T.J., Doa M.J. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2021.
32. *Quill L.L., Robey R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 6. P. 1071.
<https://doi.org/10.1021/ja01285a031>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 539.2+661.6

CVD-СИНТЕЗ ПЛЕНОК ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ МЕЛАМИНА

© 2023 г. Е. Н. Ермакова^a, *, Е. А. Максимовский^a, И. В. Юшина^a, М. Л. Косинова^a

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

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

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Разработана CVD-методика осаждения однородных пленок графитоподобного нитрида углерода на подложках из кремния и кварцевого стекла с использованием меламина в качестве прекурсора. Послойное нанесение при малых нагрузках прекурсора позволяет осадить пленку толщиной до 1.4 мкм, однако существует возможность достичь больших величин за счет многократного повторения экспериментального цикла. Методом сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние параметров синтеза на морфологию поверхности осаждаемых слоев. Химический состав и строение пленок графитоподобного нитрида углерода подтверждены набором спектроскопических методов и рентгеновской дифракцией. Оптические свойства исследованы с применением спектроскопии диффузного отражения. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что пленки, осажденные при температурах 550–650°C, обладают слоистой микрокристаллической структурой. Ширина запрещенной зоны полученных образцов составила 2.76–2.93 эВ.

Ключевые слова: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, пленки и покрытия, химическое осаждение из газовой фазы

DOI: 10.31857/S0044457X22601547, **EDN:** LPSVDH

ВВЕДЕНИЕ

Опубликованная в 1989 г. теоретическая работа Э. Лю и М. Козна, в которой было показано, что механические свойства $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ сравнимы или даже превосходят свойства алмаза [1], вызвала огромный интерес исследователей к материалам группы CN, который не ослабевает до сих пор. Получено и изучено целое семейство углерод-азотных материалов, обладающих различными свойствами в зависимости от состава и структуры. В настоящее время наиболее активные исследования в области нитрида углерода ведутся в нескольких направлениях. Большое внимание уделяется получению трибологических покрытий аморфного нитрида углерода на основе тетраэдрического аморфного углерода $ta\text{-C}$, допированного азотом. Показано, что данный материал обладает низким коэффициентом трения и устойчивостью к износу [2–4]. Продолжаются поиски новых супертвердых модификаций нитрида углерода [5–7]. Гидрофобные материалы на основе C_xN_y : Н [8, 9], обладающие волокнистой наностержневой структурой, представляют интерес для применения в биомедицине, косметологии и полиграфическом производстве. В настоящее время наибольшее количество публикаций в

группе материалов системы C–N относится к графитоподобному нитриду углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Данный материал обладает наиболее стабильной при нормальных условиях полиморфной модификацией среди соединений, состоящих из атомов азота и углерода. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет слоистую структуру, в которой каждый слой состоит из плоских гептазиновых ячеек, а между слоями существуют слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия [10]. Благодаря широкому набору функциональных свойств, таких как способность поглощать излучение в видимой области спектра (ширина запрещенной зоны 2.7–2.9 эВ), люминесценция при комнатной температуре, отсутствие токсичности, высокая химическая и термическая стабильность и безвредность для окружающей среды, данное соединение является перспективным для применения в области фото- и электрокатализа, светоизлучающих приборов, химических и биологических сенсоров, устройств отображения информации [11–13]. Формирование пленок и покрытий $g\text{-C}_3\text{N}_4$ представляет значительный интерес для расширения области его применения. Фотокаталитические покрытия могут использоваться в системах очистки воды от органических загрязнений и генерации водородного топлива в фотоэлектрических устройствах, слои графитоподобного

углерода также могут быть включены в структуру солнечного элемента и применены в LED-технологиях.

Наиболее распространенным методом получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является пиролитическое разложение различных азотсодержащих органических веществ с последующей термической конденсацией и полимеризацией. Основные методики синтеза рассмотрены в обзоре [14]. В мировой литературе для получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ был опробован широкий круг реагентов: меламина, дициандиамид, мочеви́на, тиомочевина, цианамид и др. Синтез обычно проводят в замкнутом объеме, помещая исходные вещества в закрытый тигель и проводя нагрев до температур 400–700°C, аккуратно соблюдая температурный режим. Основными методами получения пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является осаждение из жидкой или газовой фазы. Вследствие большого размера частиц и нерастворимости порошка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в большинстве растворителей стандартные методы осаждения — центрифугирование и трафаретная печать — приводят к неравномерному покрытию подложки материалом. В связи с этим появляется необходимость дополнительной обработки мономера для получения супрамолекулярного ансамбля, способного к образованию золя [15]. Однако существует ряд недостатков метода осаждения из жидкой фазы, к которым относится слабая адгезия пленки к подложке, а также ограничение на геометрию покрываемой поверхности — подложка должна быть плоской. Химическое осаждение из газовой фазы, напротив, традиционно позволяет получать качественные пленки, имеющие хорошее сцепление с подложкой, на изделиях сложной формы. Осаждение из газовой фазы, как химическое (CVD), так и физическое, неоднократно применялось для получения тонких пленок и покрытий системы C–N. Применение физических методов приводит к формированию аморфных слоев с пониженным содержанием углерода (до 40 ат. %), в то время как термические CVD-процессы позволяют успешно осаждать пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [16]. Было показано, что при проведении классического эксперимента термической конденсации прекурсоров в закрытом тигле на внутренней стороне крышки образуется однородная желтая пленка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [17, 18]. Авторы предложили закреплять подложки на крышке тигля для получения пленок на их поверхности. В работе [19] однородные пленки графитоподобного нитрида углерода были получены в проточном CVD-реакторе путем переконденсации предварительно приготовленного порошка $g\text{-C}_3\text{N}_4$. CVD-синтез из дициандиамида позволяет получать пленки с развитой микроструктурой, состоящей из перекрывающихся нанослоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$ различной толщины, обладающие интенсивной фотoluminesценцией в области 455–460 нм [20].

Меламин является широко распространенным исходным соединением для синтеза порошка $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Анализ литературы показал, что существует несколько особенностей поведения меламина при нагреве, которые необходимо учитывать при проведении CVD-экспериментов. Первым ограничивающим фактором является его склонность к сублимации при температурах выше 390°C [21]. С другой стороны, при температуре выше 400°C начинается протекать конденсация меламина с образованием стабильного интермедиата — мелема, не обладающего летучестью, его дальнейший нагрев приводит к образованию аморфного нитрида углерода [22]. С учетом этого меламин можно использовать в качестве прекурсора для получения пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, однако необходимо аккуратно подходить к выбору температуры источника. В литературе также отмечено, что формирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ происходит в температурном диапазоне 450–650°C, при нагреве до 700°C преобладает процесс его разложения с образованием азота и летучих CN-содержащих соединений [21].

В настоящей работе пленки графитоподобного нитрида углерода были получены термическим CVD-методом с использованием меламина в качестве прекурсора. В ходе работы были опробованы различные геометрии системы и температурные характеристики процесса. Процесс был оптимизирован для получения однородных толстых покрытий на подложках Si(100) и кварцевого стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в горизонтальном кварцевом реакторе трубчатого типа при атмосферном давлении. Зоны сублимации исходного вещества и роста пленки нагревали с помощью печей сопротивления до температур 400–450 и 500–650°C соответственно. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Заданную температуру в зоне осаждения поддерживали с помощью цифрового терморегулятора “Термодат” с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Перед экспериментом реактор продували в токе гелия в течение 30 мин. Пленки осаждали на подложки Si(100) и SiO₂. Подложки перед экспериментом были обезжирены путем последовательного кипячения в трихлорэтилене и ацетоне. Подложки кремния дополнительно обрабатывали концентрированной HF с целью удаления поверхностного слоя оксида кремния. В качестве прекурсора для осаждения пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ использовали порошок меламина. Эксперимент проводили при различных конфигурациях реактора (рис. 1).

Конфигурация 1. CVD-процесс в проточном реакторе при атмосферном давлении. Процесс проводили в инертной атмосфере, поток гелия составлял 5 л/ч. Порошок меламина помещали в

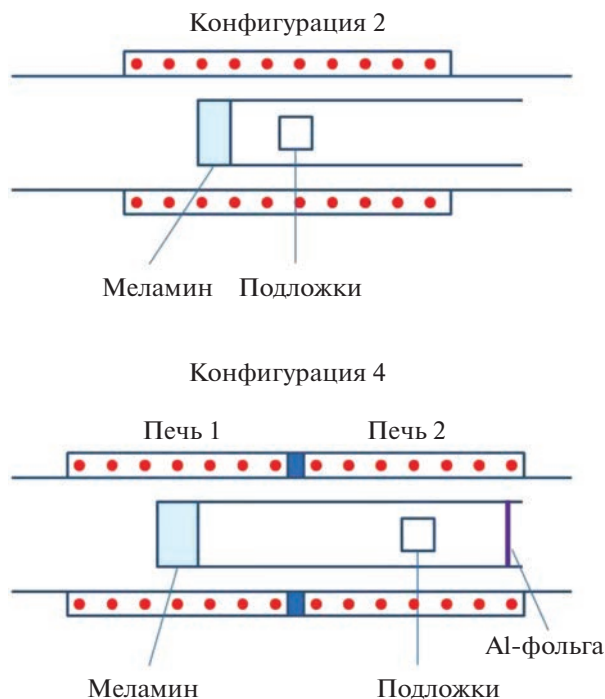


Рис. 1. Некоторые варианты геометрии CVD-реактора, использованные для получения пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

керамический тигель, расположенный в одной печи с подложками с целью минимизации расстояния между предшественником и подложкой. Температуру подложки задавали с помощью регулятора температуры Термодат, температура испарения меламин достигалась за счет собственного температурного градиента печи.

Конфигурация 2 (рис. 1а). Порошок меламин и подложки Si и SiO_2 были расположены в кварцевой пробирке, помещенной в реактор. Температуру меламин, как и в предыдущей геометрии, задавали температурным градиентом печи.

Конфигурация 3. Температуру порошка меламин и подложки задавали двумя отдельными печами сопротивления. Для предотвращения появления зоны пониженной температуры между печами помещали асбестовую прокладку.

Конфигурация 4 (рис. 1б). Соответствует конфигурации 3, но выход из пробирки закрыт при помощи алюминиевой фольги.

Морфологию поверхности, толщину слоя, а также элементный состав пленок исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F с приставкой EDS EX-23000 BU. Фазовый состав полученных порошков был исследован методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154051$ нм). Измерения проводили в интервале углов Брэгга $7^\circ\text{--}70^\circ$. ИК-спектры пленок регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра SCIMITAR

FTS 2000 (фирма Digilab) в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением до 1 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния света получали на КР-спектрометре Triplemate Raman spectrometer (Spex, USA) в интервале $400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Для изучения оптических свойств записывали спектры диффузного отражения с помощью сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в области $200\text{--}2000$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные об условиях синтеза пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, их толщине и элементном составе.

Для оптимизации процесса были использованы различные варианты геометрии системы. Конфигурация 1 соответствует схеме процесса CVD в проточном реакторе. Источник и подложка были помещены в зону одной печи с целью увеличения доставки паров прекурсора в зону роста за счет сокращения расстояния источник–подложка. Температуру испарения прекурсора варьировали в области $400\text{--}450^\circ\text{C}$ и задавали за счет собственного градиента печи. При температуре источника 400 и 450°C по окончании эксперимента исходное вещество оставляли в тигле, в первом случае это связано с недостаточным нагревом для инициирования сублимации, а во втором — предположительно, с перегревом вещества с образованием нелетучего мелема. При нагреве до проме-

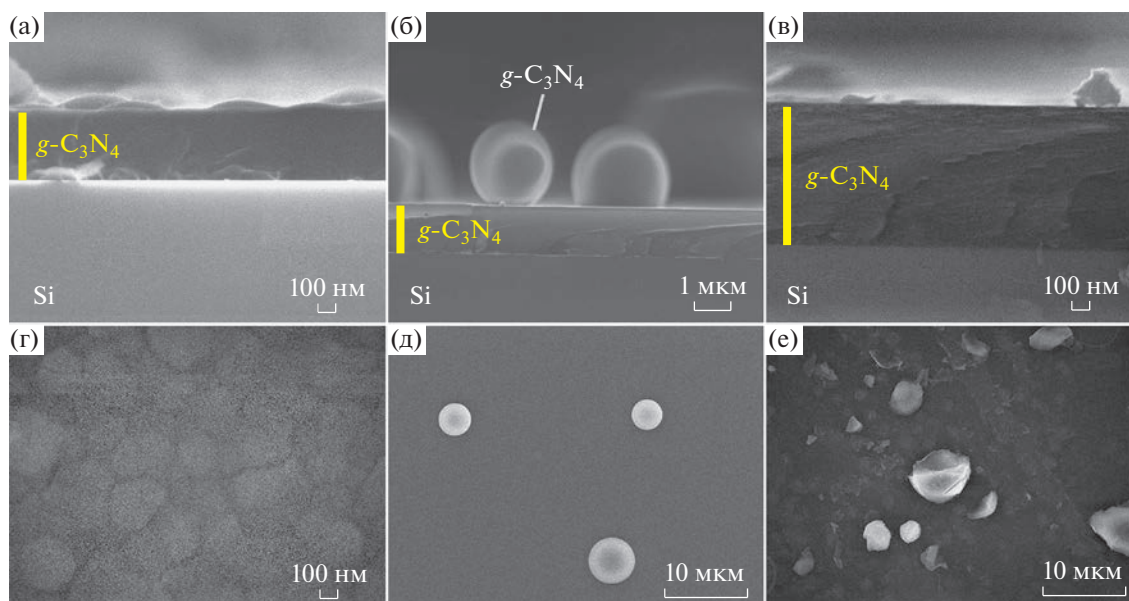


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного скло (а–в) и поверхности (г–е) для образцов CN2 (а, г), CN4-600с (б, г), CN4-600а (в, д).

жуточных температур вещество сублимировалось одновременно и количественно. Температура 415°C была определена как минимальный нагрев, обеспечивающий количественную сублимацию меламины, при котором после эксперимента тигель не содержал низколетучий порошок мелема, и потому выбрана как оптимальная. При синтезе в конфигурации 1 сублимированный прекурсор конденсировался в холодной зоне за пределами области нагрева, преимущественно на входе в печь относительно движения потока гелия. На подложке, нагретой до 600°C, пленка не обнаружена.

Во избежание диффузии прекурсора против потока была изменена геометрия системы (рис. 1а). В

конфигурации 2 в реактор была помещена кварцевая пробирка, внутри которой располагались прекурсор и подложки. На подложках Si(100) и кварцевого стекла была осаждена неоднородная пленка толщиной 464 нм. Пленка обладала желтым цветом, что является типичным для $g\text{-C}_3\text{N}_4$. На поверхности образца наблюдали островки плотно сидящего порошка, что могло быть обусловлено одновременным протеканием гетерогенной реакции роста пленки на подложке и образованием частиц нитрида углерода в объеме газовой среды, которые осаждались на поверхности растущей пленки и затем покрывались новым

Таблица 1. Условия синтеза пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, их толщина, соотношение C/N

Шифр	Конфигурация	Температура подложки, °C	Масса загрузки, г	Время синтеза, мин	Толщина, нм	C/N
CN1	1	600	0.3	30	—	—
CN2	2	600	0.3	30	464	0.58
CN3	3	600	0.3	30	—	—
CN4-500	4	500	0.3	10	70	0.41
CN4-550		550	0.3	10	1000	0.61
CN4-600a		600	0.3	10	970	0.63
CN4-650		650	0.3	10	553	0.61
CN4-600b		600	0.3	30	404	0.58
CN4-600c		600	0.6	30	934	0.61
CN4-600d		600	0.3	240	—	—
CN4-600e		600	0.3 × 3	10 × 3	1228	0.61

слоем пленки. СЭМ-изображение образца представлено на рис. 2а, 2г. Пленка, полученная в конфигурации 2, имела зернистую поверхность с размером глобул 200–300 нм. Изображение поперечного сечения демонстрирует, что данные частицы являются плоскими, рельеф не превышает 100 нм. Сама пленка однородна, особенностей на сколе не обнаружено.

Стоит отметить, что конфигурации 1 и 2 не позволяют точно регулировать температуру зоны прекурсора, поэтому нами была опробована конфигурация 3 с отдельным контролем температуры сублимации и осаждения. При данной геометрии реактора расстояние источник–подложка значительно увеличилось, что привело к уменьшению доставки паров вещества в зону роста, в результате чего после синтеза пленка на поверхности подложки не обнаружена. Для увеличения времени пребывания паров меламин в зоне роста была установлена заслонка из алюминиевой фольги на выходе из печи (конфигурация 4, рис. 1б). Пленки, полученные в данной геометрии, были визуально гладкими, однородными по всей площади образца. Конфигурация 4 была определена нами как оптимальная и использована для проведения дальнейших экспериментов.

Вследствие одномоментной сублимации меламин классической линейной зависимости толщины пленки от времени синтеза не наблюдается. Для увеличения толщины осаждаемых пленок было реализовано три различных подхода: изменение навески прекурсора, последовательное осаждение нескольких слоев пленки с использованием малой навески прекурсора, уменьшение времени осаждения. Результаты определения толщины пленок и элементного анализа представлены в табл. 1. Увеличение массы прекурсора до 0.6 г при сохранении времени синтеза привело к осаждению пленки толщиной 930 нм по сравнению с 400 нм, полученными при навеске меламин 0.3 г. Данный результат показал, что изменение массы реагента является эффективным способом изменения толщины слоя. Между тем после синтеза в зоне роста присутствовало большое количество порошка, а на СЭМ-изображениях поверхности и поперечного сечения (рис. 2б, 2г) обнаружены глобулы диаметром 2–4 мкм, равномерно распределенные на поверхности гладкой плотной пленки. Таким образом, использование большой навески меламин приводит к пересыщению газовой фазы парами прекурсора, что способствует протеканию реакции конденсации меламин в объеме газовой фазы. Как и в случае конфигурации 2, это приводит к ухудшению качества пленки.

Второй подход был основан на последовательно повторяющихся циклах осаждения пленки с

загрузкой новой порции прекурсора. Проведение трех последовательных циклов осаждения позволило получить пленку толщиной 1400 нм, что втрое превосходит значение для пленки, полученной в первом цикле. Полученный образец был визуально гладким, на СЭМ-изображении поперечного сечения границ раздела между слоями не наблюдалось. Полученные результаты демонстрируют, что данный подход позволяет минимизировать вклад химической реакции, протекающей в объеме газовой фазы, и достаточно точно варьировать толщину пленки в зависимости от поставленных задач за счет изменения количества проводимых циклов осаждения. В основе третьего подхода лежит изменение времени пребывания образца в нагретом реакторе. С одной стороны, выдерживание образца при повышенной температуре необходимо для формирования кристаллической структуры, с другой стороны, согласно литературным данным, при повышенных температурах происходит частичное разложение $g-C_3N_4$. Нами были проведены эксперименты при 10 мин, 30 мин и 4 ч. Действительно, сокращение времени синтеза с 30 до 10 мин привело к увеличению толщины пленки с 400 до 970 нм. При выдерживании образца при температуре синтеза в течение 4 ч пленки на подложке не обнаружено, вероятно, вследствие ее полного разложения.

С помощью оптимизированной методики были получены образцы $g-C_3N_4$ при температурах осаждения 500–650°C. С увеличением температуры синтеза от 500 до 550°C наблюдается возрастание толщины пленки от 70 до 1000 нм. Увеличение температуры синтеза выше 650°C приводит к уменьшению толщины, связанному с разложением $g-C_3N_4$. Электронно-микроскопическое изучение образцов показало близкие результаты для пленок, полученных при 550–650°C. Типичные изображения морфологии поверхности и скола представлены на рис. 2в, 2д. На СЭМ-изображениях поперечного сечения наблюдается однородная по толщине пленка, а также наличие террас, образовавшихся при приготовлении скола образца, что обусловлено слоистой структурой пленки. Одновременно с этим на поверхности образца содержатся чешуйки различной формы без преимущественной ориентации, образующие поверхность пленки. Образец, полученный при 500°C, обладает гладкой поверхностью. Как и для образца, осажденного в конфигурации 2, особенности на изображении поперечного сечения не выявлены.

Полученные пленки были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 3а, 3б). На дифрактограммах всех образцов зафиксированы рефлексы при углах Брэгга ~32.0° и 62.7°, соот-

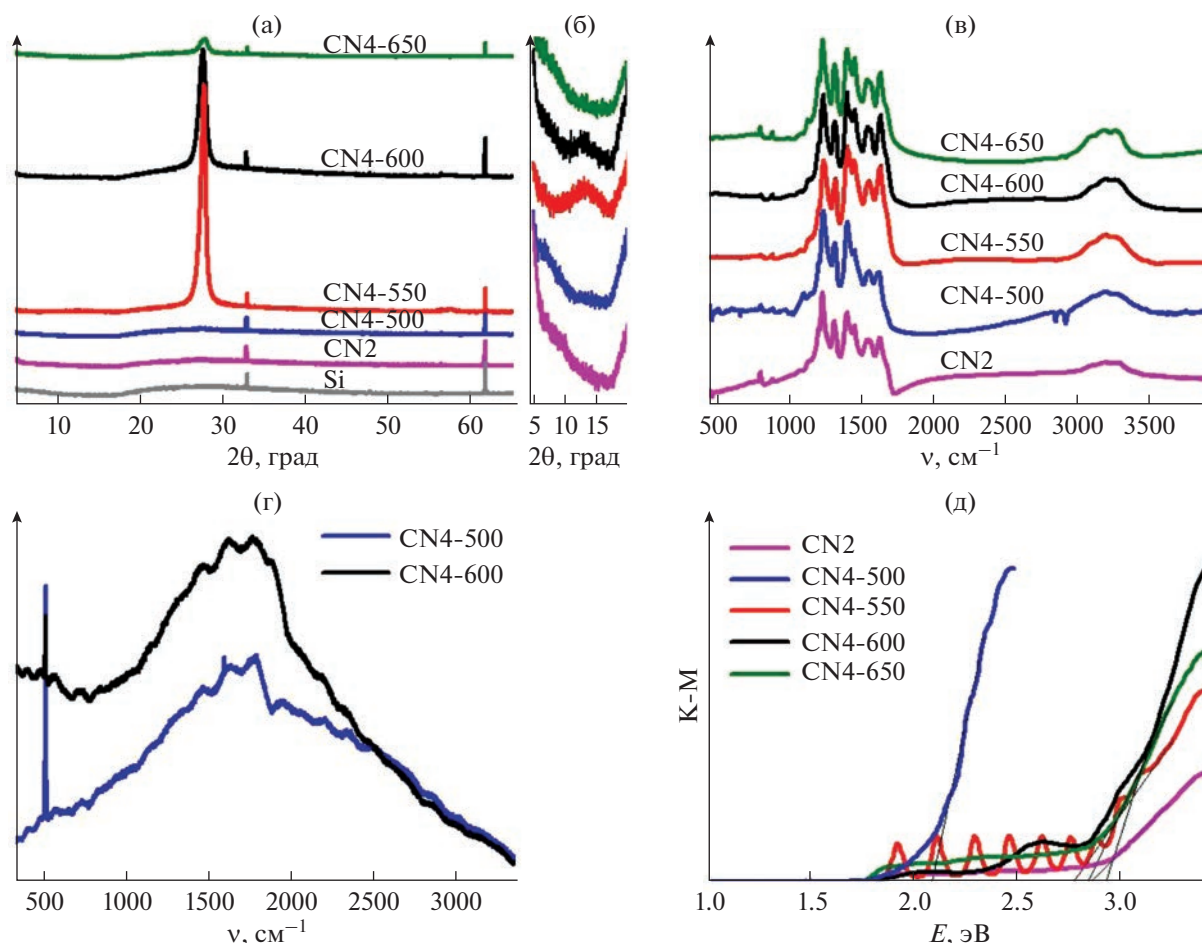


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы (а) и увеличенная область 5° – 20° (б), ИК- (в) и КР-спектры (г), электронные спектры диффузного отражения, преобразованные в координаты Тауца (д), образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

ветствующие индексам Миллера (200) и (400) кремниевой подложки. Согласно представленным результатам, на дифрактограмме пленки, осажденной в конфигурации 2, дополнительные рефлексы отсутствуют, что свидетельствует об ее аморфном состоянии. Для образцов, полученных в конфигурации 4, наблюдается зависимость характера дифрактограмм от температуры синтеза. Дифрактограмма пленки, полученной при 500°C , содержит только рефлексы, относящиеся к кремниевой подложке, в то время как для пленок, осажденных при 550 , 600 и 650°C , фиксируются рентгеновские рефлексы при углах Брэгга $\sim 13.1^{\circ}$ и 27.7° , соответствующие индексам Миллера (100) и (002) графитоподобного нитрида углерода. Направление (002) соответствует межплоскостному расстоянию между листами нитрида углерода мономолекулярной толщины, состоящими из соединенных друг с другом гептазиновых циклов, а (100) – расстояние между гептазиновыми фрагментами [23]. Определенное с помощью уравне-

ния Брэгга–Вульфа на основе данных по положению рефлекса (002) межплоскостное расстояние составило 0.32 нм , что соответствует $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [24, 25]. Средний размер области когерентного рассеяния, оцененный по уширению рефлекса (002), составляет 12.6 , 10.9 и 10.9 нм для температур синтеза 550 , 600 и 650°C соответственно. С ростом температуры осаждения снижаются также интенсивности основных рентгеновских рефлексов, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры графитоподобного нитрида углерода.

ИК-спектры полученных пленок (рис. 3в) содержат набор полос поглощения, типичных для нитрида углерода [26]. Широкая полоса в области $3100\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям N-H в первичных ($-\text{NH}_2$) и вторичных ($=\text{N-H}$) аминогруппах, что указывает на гидрирование некоторых атомов азота в $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Полосы поглощения в диапазоне $1200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ относятся к колебательным модам гетероциклических

соединений углерода и азота. С ростом температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности пиков при 1320 и 1634 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям групп C—N и C=N соответственно. Следует отметить появление в спектрах всех полученных образцов низкоинтенсивного пика в области 1205 см^{-1} , соответствующего связи C—O . Его присутствие указывает на существующее частичное замещение атомов азота кислородом. Низкоинтенсивный пик около 810 см^{-1} относится к радиальной колебательной моде гептазинового кольца. На рис. 3г представлены типичные спектры КР. Интерпретацию спектров затрудняет наличие фонового шума, происходящего от флуоресценции. Однако можно выделить широкую полосу в области $1100\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, обусловленную асимметричными структурными колебаниями C—N , аналогично модам D и G, присутствующим в спектрах углеродных ароматических систем [27]. Данная полоса поглощения фиксируется в спектрах пленок, осажденных в температурном диапазоне $500\text{--}650^\circ\text{C}$. Узкий пик в области 520 см^{-1} относится к колебаниям Si—Si кремниевой подложки.

По данным элементного анализа, в состав пленок входят углерод, азот и кислород. Содержание кислорода уменьшается с ростом температуры синтеза и составляет 5 ат. % для образца, полученного при 500°C , и <1 ат. % для пленок, осажденных при $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Наличие кислорода в пленках обусловлено тем, что при геометрии системы, соответствующей конфигурации 4, синтез проводили в атмосфере воздуха. Промежуточные продукты реакции, реагируя с содержащимся в ней воздухом, встраиваются в процессе образования мелона и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в структуру растущей пленки. Соотношение элементов C/N для образцов, полученных при температурах $550\text{--}650^\circ\text{C}$, находится в диапазоне $0.58\text{--}0.63$, что ниже, чем 0.75 для стехиометрического нитрида углерода. Избыточное содержание азота в пленках связано с неполной конденсацией меламина и подтверждается наличием полосы поглощения от групп NH_2 в ИК-спектрах образцов. Значительное отличие соотношения C/N и содержания O в пленке, полученной при 500°C , вероятно, определяется его низкой толщиной и вследствие этого высоким вкладом вторичной электронной эмиссии с атомов кремния подложки, что искажает данные об элементном составе самой пленки.

Наряду с другими перспективными материалами [28–30] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ широко исследуется в области фотокатализа. Ширина запрещенной зоны является одним из определяющих параметров для протекания фотокаталитических превращений.

Оценку ширины запрещенной зоны образцов проводили при помощи анализа спектров диффузного отражения по методу Кубелки–Мунка. На рис. 3д представлены результаты математической обработки в координатах Тауца. На кривых всех образцов присутствуют интерференционные полосы. Данное явление типично для тонких пленок, интенсивность флуктуаций зависит от структуры и толщины пленок [31]. С ростом температуры синтеза наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны. Для образцов, полученных при температурах 550 , 600 и 650°C , она составила 2.76 , 2.93 и 2.84 эВ соответственно. Полученные значения хорошо соотносятся с литературными данными и подтверждают образование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [25, 32]. Ширина запрещенной зоны образца, полученного при 500°C , составила 2.07 эВ. Такое снижение значения ширины запрещенной зоны характерно для аморфного нитрида углерода [33, 34].

Суммируя описанное выше, можно сделать вывод о том, что химическое осаждение из газовой фазы с использованием меламина в качестве прекурсора позволяет получать гладкие и однородные по толщине пленки окристаллизованного графитоподобного нитрида углерода. Однако выбор меламина в качестве исходного вещества требует внимательного отношения к геометрии системы и температурному режиму источника. Использование стандартных подходов к увеличению скорости роста и толщины осаждаемой пленки, таких как загрузка большей массы навески и увеличение температуры источника, а также сокращение расстояния источник прекурсора–подложка, в случае меламина приводит к пересыщению газовой фазы его парами. Как следствие, становится заметным вклад процесса полимеризации в объеме газовой фазы с образованием порошка, оседающего на поверхности растущей пленки, что ухудшает ее качество. При необходимости получения толстой однородной пленки более целесообразным является ее послойное осаждение в нескольких циклах с использованием загрузки малой массы. Выбор температуры исходного вещества также является важным моментом, поскольку процесс сублимации меламина и перехода в нелетучую фазу меламина происходит в близких температурных интервалах. Температура источника 415°C была выбрана нами как оптимальная. Совокупность приведенных данных позволила сформировать на поверхности подложек, нагретых до $550\text{--}650^\circ\text{C}$, пленки окристаллизованного графитоподобного нитрида углерода, обладающего слоистой микроструктурой и шириной запрещенной зоны $2.76\text{--}2.93$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и оптимизирован процесс CVD-синтеза однородных по толщине слоистых пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с использованием меламина в качестве прекурсора. Послойное нанесение при малых нагрузках прекурсора позволяет осадить пленку толщиной до 1.4 мкм, однако существует возможность достичь больших величин за счет многократного повторения экспериментального цикла. Анализ с использованием комплекса физико-химических методов показал, что пленки, осажденные при температурах 550°C и выше, имеют кристаллическую структуру. На основании результатов спектроскопии диффузного отражения установлено, что данные образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ поглощают излучение в видимом диапазоне и имеют ширину запрещенной зоны 2.76–2.93 эВ, благодаря чему могут представлять интерес в области фотокатализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку по гранту № 22-79-00173 в части оптимизации методики синтеза пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и по гранту № 21-13-00314 в части исследования оптических свойств покрытий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y.Y., Cohen M.L. // Science. 1989. V. 245. P. 841. <https://doi.org/10.1126/science.245.4920.841>
2. Deng X., Hattori T., Umehara N. et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 621. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.025>
3. Contreras E., Bolívar F., Gómez M.A. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 414. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.095>
4. Liu X., Umehara N., Tokoroyama T. et al. // Tribol. Int. 2019. V. 131. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.10.022>
5. Li X., Xing M. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 158. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.11.004>
6. Wu Q., Qianku Hu Q., Hou Y. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 385402. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aada2c>
7. Du J., Li X. // J. Alloys Compd. 2020. V. 815. P. 152324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152324>
8. Khanis N.H., Ritikos R., Kamal S.A.A. et al. // Materials. 2017. V. 10. P. 102. <https://doi.org/10.3390/ma10020102>
9. Kovacevic E., Strunskus T., Santhosh N.M. et al. // Carbon. 2021. V. 184. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.008>
10. Fina F., Callear S.K., Carins G.M. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 2612. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00411>
11. Dong G., Zhang Y., Pan Q. et al. // J. Photochem. Photobiol. C. 2014. V. 20. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>
12. Fu J., Yu J., Jiang C. et al. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1701503. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701503>
13. Козлов Д.А., Артамонов К.А., Ревенко А.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 646. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050105>
14. Fidan T., Torabfam M., Saleem Q. et al. // Adv. Energy Sustain. Res. 2021. V. 2. P. 3. <https://doi.org/10.1002/aesr.202000073>
15. Peng G., Xing L., Barrio J. et al. // Angew. Chem. 2018. V. 57. P. 1186. <https://doi.org/10.1002/anie.201711669>
16. Darkwah W.K., Ao Y. // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 388. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2702-3>
17. Guo W., Ming S., Chen Z. et al. // ChemElectroChem. 2018. V. 5. P. 3383. <https://doi.org/10.1002/celec.201801045>
18. Majumder S. // Micro and Nano Technologies: Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis. Amsterdam: Elsevier, 2022. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.078>
19. Wang J., Miller D.R., Gillan E.G. // Chem. Commun. 2002. P. 2258. <https://doi.org/10.1039/B207041C>
20. Yadav R.M., Kumar R., Aliyan A. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2644. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05108B>
21. Thomas A., Fischer A., Goettmann F. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 4893. <https://doi.org/10.1039/B800274F>
22. Sattler A., Pagano S., Zeuner M. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 13161. <https://doi.org/10.1002/chem.200901518>
23. Hong Y., Li C., Li D. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 14103. <https://doi.org/10.1039/C7NR05155G>
24. Vu N.N., Nguyen C.C., Kaliaguine S. et al. // ChemSusChem. 2018. V. 12. P. 291. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802394>
25. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721>
26. Miller T.S., Belen Jorge A., Suter T.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 15613. <https://doi.org/10.1039/C7CP02711G>

27. *Durairaj A., Sakthivel T., Ramanathan S. et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 6476.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03279>
28. *Dongmei He, Du L., Wang K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1986.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130040>
29. *Zhang Y.M., An C.W., Zhang D.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050223>
30. *Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Исайкина О.Я. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 107.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21010074>
31. *Cesaria M., Caricato A.P., Martino M.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 031105.
<https://doi.org/10.1063/1.4890675>
32. *Reddy K.R., Reddy C.H.V., Nadagouda M.N. et al.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 238. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.075>
33. *Dubov O., Marcé J.G., Fortuny A. et al.* // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. P. 4970.
<https://doi.org/10.1007/s10853-022-06906-5>
34. *Kang Y., Yang Y., Yin L.C. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 4572.
<https://doi.org/10.1002/adma.201501939>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.8'045.5+535.377

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В LiMgPO_4

© 2023 г. М. О. Калинин^{a, *}, Д. А. Акулов^a, О. И. Гырласова^a, Р. М. Абашев^{a, b}, А. И. Сюрдо^{a, b},
Н. И. Медведева^a, Д. Г. Келлерман^a

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

^bУральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kalinkin@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Впервые проведено исследование литий-магниевого фосфата LiMgPO_4 , допированного фтором. Обнаружено, что фтор значительно усиливает интенсивность термостимулированной люминесценции. Для нахождения предпочтительных позиций фтора и структурных искажений, вызванных гетероэлементами замещения, в работе выполнены первопринципные расчеты, которые показали, что фтор не входит в тетраанион $(\text{PO}_4)^{3-}$, а способствует образованию кластеров, содержащих одновременно ионы лития и фтора.

Ключевые слова: фосфат, фторид лития, термолюминесценция, дозиметрия, дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X22601328, **EDN:** LOUCIV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время источники ионизирующих излучений широко используются в промышленности, энергетике, медицине и научных исследованиях [1–8], и это вызывает необходимость поиска новых материалов, пригодных для дозиметрического контроля. Одним из наиболее эффективных методов такого контроля является метод стимулированной люминесценции [9]. Суть метода состоит в следующем: под действием ионизирующего облучения в дозиметрическом материале генерируется большое количество носителей заряда, которые захватываются ловушками и высвобождаются из них только при дополнительной оптической (ОСЛ) или термической (ТСЛ) стимуляции; высвободившиеся электроны и дырки рекомбинируют с испусканием фотонов, регистрация которых и позволяет получать дозиметрическую информацию. Хороший дозиметрический материал должен без потерь сохранять накопленную энергию ионизирующего излучения в течение продолжительного времени, быть химически и термически стабильным, при этом интенсивность стимулированной люминесценции должна быть пропорциональна аккумулярованной дозе. Кроме того, для использования материала в персональной дозиметрии его эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}}$ не должен сильно отличаться от атомного номера тканей человеческого организма. Всем этим требованиям отве-

чает литий-магний фосфат со структурой оливина (LiMgPO_4) [10–13]. Как показано в [14, 15], LiMgPO_4 может быть использован как в ОСЛ-, так и в ТСЛ-дозиметрии, он стабилен, имеет линейную дозовую зависимость и $Z_{\text{эф}} = 11.44$, близкий к величине, характерной для широко используемого в люминесцентной дозиметрии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{C}$ ($Z_{\text{эф}} = 11.28$) [16]. Самым распространенным способом усиления дозиметрического отклика LiMgPO_4 , равно как и других оптических матриц, является допирование. Чаще всего для этой цели используются редкоземельные элементы, например тербий [17] и эрбий [18], или комбинация элементов, такая как Tb, В [13], Tb, Tm [11]. Имеется информация о том, что частичная замена лития в LiMgPO_4 на натрий способствует увеличению интенсивности термолюминесценции [19]. Установлена двоякая роль дефектности в процессе стимулированной люминесценции: с одной стороны, нейтральные и заряженные кислородные вакансии выступают в роли ловушек, наличие которых является необходимым условием стимулированной люминесценции [20, 21], а с другой — дефекты, находящиеся на поверхности зерен, являются центрами рассеяния при люминесценции и уменьшают световыход [22]. Для улучшения межзеренных контактов и получения высокоплотной и прозрачной оптической керамики могут быть использованы легкоплавкие флюсы. Так, улучшение оптических характеристик

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки LiMgPO_4 , допированного фтором

Параметр	LiMgPO_4	2%LiF
$a, \text{\AA}$	10.1424(4)	10.1453(4)
$b, \text{\AA}$	5.90572(2)	5.9080(2)
$c, \text{\AA}$	4.6911(18)	4.6938(2)
$V, \text{\AA}^3$	280.99(2)	281.34(2)

NaCaPO_4 : Eu^{3+} при добавлении NH_4Cl в качестве флюса показано авторами [23]. Аналогичный эффект был достигнут в случае KSrPO_4 : Eu^{2+} при использовании NaCl [25].

В настоящей работе изучена возможность усиления термолюминесцентных свойств LiMgPO_4 путем дополнительного отжига фосфата в присутствии легкоплавкой фазы фторида лития (LiF , $t_{\text{пл}} = 840^\circ\text{C}$). Обнаружено значительное увеличение интенсивности сигнала ТСЛ. Показано, что оно вызвано не улучшением межзеренных контактов, а вхождением фтора в решетку фосфата. Для нахождения предпочтительных позиций фтора и структурных искажений, вызванных гетероэлементами замещением, в работе проведены первопринципные расчеты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литий-магний-фосфат синтезировали твердофазным методом из карбоната лития (Li_2CO_3 , 99.99%), карбоната магния основного водного ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%) и дигидроортофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 99.99%). Все использованные реактивы имели квалификацию “ос. ч.”. Перед началом синтеза все реагенты прокаливали в печи при температуре 150°C для удаления адсорбированной влаги. Рассчитанные навески реагентов были перетерты в агатовой ступке и подвергнуты термообработке последовательно при 300 (5 ч), 600 (5 ч) и 900°C (10 ч). К готовому фосфату добавляли фторид лития (LiF) в количестве от 1 до 10%. Образцы после перетирания отжигали при 1000°C в течение 5 ч.

Рентгенофазовый анализ соединений проводили методом рентгеновской порошковой дифракции с помощью аппарата Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для определения фазового состава полученных образцов использовали программный пакет WinXPOW и базу данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2016).

Для облучения образцов непрерывным рентгеновским излучением применяли рентгеновскую

трубку Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод, $U = 30$ кВ, $I = 1\text{--}40$ мА). Кривые ТСЛ получали на экспериментальной установке, разработанной на кафедре экспериментальной физики УрФУ. Скорость нагрева составляла 4 град/с, диапазон температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$. Для измерения образец массой 10 мг помещали в серебряный тигель. Сигнал ТСЛ регистрировали фотомножителем ФЭУ-130 с пониженной чувствительностью к тепловому излучению нагревателя.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP [25, 26] и обобщенного градиентного приближения в представлении PBE [27] для обменно-корреляционного функционала. Электронные и ядерные взаимодействия рассмотрены в рамках подхода проекционных присоединенных волн с энергией обрезания плоских волн 400 эВ. Расчеты проведены для суперъячеек, содержащих 112 атомов (16 формульных единиц), для которых была использована сетка k -точек $4 \times 6 \times 8$ по схеме разбиения Монкхорста–Пака [28]. Для всех исследуемых структур проведена оптимизация геометрии с варьированием атомных координат с критерием сходимости по энергии 10^{-5} эВ и максимальным значением атомных сил 0.02 эВ/Å при фиксированных параметрах решетки. Электро-нейтральность ячейки при замещении атома кислорода на фтор скомпенсирована добавлением однородно распределенного заряда (uniform background charge).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных образцов. Рентгенограмма исходного LiMgPO_4 хорошо согласуется со стандартными данными ICDD (0-084-0342). Примесей не обнаружено, все рефлексы индексируются в орторомбической структуре типа оливина с пр. гр. $Pnma$. До содержания фторида лития 2 вес. % образцы остаются однофазными и присутствие дополнительных фторсодержащих фаз не фиксируется. Обнаружено небольшое увеличение объема элементарной ячейки LiMgPO_4 (табл. 1), свидетельствующее о вхождении фтора в решетку фосфата. По данным сканирующей микроскопии, в присутствии фтора происходит заметное уменьшение размера зерен (рис. 2). Область гомогенности по фтору очень узкая. Установлено, что достаточно уже 3% LiF для разрушения фосфата с образованием смеси фаз, включающей $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ [29].

Проведено исследование термолюминесценции образцов системы $\text{LiMgPO}_4\text{--LiF}$, подвергнутых рентгеновскому облучению дозой 3 г. Кривая свечения LiMgPO_4 подробно описана в [22]. Она состоит из перекрывающихся пиков в диапазоне

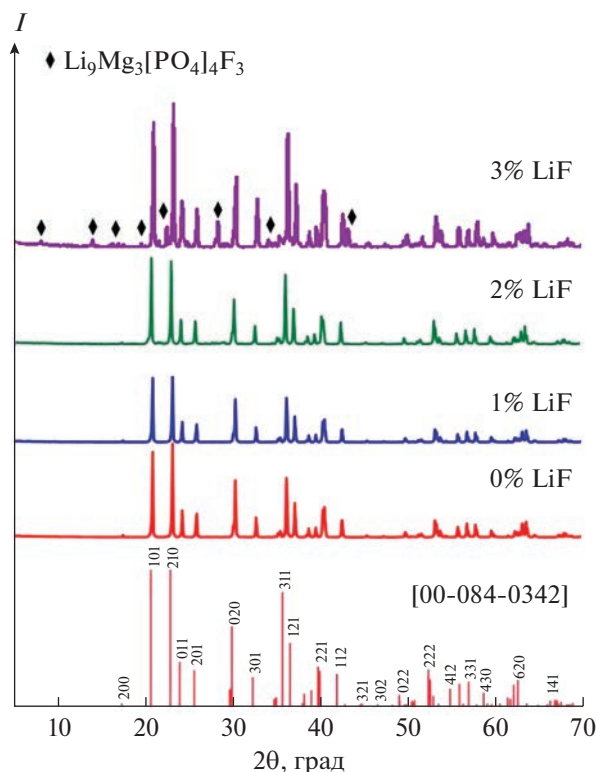


Рис. 1. Дифрактограммы LiMgPO_4 – LiF . Знаком $\blacklozenge$ отмечены рефлексы, относящиеся к фазе $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$, приведенные в статье [29].

температур 50–300°C. Присутствуют три достаточно интенсивных пика при 92, 137 и 217°C и трудноразделимые пики меньшей интенсивности. Как видно из рис. 3, при введении фтора в структуру LiMgPO_4 резко увеличивается относительная интенсивность пика при 137°C, однако главное заключается в том, что происходит резкое усиление суммарной интенсивности сигнала. Для образца с 2% LiF она почти на порядок превосходит интенсивность термолюминесценции исход-

ного LiMgPO_4 . Поскольку LiF является известным термолюминесцентным материалом [30], необходимо было проверить, не обусловлен ли наблюдаемый эффект присутствием в образце аморфного фторида лития, который не обнаруживается методом РФА. Для этого наряду с исследуемыми образцами в тех же условиях был испытан и чистый LiF . Как видно из данных, представленных на рис. 3, для фторида лития характерна термолюминесценция с максимумом интенсивности при 245°C, что согласуется с литературными данными [30]. Этот максимум находится на периферии области высвечивания фосфата. Следовательно, усиление ТСЛ в литий-магний фосфате является результатом фторирования последнего, на это указывает и отмеченное выше увеличение объема элементарной ячейки. Усиление сигнала ТСЛ может быть обусловлено увеличением количества ловушек при гетеровалентном замещении. Такой сценарий реализуется, например, в SnO_2 , допированном фтором [31].

Для нахождения предпочтительных позиций фтора в литий-магний фосфате и структурных искажений, вызванных его присутствием, мы провели квантово-химические расчеты для ячейки $\text{Li}_{16}\text{Mg}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{63}\text{F}$ (соответствует составу $\text{LiMgPO}_{3.9375}\text{F}_{0.0625}$), в которой фтор замещает одну из неэквивалентных позиций кислорода $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ или $\text{O}(3)$ (рис. 4). Наличие трех кристаллографически неэквивалентных позиций кислорода в структуре LiMgPO_4 было установлено в [32].

Как видно из табл. 2, наличие фтора в решетке кислорода приводит к существенным локальным искажениям. Для всех занимаемых позиций резко возрастает расстояние между фтором и ближайшим атомом фосфора (от 1.53–1.57 до 2.22–2.41 Å), но существенно уменьшается расстояние до лития (от 2.10–2.16 до 1.92–1.95 Å). Расстояние фтора до ближайшего атома магния лишь немного уменьшается.

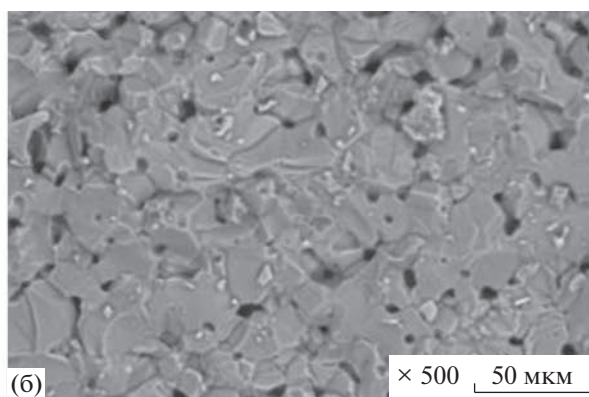
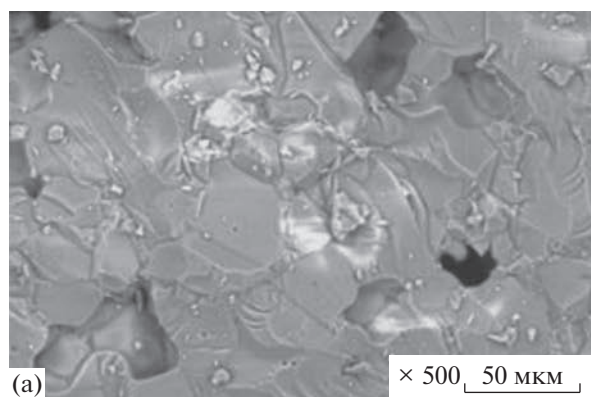
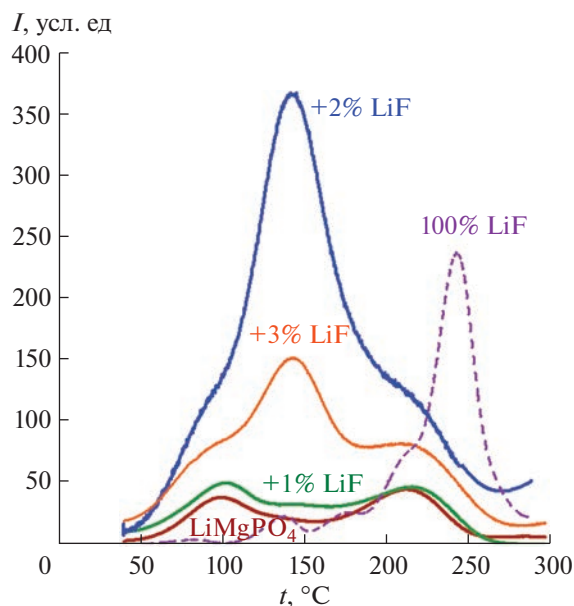
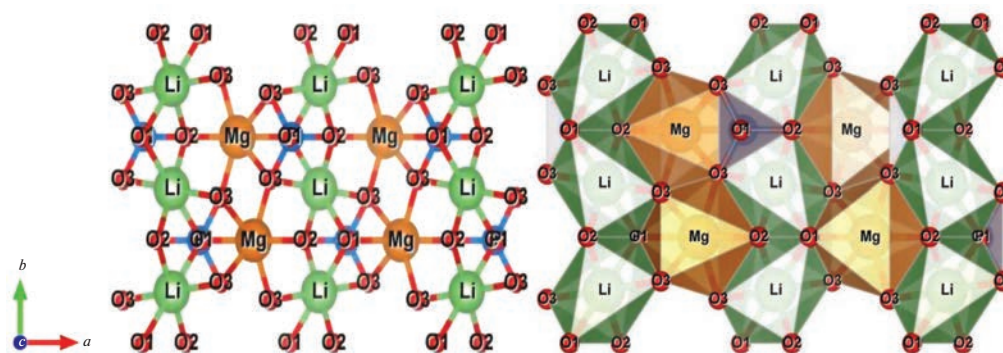


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) LiMgPO_4 (а) и $\text{LiMgPO}_4 + 2\%\text{LiF}$ (б).

Рис. 3. Термолюминесценция $\text{LiMgPO}_4\text{--LiF}$.Рис. 4. Кристаллическая структура LiMgPO_4 .

Расчеты полной энергии для трех возможных случаев показывают, что замещение позиции O(2) является наиболее предпочтительным по сравнению с O(3) и O(1) с выигрышем энергии 0.14 и 0.36 эВ соответственно. Наиболее выгодная для фтора позиция O(2) характеризуется двумя связями Li–F с минимальным расстоянием и максимальным расстоянием P–F. Это означает, что

атом фтора в литиевых фосфатах должен располагаться на небольшом расстоянии от лития и не входить в кластер PO_4 , который, по-видимому, частично замещается кластером, одновременно содержащим ионы лития и фтора (например, LiF_4).

Ранее авторы [33] при изучении системы $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--LiF}$ установили образование твердых растворов между фосфатом и фторидом лития (до

Таблица 2. Межатомные расстояния в LiMgPO_4 и $\text{LiMgPO}_{3.9375}\text{F}_{0.0625}$, Å

Атом	LiMgPO_4			$\text{LiMgPO}_{3.9375}\text{F}_{0.0625}$		
	Li–O	Mg–O	P–O	Li–F	Mg–F	P–F
O(1)	Две связи 2.16	2.11	1.53	Две связи 1.95	2.04	2.22
O(2)	Две связи 2.10	2.05	1.55	Две связи 1.92	2.01	2.41
O(3)	2.15	2.05, 2.17	1.57	1.93	1.99, 2.16	2.39

11 мол. % LiF) и предложили механизм анионного гетеровалентного изоморфизма, состоящий в замещении аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$ координационным тетраэдром $(\text{LiF}_4)^{3-}$. Предложенный механизм образования твердого раствора хорошо согласуется с результатами наших квантово-химических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез литий-магниевого фосфата LiMgPO_4 , допированного фтором. Показано, что растворимость фтора в фосфате составляет 2.5 мол. %. Первопринципные расчеты полной энергии позволили сделать вывод о том, что атом фтора в литиевых фосфатах располагается вблизи лития и не входит в кластер PO_4 . Установлено, что интенсивность термолюминесценции LiMgPO_4 при введении фтора может быть повышена почти на порядок. Анализ кривых свечения доказал, что усиление ТСЛ в литий-магниево фосфате является результатом фторирования, а не присутствия в образце аморфного фторида лития. Уменьшение интенсивности ТСЛ при больших содержаниях фтора объясняется образованием примесной фазы $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 20-13-00121).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdel Rahman R.O., Hung Y.T. // Water. 2020. V. 12. P. 19. <https://doi.org/10.3390/w12010019>
2. Pyshkina M.D., Nikitenko V.O., Zhukovsky M.V., Ekidin A.A. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2174. P. 020158. <https://doi.org/10.1063/1.5134309>
3. Noor N.M., Fadzil M.S.A., Ung N. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 126. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
4. Rivera T. // Appl. Radiat. Isot. 2012. V. 71. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
5. Sears D.W., Sears H., Sehlke A., Hughes S.S. // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2018. V. 349. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.022>
6. Miyahara M.M., Sugi E., Katoh T. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. P. 705. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.022>
7. Ivanov S.A., Stash A.I., Bush A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 588. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050096>
8. Sidorov A.I., Kirpichenko D.A., Yurina U.V., Podsvirov O.A. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 118. <https://doi.org/10.1134/S1087659621020140>
9. Antonov-Romanovsky V.V. // J. Phys. Radium. 1956. V. 17. P. 694. <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234423>
10. Menon S.N., Singh A.K., Kadam S. et al. // J. Food Proc. Preserv. 2019. V. 43. P. 13891. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13891>
11. Guo J., Tang Q., Zhang C. et al. // J. Rare Earths. 2017. V. 35. P. 525. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60943-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60943-8)
12. Gieszczyk W., Bilski P., Kłosowski M. et al. // Radiat. Measur. 2018. V. 113. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.03.007>
13. Palan C.B., Bajaj N.S., Soni A., Omanwar S.K. // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. P. 1157. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1261-4>
14. Dhabeekar B., Menon S.N., Raja E.A. et al. // Nucl. Instr. Methods Phys. B. 2011. V. 269. P. 1844. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.05.001>
15. Bajaj N.S., Palan C.B., Koparkar K.A. et al. // J. Lumines. 2016. V. 175. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.003>
16. Chougankar M.P., Kumar M., Bhatt B.C. // Int. J. Lum. Appl. 2012. V. 2. P. 194.
17. Keskin I.Ç., Türemis M., Katı M.I. et al. // J. Lumines. 2020. V. 225. P. 117276. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117276>
18. Kellerman D.G., Kalinkin M.O., Abashev R.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 27632. <https://doi.org/10.1039/d0cp05185c>
19. Kalinkin M.O., Akulov D.A., Medvedeva N.I. et al. // Mater. Today Com. 2022. V. 31. P. 103346. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103346>
20. Modak P., Modak B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 16244. <https://doi.org/10.1039/D0CP02425B>
21. Kellerman D.G., Medvedeva N.I., Kalinkin M.O. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 766. P. 626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.328>
22. Kalinkin M.O., Abashev R.M., Zabolotskaya E.V. et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 046206. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf3d3e>
23. Peng Y.M., Su Y.-K., Yang R.-Y. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1946. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.039>
24. Su Y.-K., Peng Y.M., Yang R.-Y., Chen J.-L. // Opt. Mater. 2012. V. P. 1598. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.019>
25. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>

26. *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
27. *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
28. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B: Solid State. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
29. *Ben Yahia H., Shikano M., Takeuch T. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 5858.
<https://doi.org/10.1039/c3ta15264b>
30. *Berger T., Hajek M.* // Radiat. Measur. 2008. V. 43. P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.029>
31. *Kumar V., Nagarajan R.* // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 530. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.02.021>
32. *Hanic F., Handlovic M., Burdova K., Majling J.* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1982. V. 12. P. 99.
<https://doi.org/10.1007/BF01161009>
33. *Zimina G.V., Tsygankova M., Sadykova M. et al.* // MRS Advances. 2018. V. 3. P. 1309.
<https://doi.org/10.1557/adv.2017.622>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.312.6;621.315.57;66.095.26;678

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2023 г. В. А. Кузнецов^{а, б, *}, А. А. Федоров^{а, б}, Б. Ч. Холхоев^с,
Е. Н. Ткачев^а, А. С. Буинов^с, В. Ф. Бурдуковский^с

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

^бНовосибирский государственный технический университет, пр-т Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

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

*e-mail: vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Получены и охарактеризованы высокотемпературные композиционные материалы на основе одностенных углеродных нанотрубок в полимерной матрице полибензимидазола с массовым содержанием нанотрубок от 1 до 5%. Пленочные образцы композитов получены методом полива из раствора дисперсий нанотрубок в 2%-ном растворе полибензимидазола в N-метил-2-пирролидоне. Исследованы температурные зависимости электросопротивления композитов в диапазоне от комнатной температуры до 300°C в условиях высокого вакуума при давлении $<1 \times 10^{-3}$ Па. Показано, что первый цикл нагрева до 300°C приводит к увеличению электросопротивления образцов при комнатной температуре, связанному с десорбцией кислорода с нанотрубок. Для композитов с 5 и 1 мас. % нанотрубок изменение составило около 1.4 и 500 раз соответственно. Такое увеличение является обратимым — при помещении образцов на воздух электросопротивление релаксирует к исходному значению. О термической стабильности композитов говорит повторяемость последующих циклов нагрева и данные термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: полибензимидазол, энергия активации, электросопротивление, теплостойкие полимеры

DOI: 10.31857/S0044457X22601511, EDN: LPLQSM

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одной из актуальных проблем сенсорной электроники является создание чувствительных элементов тензорезисторов на основе полимерных композитов, в том числе высокотемпературных [1]. Для создания таких композитов перспективными являются материалы в виде полимерной матрицы с распределенными в объеме электропроводящими наполнителями. Данные материалы в ближайшее время могут найти применение в производстве не только экспериментальных лабораторных образцов, но и реальных сенсорных элементов датчиков различных механических величин для рынка [2–6].

В качестве электропроводящих наполнителей в подавляющем большинстве работ из-за доступности и уникальных качеств используются углеродные наноструктурированные наполнители, такие как много- и одностенные углеродные нанотрубки, высокорасщепленные графиты, графитовые нанопластины или графитовая сажа [7–14], при-

дающие конечным композитам улучшенные не только электропроводящие свойства, но и механические. В качестве самих полимерных матриц к настоящему моменту исследован целый ряд полимеров, таких как полиметилметакрилат, термопластичный полиуретан, полистирол, эпоксидная смола, полиамид и др. [8, 15].

Для высокотемпературных приложений на сегодняшний день имеются результаты по созданию тензорезисторов на основе полиимида [1, 16]. Однако более перспективным полимером за счет больших возможных температур эксплуатации является полибензимидазол (ПБИ), для которого характерны температура стеклования $>350^\circ\text{C}$ и температура длительного использования на воздухе с сохранением механических свойств $\sim 300^\circ\text{C}$ с возможностью кратковременных нагревов до 500°C [17–19]. Одними из перспективных электропроводящих наполнителей для ПБИ являются углеродные нанотрубки, поскольку ПБИ способен за счет сопряженной ароматической системы стаби-

лизировать углеродные нанотрубки в коллоидных дисперсиях, препятствуя их агрегации за счет π – π -взаимодействия, что способствует гомогенному распределению наполнителя в полимерной матрице [20, 21]. С точки зрения практических применений композитов на основе ПБИ в сенсорной тензорезистивной электронике, где необходимы большие удлинения при разрыве, в составе ПБИ необходимо наличие гибких сегментов. Этому условию в семействе полибензимидазолов хорошо удовлетворяет поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-добензимидазол (ОПБИ), который имеет более эластичную макромолекулярную цепь по сравнению с традиционными ПБИ за счет наличия мостиковой эфирной группы.

Таким образом, разработка новых полимерных композиционных материалов на основе ОПБИ и углеродных нанотрубок для задач высокотемпературной электроники с температурами эксплуатации вплоть до 300°C в общем, и для задач создания высокотемпературных чувствительных к механической деформации сенсорных элементов, в частности, является перспективной.

Цель настоящей работы – синтез и характеристика электропроводящих пленочных композиционных материалов на основе матрицы ОПБИ с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) в качестве электропроводящей фазы и исследование температурных зависимостей электросопротивления композитов в диапазоне температур от комнатной до 300°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ОПБИ и композитов. ОПБИ получали высокотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина (ДАБ, $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich) и 4,4'-дихлорбензидина (ДКДБ, 99%, Aldrich) в реагенте Итона аналогично ранее описанным методикам [22–26]. Спектр ^1H ЯМР ОПБИ (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 13.0 (N–H), 7.3–8.3 (C_{Ar} –H). Рассчитано для элементарного звена ОПБИ $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ (%): C 78.00; H 4.00; N 14.00. Найдено (%): C 77.79; H 4.43; N 13.94.

Дисперсии ОУНТ получали ультразвуковой обработкой нанотрубок в 2%-ном растворе ОПБИ в *N*-метил-2-пирролидоне (МП, ХимРеактивСнаб). Полученные гомогенные дисперсии с различным содержанием ОУНТ равномерно распределяли на стеклянных подложках и сушили в течение 12 ч при 60°C. Далее пленки снимали с подложек и высушивали дополнительно в течение 12 ч при 100°C и такое же время при 200°C.

Методы исследования. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Alpha (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Образцы снимали в виде таблеток с KBr. Спектры

^1H ЯМР полимеров регистрировали на спектрометре Varian Inova 400 с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе STA 449 C14/G Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 град/мин.

Температурные зависимости электросопротивления композитов измеряли в оригинальной установке в условиях высокого вакуума при давлении $< 1 \times 10^{-3}$ Па. Скорость нагрева и охлаждения не превышала 0.4 град/мин. Экспериментальные образцы представляли собой полоски композитов размерами около 2×8 мм и толщиной ~50 мкм. Электрические контакты к образцам выполняли серебряной пастой типа DOTE D500. Электросопротивление постоянному току измеряли четырехконтактным методом с использованием источника питания, стабилизированного по напряжению, Keysight E36312A. В качестве вольтметра использовали мультиметр Keithley 2010. Напряжение на источнике питания выбирали таким образом, чтобы падение напряжения на потенциальных контактах образцов было меньше предельного, при котором имеет место локальный разогрев контактов между нанотрубками в путях протекания тока через образцы, и составляло для всех образцов не более 0.6 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе осуществляли синтез высокомолекулярного пленкообразующего ОПБИ согласно схеме, представленной на рис. 1. Среди широкого многообразия различных способов получения полимеров данного класса был выбран метод высокотемпературной поликонденсации ДАБ и ДКДБ с использованием реагента Итона в качестве конденсирующей среды. Как показано ранее [23], он позволяет получать ОПБИ с наибольшими молекулярно-массовыми характеристиками. В свою очередь это позволит получать на его основе материалы с улучшенными механическими свойствами и термостойкостью, обусловленными более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Состав и строение полученного ОПБИ подтверждено данными элементного анализа (см. экспериментальную часть), а также ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР ОПБИ наблюдается резонанс групп NH при 13.0 м.д., в то время как ароматические протоны резонируют при 7.3–8.3 м.д. В ИК-спектре (рис. 2а) наблюдаются полосы поглощения при 1662, 1481 и 1240 cm^{-1} , характерные для связей $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ бензимидазольных циклов и *n*-оксидифениленовых фрагментов соответственно. Кроме того, наблюдаются полосы при 3067 cm^{-1} водородносвязан-

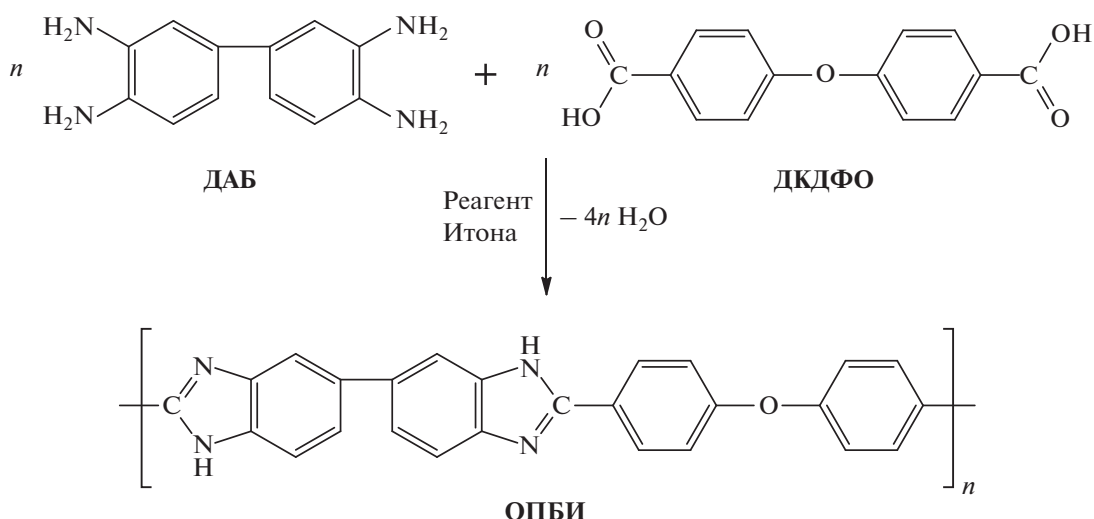


Рис. 1. Схема синтеза ОПБИ.

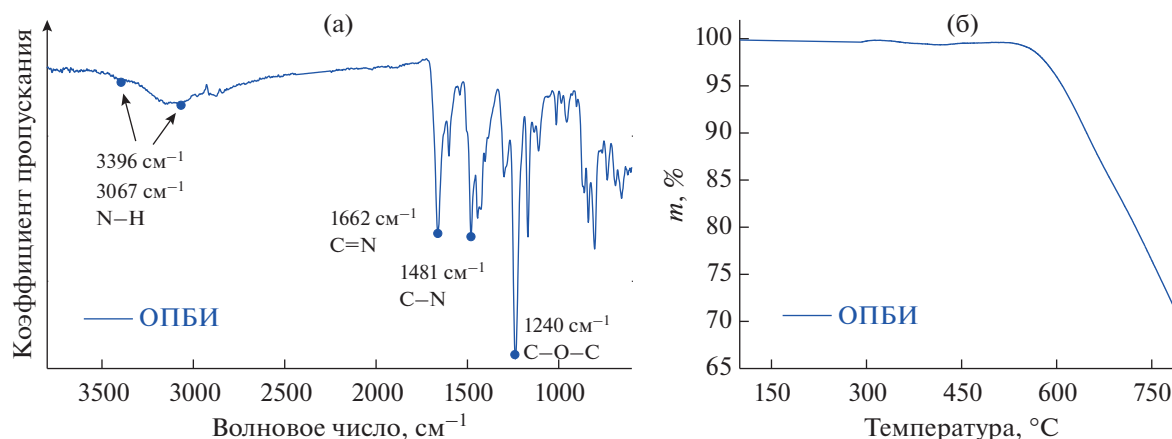


Рис. 2. ИК-спектр (а) и ТГА-кривая (б) синтезированного образца ОПБИ.

ных N—H...N групп, а также при 3396 см^{-1} несвязанных NH-групп. Наличие межмолекулярных водородных связей может способствовать образованию плотной многоуровневой упаковки макромолекул.

Поскольку основной целью настоящей работы являлось получение высокотемпературных композиционных материалов, полученный ОПБИ исследовали методом ТГА. Известно, что полимеры семейства ПБИ являются гигроскопичными [27]. В связи с этим для исследования методом ТГА перед измерением кривой массопотери образец ОПБИ выдерживали при 200°C в течение 2 ч непосредственно в анализаторе. Как видно из рис. 2б, использование такого подхода позволяет полностью удалить влагу, поскольку не наблюдается каких-либо потерь массы в указанном температурном интервале. Это, в свою очередь, позволяет оценить температурную стабильность са-

мого ОПБИ без учета потерь влаги и остаточного растворителя. Наблюдается 5%-ная потеря массы при температуре 609°C , а при 800°C полимер сохраняет 69% от исходной массы. Таким образом, ОПБИ демонстрирует чрезвычайно высокую термостойкость, характерную для данного класса полимеров, и может использоваться для получения высокотемпературных композиционных материалов.

ОПБИ проявляет хорошую растворимость в растворителях амидного типа, в частности в МП. В то же время хорошо известно, что МП является одним из лучших растворителей для получения стабильных коллоидных дисперсий ОУНТ. Ранее показано, что ПБИ различного строения способны стабилизировать углеродные нанотрубки в растворе, препятствуя их агрегации за счет π – π -взаимодействия [20, 21]. Все это позволило получить устойчивые дисперсии ОУНТ в 2%-ном растворе

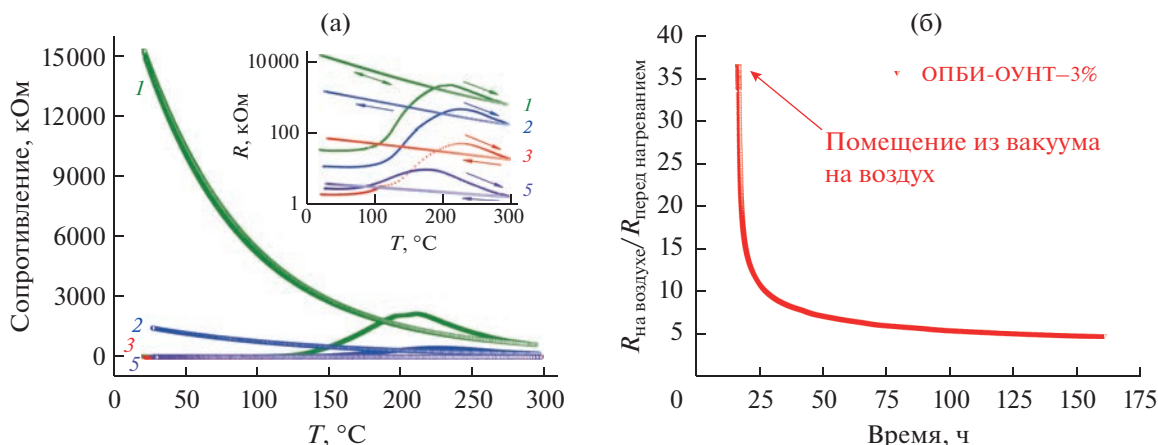


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления композитов ОУНТ в матрице ОПБИ (а). Цифрами указано содержание ОУНТ в ОПБИ, мас. %. На вставке приведены зависимости в полулогарифмическом масштабе. Направление стрелок показывает ход температуры. Для образца с 1%-ным содержанием ОУНТ приведено два цикла, совпадающих друг с другом. Релаксационная кривая (б) для образца с 3 мас. % ОУНТ в матрице ОПБИ — зависимость относительного изменения электросопротивления от времени. Стрелкой обозначен момент времени, когда образец после предварительного отжига был помещен из измерительной камеры на воздух.

ОПБИ в МП. В рамках настоящей работы были сформированы пленочные композиты с содержанием 1, 2, 3 и 5 мас. % ОУНТ в матрице ОПБИ. Как установлено впоследствии, при меньшем содержании ОУНТ в ОПБИ композиты получались неэлектропроводящими. Это отличается от работ, приведенных в обзоре [28], где указывается порог перколяции < 0.1 мас. % ОУНТ в композитах, что связано с тем, что ОУНТ в композитах имеют непосредственные контакты между собой, но в случае ОПБИ ОУНТ разделены за счет π – π -взаимодействия с ОПБИ.

Для всех сформированных пленочных образцов композитов были измерены температурные зависимости электросопротивления (рис. 3а). На полученных зависимостях можно выделить три характерных участка при первом нагреве образцов: уменьшение электросопротивления от комнатной температуры до 70–100°C, дальнейшее увеличение электросопротивления до 180–220°C и последующее уменьшение вплоть до 300°C. Такие особенности можно объяснить следующим образом. Первый участок уменьшения электросопротивления является ожидаемым, поскольку увеличение электросопротивления при увеличении температуры ожидаемо только в случае достаточно толстых образцов бумаги ОУНТ (buckypaper), где проводимость имеет металлический характер, обусловленный перколяционной сетью металлических ОУНТ [29]. А для тонких образцов сети ОУНТ и ОУНТ, разделенных диэлектрическими прослойками, характерно уменьшение электросопротивления с ростом температуры [29]. Аргументом в пользу наличия прослоек между отдельными ОУНТ в путях протекания тока через образцы служит долговременная стабильность

коллоидных дисперсий, из которых были сформированы композиты, которая достигается за счет π – π -взаимодействия ОПБИ и МП с ОУНТ. Такая стабильность была бы невозможной, если бы нанотрубки контактировали между собой, образовывали агломераты и выпадали в осадок. Дальнейшее увеличение электросопротивления при росте температуры связано с активным удалением воды и остаточного растворителя из композитов, что, вероятно, приводит к вспучиванию композитов. Такое представление логично предположить, поскольку ОПБИ образует плотную упаковку за счет сильных межмолекулярных водородных связей, и удаление воды и МП будет затруднено без увеличения ОПБИ в объеме. Такое увеличение композитов в объеме приводит к росту расстояния между нанотрубками в путях протекания тока через образцы и, соответственно, увеличивает их электросопротивление. Дальнейшее падение связано с уменьшением образцов в объеме наряду с поведением композитов, описанным для первого участка.

После первого цикла нагрева следует ожидать либо полного удаления влаги и остаточного растворителя из образцов, либо их незначительные остатки. И, соответственно, при охлаждении образцов их влияние на электросопротивление композитов не должно проявляться. Действительно, охлаждение и дальнейшее циклирование демонстрируют повторяемость кривых электросопротивления. Так, на рис. 3а на примере образца ОПБИ с 1 мас. % ОУНТ приведено два цикла нагрева и охлаждения. Видно, что второй цикл повторяет ход кривой первого охлаждения. Отличие наклона кривых для образцов с различным содержанием ОУНТ после первого нагрева

объясняется различным вкладом полупроводниковых и металлических ОУНТ в электропроводность композитов. Известно, что в зависимости от хиральности 1/3 синтезированных ОУНТ проявляет металлические электропроводящие свойства, а 2/3 — полупроводниковые [30]. Следовательно, чем меньше содержание ОУНТ в композите, тем более существенным становится вклад полупроводниковых ОУНТ в электропроводность, и, соответственно, ход кривых становится более полупроводниковым. Так, относительное изменение электросопротивления в исследованном температурном диапазоне для образцов с массовым содержанием ОУНТ 5 и 1 мас. % отличается на порядок (рис. 3а). При комнатной температуре эффективная энергия активации проводимости составляет порядка 30 и 110 мэВ соответственно.

Важной особенностью является увеличение электросопротивления образцов композитов после первого цикла нагрева и охлаждения — электросопротивление увеличивается относительно значения перед первым нагревом. При этом, чем больше содержание ОУНТ в композитах, тем меньше такое увеличение. Наиболее вероятно, что данный эффект связан с десорбцией кислорода с нанотрубок. Дело в том, что химически сорбированный на ОУНТ кислород стягивает на себя электронную плотность и тем самым играет роль поверхностных состояний акцепторного типа для ОУНТ [31–33], влияя на величину электросопротивления ОУНТ. Известно, что высокий вакуум и повышенные температуры приводят к его десорбции [31]. Условий проведенных экспериментов (рис. 3а), давление $< 1 \times 10^{-3}$ Па и температура 300°C, достаточно для десорбции химически сорбированного кислорода с ОУНТ, который всегда имеется на нанотрубках при комнатных условиях [31, 33]. Для композитов, в которых нет путей протекания тока только через металлические нанотрубки, электропроводящие свойства в основном определяют полупроводниковые ОУНТ. В таком случае следует ожидать значительного изменения электросопротивления после отжига в вакууме, поскольку уменьшается количество поверхностных состояний *p*-типа. Известно, что десорбция кислорода приводит к изменению электросопротивления не только полупроводниковых ОУНТ, но и металлических [31]. В исследованной серии образцов композитов примером, где определяющую роль в электропроводности играют полупроводниковые ОУНТ, является ОПБИ с содержанием 1 мас. % ОУНТ, увеличение электросопротивления после отжига составило 500 раз, в то время как для образца с 5 мас. % ОУНТ — лишь 1,4 раза.

Предположение о влиянии десорбции кислорода на электросопротивление композитов подтверждается тем, что электросопротивление со

временем релаксирует к исходному, до отжига в вакууме, значению при помещении образцов на воздух. Это продемонстрировано на примере образца композита с содержанием 3 мас. % ОУНТ в ОПБИ (рис. 3б). Стоит отметить, что электросопротивление не полностью релаксирует к исходному значению. Возможно, это связано с влиянием остаточного растворителя на электронный транспорт в композитах, что может быть задачей дальнейших исследований наряду с исследованием температурных зависимостей электросопротивления композитов в атмосфере воздуха. В рамках ближайших работ будет проведено исследование электронных транспортных свойств до криогенных температур, что позволит получить дополнительную информацию о морфологии композитов в различных состояниях, до и после отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования получены и охарактеризованы высокотемпературные электропроводящие композиционные материалы на основе полибензимидазола с одностенными углеродными нанотрубками с массовым содержанием ОУНТ от 1 до 5 мас. %. Методом ТГА показана термостойкость полимерной матрицы, а исследование температурных зависимостей электросопротивления композитов показало стабильные электропроводящие свойства до температур как минимум 300°C. Полученные материалы могут найти практическое применение в области высокотемпературной электроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00224, <https://rscf.ru/project/21-79-00224/> (работы по синтезу композитов и исследованию электрофизических свойств), работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5 (характеризация композитов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Wang A.X., Wang Y. et al. // *Sensors Actuators A Phys.* 2013. V. 199. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.05.023>
2. Zhou L.S., Jung S.Y., Brandon E. et al. // *IEEE T. Electron Dev.* 2006. V. 53. № 2. P. 380. <https://doi.org/10.1109/TED.2005.861727>
3. Hu N., Karube Y., Arai M. et al. // *Carbon.* 2010. V. 48. № 3. P. 680. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.012>

4. Yu X.W., Cheng H.H., Zhang M. *et al.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 9. P. 13.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.46>
5. Li Q.Y., Luo S.J., Wang Y. *et al.* // Sens. Actuators, A. 2019. V. 300. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111664>
6. Zhan P.F., Zhai W., Wang N. *et al.* // Mater. Lett. 2019. V. 236. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.068>
7. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6515.
<https://doi.org/10.1021/ma100572e>
8. Kuilla T., Bhadra S., Yao D. *et al.* // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. № 11. P. 1350.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>
9. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J. *et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3301.
<https://doi.org/10.1039/c0jm02708a>
10. Huang X., Qi X., Boey F. *et al.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 2. P. 666.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15078b>
11. He L., Tjong S.C. // Mater. Sci. Eng., R. 2016. V. 109. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.08.002>
12. Idumah C.I., Hassan A. // Rev. Chem. Eng. 2016. V. 32. № 2. P. 223.
<https://doi.org/10.1515/revce-2015-0038>
13. Nguyen D.N., Yoon H. // Polymers. 2016. V. 8. № 4. P. 118.
<https://doi.org/10.3390/polym8040118>
14. Saleem H., Edathil A., Ncube T. *et al.* // Macromol. Mater. Eng. 2016. V. 301. № 3. P. 231.
<https://doi.org/10.1002/mame.201500335>
15. Yin F.X., Yang J.Z., Peng H.F. *et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 25. P. 6840.
<https://doi.org/10.1039/c8tc00839f>
16. Mainwaring D., Murgaraj P., Huertas N.E.M. // Polymeric strain sensor, WO. 2006/125253 A1, 2006.
<https://patentimages.storage.googleapis.com/73/6f/b-b/41950bc07f72ed/WO2006125253A1.pdf>
17. Vogel H., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 1996. V. 34. № 7. P. 1125.
<https://doi.org/10.1002/pola.1996.826>
18. Chung T.-S. // J. Macromol. Sci., Part C. 1997. V. 37. № 2. P. 277.
<https://doi.org/10.1080/15321799708018367>
19. DeMeuse M.T. ed. by // High Temperature Polymer Blends. Woodhead Publishing, 2014. 232 p.
20. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. № 12. P. 1776.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200701257>
21. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // Small. 2009. V. 5. № 6. P. 735.
<https://doi.org/10.1002/smll.200801742>
22. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2723.
<https://doi.org/10.1021/ma00154a060>
23. Leykin A.Y., Fomenkov A.I., Galpern E.G. *et al.* // Polymer. 2010. V. 51. № 18. P. 4053.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.053>
24. Eaton P.E., Carlson G.R., Lee J.T. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 23. P. 4071.
<https://doi.org/10.1021/jo00987a028>
25. Kholkhoev B.C., Gorenskaya E.N., Bal'zhinov S.A. *et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 5. P. 780.
<https://doi.org/10.1134/s1070427216050153>
26. Kuznetsov V.A., Lavrov A.N., Kholkhoev B.C. *et al.* // J. Contemp. Phys. 2020. V. 55. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.3103/s1068337220010089>
27. Brooks N.W., Duckett R.A., Rose J. *et al.* // Polymer. 1993. V. 34. № 19. P. 4038.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90664-V](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90664-V)
28. Eletskii A.V., Knizhnik A.A., Potapkin B.V. *et al.* // Physics-Uspekhi. 2015. V. 58. № 3. P. 209.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0185.201503a.0225>
29. Kaiser A.B., Skákalová V. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3786.
<https://doi.org/10.1039/C0CS00103A>
30. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // Adv. Phys. 2000. V. 49. № 6. P. 705.
<https://doi.org/10.1080/000187300413184>
31. Collins P.G., Bradley K., Ishigami M. *et al.* // Science. 2000. V. 287. № 5459. P. 1801.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5459.1801>
32. D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 14. P. 2160.
<https://doi.org/10.1134/S003602361114002633>
33. Bradley K., Jhi S.-H., Collins P.G. *et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 20. P. 4361.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4361>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.8'045.5+535.377

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ LiMgPO_4

© 2023 г. О. И. Гырдазова^а, М. О. Калинин^а, Д. А. Акулов^а,
Р. М. Абашев^{а, б}, А. И. Сюрдо^{а, б}, Д. Г. Келлерман^{а, *}

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

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kellerman@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Литий-магний фосфат LiMgPO_4 — один из наиболее перспективных материалов для люминесцентной дозиметрии. В настоящей работе рассмотрены методы синтеза или дополнительной обработки этого материала, такие как микроволновый, гидротермальный, флюсовый, а также плавление с последующей закалкой, позволяющие усилить его термолюминесценцию за счет повышения кристалличности образцов и улучшения межзеренных контактов. Наилучшие свойства получены для композита $\text{LiMgPO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Ключевые слова: фосфат, дозиметрия, дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X22601754, **EDN:** LRLBUO

ВВЕДЕНИЕ

В связи со все более широким применением ионизирующих излучений в науке [1, 2], технологиях [3, 4], медицинской диагностике и лучевой терапии [5, 6], геолого-археологических методах датирования [7], радиационной обработке пищевых продуктов [8] и др. поиск новых высокочувствительных дозиметрических материалов становится исключительно актуальной задачей. Для контроля эффектов воздействия ионизирующего облучения чаще всего используются методы стимулированной люминесценции. Стимуляцию проводят дополнительным световым облучением (оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ)) или нагреванием (термостимулированная люминесценция (ТСЛ)) облученных дозиметрических материалов [9, 10]. Дозиметрический материал должен накапливать энергию ионизирующего излучения и удерживать ее без потерь в течение длительного времени (иметь малый фединг), а интенсивность стимулированного излучения должна быть пропорциональна накопленной дозе облучения. Этим требованиям отвечает литий-магний фосфат LiMgPO_4 со структурой оливина [11–16]. Он обладает высокой чувствительностью и стабильностью. Его эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}}$ близок к таковому у мягких тканей человека и коммерческого материала

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: С [17]. Выделяют несколько стадий стимулированной люминесценции: 1) под действием ионизирующего излучения в матрице генерируется большое количество носителей, 2) эти носители захватываются и сохраняются в локализованных центрах захвата, 3) для высвобождения из ловушек захваченные носители термически или оптически стимулируются, 4) носители рекомбинируют в центре люминесценции с испусканием света. Ловушками для электронов и дырок чаще всего служат дефекты кристаллической структуры. Из этого следует, что дозиметрические характеристики фосфата должны существенно зависеть не только от легирования, но и от дефектной структуры и, следовательно, от условий синтеза. Однако исследований на эту тему для LiMgPO_4 в литературе практически нет. Исключением являются работы [18], авторы которой сравнили дозиметрические свойства LiMgPO_4 , полученного твердофазной реакцией и методом вытягивания кристаллов из расплава, и обнаружили уменьшение фединга для последнего, и [19], где было показано, что интенсивность ТСЛ LiMgPO_4 коррелирует с содержанием кислорода ($p\text{O}_2$) в среде отжига.

В настоящей работе впервые рассмотрены методы синтеза или дополнительной обработки LiMgPO_4 , позволяющие усилить термолюминесценцию фосфата. К ним относятся микроволно-

вый, гидротермальный и флюсовый методы, а также плавление с последующей закалкой. Все результаты сопоставлены с результатами, полученными для LiMgPO_4 , синтезированного традиционным твердофазным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литий-магниевый фосфат синтезировали твердофазным методом из карбоната лития (Li_2CO_3 , 99.99%), карбоната магния основного водного ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%) и дигидроортофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 99.99%). Все использованные реактивы имели квалификацию “ос. ч.”. Перед началом синтеза все реагенты прокаливали в печи при температуре 150°C для удаления адсорбированной влаги. Рассчитанные навески реагентов были перетерты в агатовой ступке и подвергнуты термообработкам последовательно при 300 (5 ч), 600 (5 ч) и 900°C (10 ч) [20].

Для получения полупрозрачного LiMgPO_4 порошкообразный фосфат, синтезированный, описанным выше методом, плавил при 1250°C и проводили закалку между двумя массивными медными пластинами.

Для микроволнового синтеза LiMgPO_4 смесь реактивов, приготовленную как для твердофазного синтеза, нагревали в микроволновой муфельной печи Лаборант-Урал-Гефест (Россия) при 1000°C в течение 2 ч.

Для получения композита $\text{LiMgPO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ предварительно расплавленный при 750°C тетраборат натрия смешивали с порошкообразным LiMgPO_4 . Смесь отжигали при 800°C в течение 5 ч.

Для гидротермального синтеза LiMgPO_4 формиаты магния и лития, взятые в стехиометрическом соотношении и растворенные в дистиллированной воде, помещали в автоклав и нагревали в течение суток при 200°C и давлении $p = 5.2 \pm 0.05$ МПа.

Рентгенофазовый анализ соединений проводили методом рентгеновской порошковой дифракции с помощью аппарата Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение). Для определения фазового состава полученных образцов использовали программный пакет WinXPOW и базу данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2016).

Для анализа морфологии образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM, JEOL JSM-6390 LA).

Для облучения образцов непрерывным рентгеновским излучением была использована рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод, $U = 30$ кВ, $I = 1\text{--}40$ мА). Кривые ТСЛ получены на экспериментальной установке, разработанной на кафедре экспериментальной физики УрФУ. Скорость нагрева со-

ставляла 4 град/с, диапазон температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$. Для измерения образец массой 10 мг помещали в серебряный тигель. Сигнал ТСЛ регистрировали фотоумножителем ФЭУ-130 с пониженной чувствительностью к тепловому излучению нагревателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов, полученных различными способами. На рентгенограмме LiMgPO_4 , синтезированного твердофазным методом (кривая 1), все дифракционные пики хорошо индексируются в орторомбической структуре (ICDD 0-084-0342), что указывает на однофазность образца. Плавление с последующей закалкой полученного таким образом фосфата позволило получить полупрозрачную пластину (вставка на рис. 2а) с такой же кристаллической структурой, что и у исходного материала (рис. 1, кривая 2). Однако сравнение кривых ТСЛ облученных материалов (рис. 2а) показывает, что интенсивность термолюминесценции расплавленного фосфата значительно выше, чем порошкового. Предлагаем следующее объяснение данного эффекта. Известно, что в процессе термостимулированной люминесценции эмиссия фотонов при нагреве облучаемого материала происходит за счет высвобождения запасенной на ловушках энергии. В LiMgPO_4 наиболее вероятными ловушками являются кислородные вакансии, присутствующие в объеме оптической матрицы [21, 22]. Однако помимо объемных дефектов, без которых термолюминесценция фосфатной матрицы невозможна, на границах зерен порошкообразного материала могут находиться поверхностные дефекты, которые работают как рассеивающие центры и снижают светоотдачу [19]. Образование поверхностных дефектов происходит при взаимодействии частиц с атмосферой, поэтому синтез LiMgPO_4 в виде расплава ослабляет этот негативный эффект, и для такого материала характерна повышенная термолюминесценция (рис. 2а).

Микроволновой синтез — относительно новый подход, используемый для сокращения времени синтеза и формирования гомогенного материала [23]. Нам потребовалось два часа, чтобы получить однофазный LiMgPO_4 (рис. 1, кривая 4). Использование микроволнового синтеза привело к хорошей кристалличности образца (рис. 3а). Важно, что уменьшение времени контакта частиц с атмосферой при высоких температурах способствует уменьшению концентрации поверхностных дефектов. Поэтому по интенсивности термолюминесценции этот образец значительно превосходит образец, полученный твердофазным методом (рис. 2б). Кроме того, основной максимум на кривой свечения находится при более вы-

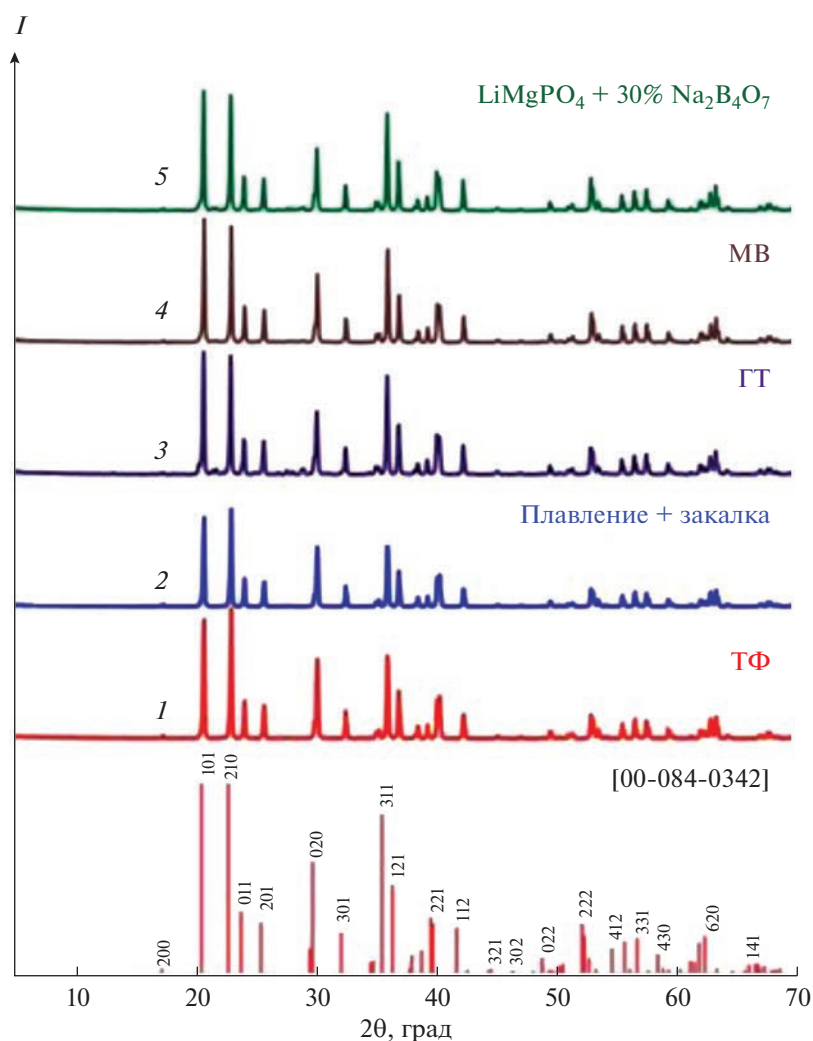


Рис. 1. Дифрактограммы LiMgPO_4 , синтезированного различными способами.

сокой температуре, чем для твердофазного образца. Это обеспечивает большую устойчивость материала к потере дозиметрической информации (низкий фединг).

Для получения микрокристаллов LiMgPO_4 нами впервые применен гидротермальный метод. Получен практически однофазный продукт (рис. 1, кривая 3). Частицы гидротермального продукта имеют квазирегулярную морфологию (рис. 3б). Однако оказалось, что интенсивность термолюминесценции синтезированного таким образом фосфата ниже, чем твердофазного образца, принятого в данной работе за точку отсчета (рис. 2б). На наш взгляд, это объясняется тем, что игольчатые кристаллы, полученные при низкой температуре синтеза (200°C), имеют большую поверхность, которая содержит много дефектов. Был проведен дополнительный отжиг при стандартной температуре твердофазного синтеза, который привел к образованию хорошо кристаллизованного

продукта (рис. 3в) с заметно повышенной термолюминесценцией (рис. 2в). Это свидетельствует о том, что использование субмикронного прекурсора является одним из способов улучшения функциональных свойств дозиметрического материала.

Использование добавок с низкой температурой плавления является одним из эффективных способов получения плотной, а во многих случаях и прозрачной керамики [24, 25]. В настоящей работе для этой цели был выбран тетраборат натрия с температурой плавления 710°C . Полученные образцы содержали единственную кристаллическую фазу — LiMgPO_4 (рис. 1, кривая 5). Как видно из рис. 2г, достигнуто более чем пятикратное усиление термолюминесценции. Это могло быть связано с изменением химического состава фосфата. Как установлено в [26], натрий может частично замещать литий в LiMgPO_4 , при этом происходит заметное увеличение параметров решетки. Однако в данном случае параметры ре-

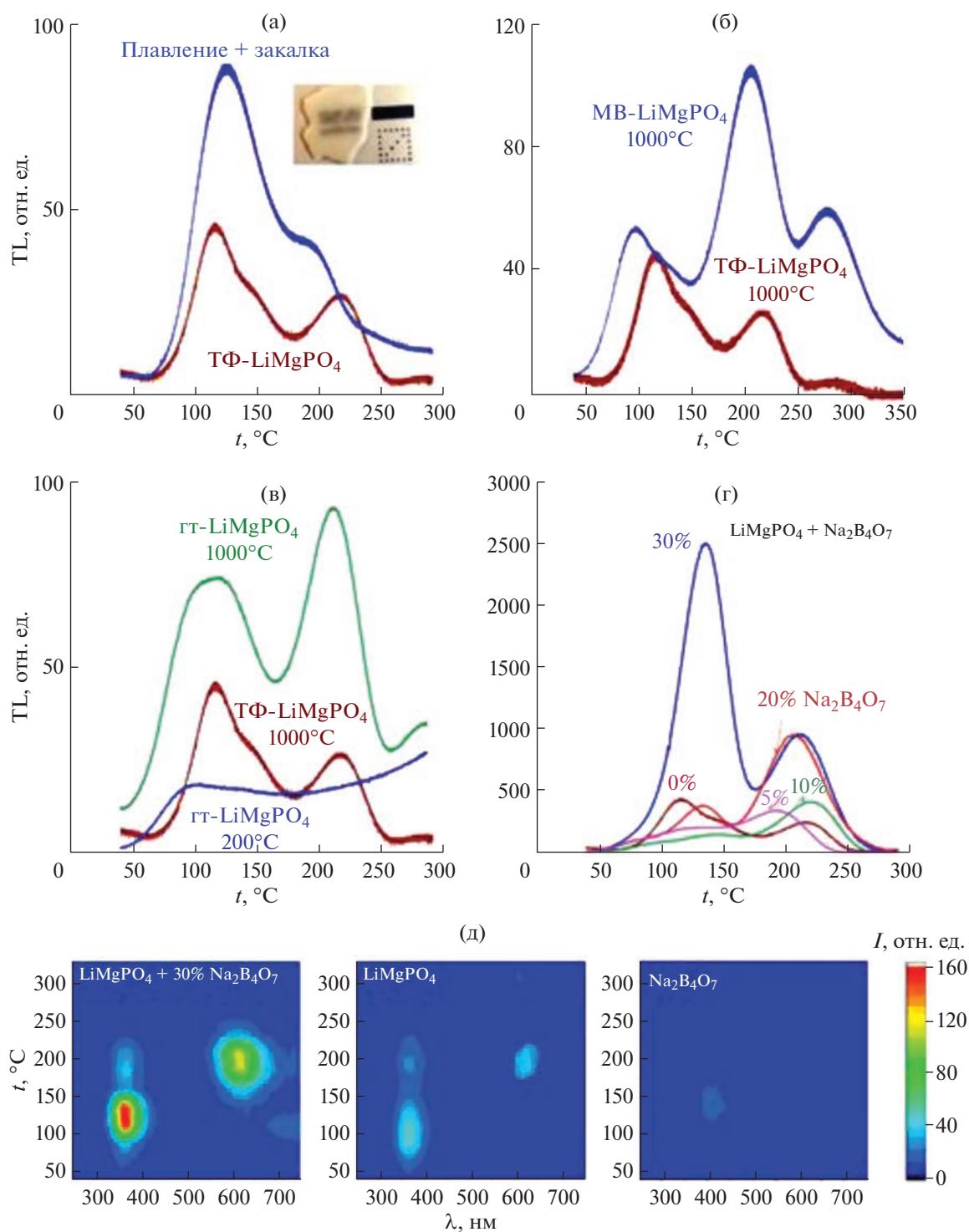


Рис. 2. Термолюминесценция LiMgPO_4 , синтезированного различными способами, по сравнению с термолюминесценцией образца, полученного твердофазным методом: а – плавление с последующей закалкой; б – микроволновой синтез (МВ); в – гидротермальный (ГТ); г – флюсовый метод; д – спектры термолюминесценции LiMgPO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и композита $\text{LiMgPO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

сетки LiMgPO_4 в композите практически не изменяются по сравнению с исходными значениями ($V = 280.78(3)$ и $280.80(3) \text{ \AA}^3$ соответственно). Отсутствие изменений позволяет предположить,

что при контакте с расплавленным $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ литий-магниевый фосфат LiMgPO_4 сохраняет свой состав, поэтому возможные изменения свойств должны быть связаны с особой морфологией

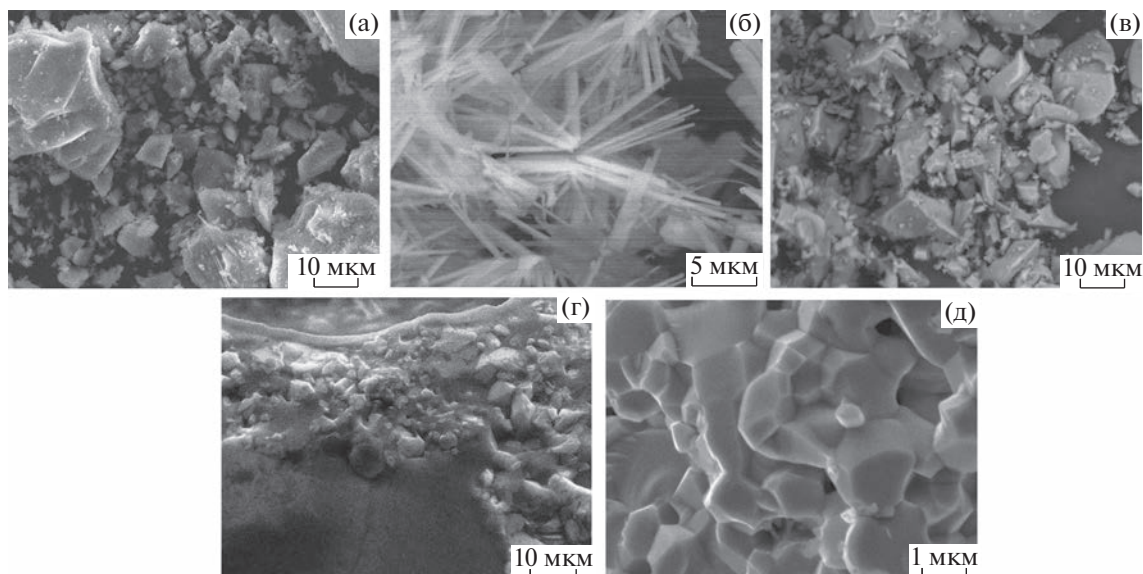


Рис. 3. СЭМ-фотографии LiMgPO_4 , синтезированного различными способами: а — микроволновой; б — гидротермальный, 200°C ; в — дополнительный отжиг образца, полученного ГТ-методом, при 1000°C ; г, д — композит $\text{LiMgPO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

композита. Возникает вопрос, не связано ли усиление сигнала с дополнительной термолюминесценцией самого тетрабората. Такие бораты, как $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [27] и MgB_4O_7 [28], рассматриваются как материалы для индивидуальной дозиметрии, поскольку они имеют характеристики, близкие к таковым для биологических объектов, и высокую чувствительность к ионизирующему излучению, поэтому их термолюминесценция широко исследуется. В отличие от этих боратов, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ проявляет очень слабую оптическую активность [29]. Тем не менее необходимо было убедиться в отсутствии вклада $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в термолюминесценцию композита. С этой целью был проанализирован спектральный состав термолюминесценции. Спектр ТСЛ LiMgPO_4 состоит из двух широких полос с центрами при 360 и 630 нм (рис. 2д). Указанные особенности спектра были установлены ранее в работах [30, 31]. Спектр тетрабората натрия состоит из одной очень слабой линии 400 нм (рис. 2е). Как видно из рис. 2е, она не вносит заметного вклада в спектр композита, следовательно, термолюминесценция композита определяется именно фосфатом. Хорошо видно, что значительное усиление сигнала ТСЛ происходит только при большом содержании флюса (рис. 2г). Усиление термолюминесценции в образцах с высоким содержанием флюса можно объяснить тем, что расплавленный тетраборат натрия обволакивает фосфатные частицы (рис. 3г, 3д), улучшая тем самым контакт между зернами и уменьшая светопотери.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен поиск новых способов синтеза, позволяющих усилить собственную термолюминесценцию литий-магниевого фосфата. Успешно синтезирован литий-магний фосфат LiMgPO_4 с использованием микроволнового, гидротермального, флюсового методов синтеза, а также путем закалки из расплава. Детально изучены микроструктура и термолюминесцентные характеристики полученных материалов. Показано, что интенсивность термолюминесцентного сигнала LiMgPO_4 можно заметно повысить за счет ускорения кинетики образования целевого материала, улучшения контакта между зернами, а также ограничения контакта частиц материала с атмосферой отжига.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 20-13-00121).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov S.A., Stash A.I., Bush A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 588. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050096>*

2. *Sidorov A.I., Kirpichenko D.A., Yurina U.V., Podsvirov O.A.* // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. P. 118.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621020140>
3. *Abdel Rahman R.O., Hung Y.T.* // *Water.* 2020. V. 12. P. 19.
<https://doi.org/10.3390/w12010019>
4. *Pyshkina M.D., Nikitenko V.O., Zhukovsky M.V., Ekin A.A.* // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. P. 020158.
<https://doi.org/10.1063/1.5134309>
5. *Noor N.M., Fadzil M.S.A., Ung N. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. V. 126. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
6. *Rivera T.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2012. V. 71. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
7. *Sears D.W., Sears H., Sehlke A., Hughes S.S.* // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2018. V. 349. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.022>
8. *Miyahara M.M., Sugi E., Katoh T. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2012. V. 81. P. 705.
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.022>
9. *Yukihara E.G., McKeever S.W.S.* *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications.* Wiley, 2011.
10. *McKeever S.W.S.* *Thermoluminescence of Solids.* Cambridge University Press, 1985.
11. *Menon S.N., Singh A.K., Kadam S. et al.* // *J. Food Proc. Preserv.* 2019. V. 43. P. 13891.
<https://doi.org/10.1111/jfpp.13891>
12. *Menon S.N., Dhabekar B.S., Kadam S., Koul D.K.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. B.* 2018. V. 436. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.08.052>
13. *Guo J., Tang Q., Zhang C. et al.* // *J. Rare Earths.* 2017. V. 35. P. 525.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60943-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60943-8)
14. *Gieszczyk W., Bilski P., Kłosowski M. et al.* // *Radiat. Measur.* 2018. V. 113. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.03.007>
15. *Menon S.N., Dhabekar B.S., Raja A., Chougankar M.P.* // *Radiat. Measur.* 2012. V. 47. P. 236.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.12.013>
16. *Palan C.B., Bajaj N.S., Soni A., Omanwar S.K.* // *Bull. Mater. Sci.* 2016. V. 39. P. 1157.
<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1261-4>
17. *Chougankar M.P., Kumar M., Bhatt B.C.* // *Int. J. Lum. Appl.* 2012. V. 2. P. 194.
18. *Kulig D., Gieszczyk W., Marczevska B. et al.* // *Radiat. Measur.* 2017. V. 106. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.04.004>
19. *Kalinkin M.O., Abashev R.M., Zabolotskaya E.V. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. P. 046206.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafd3e>
20. *Kellerman D.G., Medvedeva N.I., Kalinkin M.O. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 766. P. 626.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.328>
21. *Modak P., Modak B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 16244.
<https://doi.org/10.1039/D0CP02425B>
22. *Medvedeva N.I., Kellerman D.G., Kalinkin M.O.* // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. P. 106304.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3882>
23. *Wang D., Li L., Jiang J. et al.* // *J. Mater. Res.* 2021. V. 36. P. 333. <https://rdcu.be/cTWVM>
24. *Su Y.K., Peng Y.M., Yang R.Y., Chen J.L.* // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. P. 1598.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.019>
25. *Agathopoulos S.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2012. V. 120. P. 233.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.120.233>
26. *Kalinkin M.O., Akulov D.A., Medvedeva N.I. et al.* // *Mater. Today Com.* 2022. V. 31. P. 103346.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103346>
27. *Mehrabi M., Zahedifar M., Hasanloo S. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2022. V. 194. P. 110057.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110057>
28. *Ozdemir A., Guckan V., Altunal V. et al.* // *J. Lumines.* 2021. V. 230. P. 117761.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117761>
29. *Kutub A.A., Elmanhawaawy M.S., Babateen M.O.* // *Solid State Sci. Technol.* 2007. V. 15. P. 191.
30. *Gieszczyk W., Bilski P., Mroziak A. et al.* // *Materials.* 2020. V. 13. P. 2032.
<https://doi.org/10.3390/ma13092032>
31. *Kellerman D.G., Kalinkin M.O., Tyutyunnik A.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 846. P. 156242.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156242>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 536.715

РОЛЬ SiO_2 В ОБРАЗОВАНИИ ГИДРАТНЫХ ФАЗ В ПРИСУТСТВИИ CH_4/CO_2

© 2023 г. Ю. Ю. Божко^{a, b, *}, Р. К. Жданов^{a, b}, К. В. Гец^{a, b}, О. С. Субботин^{a, b}, В. Р. Белослудов^{a, b}

^aНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

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

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

Поступила в редакцию 29.08.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Изучено влияние наночастиц диоксида кремния на формирование гидратных фаз в присутствии CH_4/CO_2 . Теоретический эксперимент проводили методами молекулярной динамики при начальных давлениях в системе 2.4 и 1.2 МПа и температуре 271 К для метановых и диоксид углеродных систем. Полученные результаты показали, что в присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции образования гидрата метана уменьшилось на 79%, а количество метана, захваченного в полость гидрата, увеличилось на 55.8% при давлении 2.4 МПа. В присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции образования гидрата диоксида кремния уменьшилось на 62%, а количество диоксида углерода, захваченного в полость гидрата, увеличилось на 27.8% при давлении 1.2 МПа.

Ключевые слова: газовые гидраты, наночастицы, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, парниковые газы

DOI: 10.31857/S0044457X22601572, EDN: LQYEIO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее число исследователей рассматривают задачи, касающиеся разработки научных основ для технологий транспортировки и хранения парниковых газов газогидратным методом, а также технологии разделения газов. Но существует несколько научных проблем для внедрения этого метода. Известно, что время индукции гидратов (время образования) диоксида углерода и метана слишком велико для применения газогидратных технологий в промышленных масштабах. Актуальные проблемы зарождения и роста стабильных и метастабильных фаз в различных системах рассмотрены в работах [1–3]. Исследования влияния различных наночастиц (SiO_2 , CuO , Al_2O_3 и др.) и ПАВ (SDS, СТАВ и др.) на скорость формирования гидратных фаз в настоящее время активно ведутся как теоретическими, так и экспериментальными методами [4–13].

В работе [4] с использованием технологии магнитно-резонансной томографии исследована кинетика образования гидратов в наножидкостях, содержащих наночастицы SiO_2 и пористые среды. В работе [5] показано, что водный раствор SDS с концентрацией 500 ppm является эффективным

катализатором, способным повышать среднюю кажущуюся константу скорости образования гидратов CO_2 и CH_4 на 350 и 200% соответственно. Проведена серия экспериментов по образованию гидрата CO_2 в присутствии диоксида титана (TiO_2), диоксида кремния (SiO_2), многослойных углеродных нанотрубок [7]. Эксперименты показали, что при температуре 274.15 К и начальном давлении 5.0 МПа время индукции образования гидрата CO_2 значительно сократилось при добавлении 0.005 мас. % наночастиц многослойных углеродных нанотрубок. Возможность замедления образования газовых гидратов при помощи ингибиторов изучали в работе [14]. Исследования кинетики образования газовых гидратов как однокомпонентных, так и бинарных приведены в работах [15–26].

В теоретических работах [14, 27–30] изучали скорость образования гидратов метана. В работе [31] исследовали возможность образования гидратных структур без молекул гостей. Методами молекулярной динамики проведено моделирование взаимодействующей поверхности кварца SiO_2 с объемной жидкой водой (фазой воды) [32].

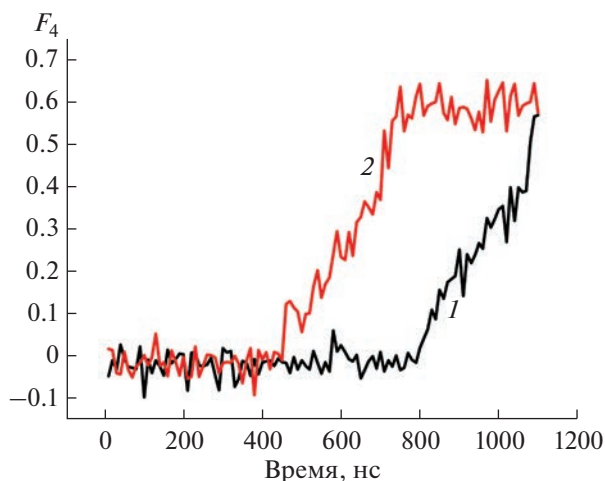


Рис. 1. Зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в различных системах (1 — метан—вода; 2 — метан—вода— SiO_2) от времени моделирования, снимки траектории движения при молекулярном моделировании сделаны на разных этапах моделирования.

В настоящей работе изучали систему, содержащую гидрат метана/диоксида углерода с добавлением наночастицы диоксида кремния диаметром $10 \text{ \AA}$, которую в последнее время активно исследуют для определения механизма ускорения образования клатратных гидратов, так как наночастицы SiO_2 применяют в качестве добавки, значительно увеличивающей скорость образования гидратов [9–14, 27–33], в других газогидратных системах. Таким образом, можно получать гидраты метана/диоксида углерода с малым временем индукции. Изучение скорости и структурных свойств необходимо для понимания механизма образования гидратов. Расчет термодинамических параметров образования гидратов метана/ CO_2 в присутствии наночастицы SiO_2 необходим для разработки технологий утилизации и хранения парниковых газов в газогидратной форме.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методами молекулярной динамики с использованием молекулярно-динамического пакета Gromacs [34] смоделирован процесс образования гидратов в системах, содержащих молекулы CH_4/CO_2 , воды и SiO_2 . Релаксацию рассматриваемых систем проводили с использованием термостата v-rescale и баростата c-rescale для быстрого и эффективного приведения систем к заданным значениям температуры и давления в NPT-ансамбле. Для основного моделирования применяли термостат Nose-Hoover'a и баростат Parrinello-Rahman'a. Рассматривали системы при темпера-

туре 271 K и давлении 1.2 и 2.4 МПа для диоксид углеродных и метановых систем соответственно. Известно, что в области низкого давления чистый гидрат CH_4/CO_2 образует структуру КС-I, которая состоит из двух полостей 5^{12} (S-полость), шести полостей $5^{12}6^2$ (L-полость) и 46 молекул H_2O в элементарной ячейке. Молекулы CH_4/CO_2 способны заполнить как L-полость, так и S-полость. В работе моделировали наночастицы SiO_2 размером $10 \text{ \AA}$. Межмолекулярные взаимодействия описывали потенциалами Леннарда-Джонса для этих частиц. Для молекул воды межмолекулярные взаимодействия описывали потенциалами Леннарда-Джонса и Кулона. Для описания взаимодействия молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ использовали одну из наиболее распространенных моделей воды TIP4P/Ice [35]. Молекулы метана и диоксида углерода моделировали со следующими параметрами: $\epsilon = 1.23012 \text{ кДж/моль}$, $\sigma = 3.73000 \text{ \AA}$ [36] и $\epsilon = 1.86680 \text{ кДж/моль}$, $\sigma = 3.94000 \text{ \AA}$ [37] соответственно как одноцентровые частицы Леннарда-Джонса. Молекулы SiO_2 моделировали с параметрами, указанными в работе [32]. Молекулярно-динамические расчеты проводили для объемной системы, которая представляла собой жидкую фазу воды с включениями наночастицы SiO_2 и молекул метана/диоксида углерода. Система представляла собой объемную фазу, трехмерные периодические граничные условия накладывали на 368 молекул метана/диоксида углерода и 2116 молекул воды. Температуру поддерживали методом масштабирования скорости. Шаг интегрирования 1 фс . На начальном этапе моделирования проводили длительное уравнивание си-

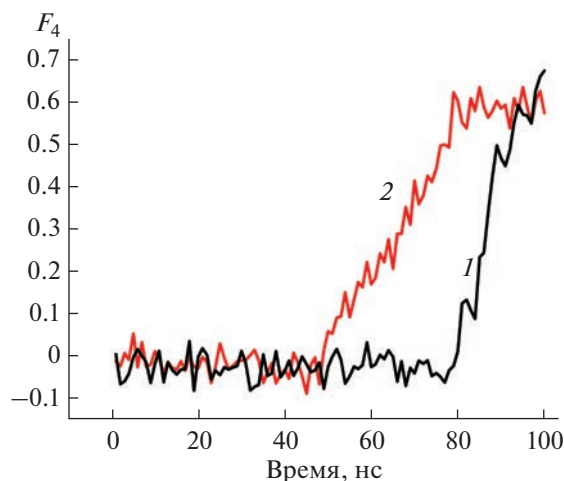


Рис. 2. Зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в различных системах (1 — диоксид углерода—вода; 2 — диоксид углерода—вода— SiO_2) от времени моделирования, снимки траектории движения сделаны на разных этапах моделирования.

стемы. После уравнивания температуру постепенно повышали до 271 К, т.е. до области температур, при которых газогидрат формируется при давлениях 1.2 и 2.4 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) от времени моделирования в различных системах, снимки траектории движения при молекулярном моделировании сделаны на разных этапах моделирования.

Параметр порядка F_4 является функцией торсионного угла между атомами кислорода в пределах 0.3 нм и атомами водорода в паре вода—вода [11]. Средние значения F_4 для фазы льда, жидкой фазы (вода) и фазы гидрата равны -0.4 , 0.0 и 0.7 (значения для гидратных фаз КС-I и КС-II одинаковы) соответственно. Поэтому параметр F_4 является эффективной величиной, при помощи которой можно выявить наличие различных фаз [11]. Из полученных данных видно, что время индукции образования гидрата уменьшается в случае, если в систему вода—газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет $\sim 79\%$.

На рис. 2 показана зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в различных системах от времени моделирования. Видно, что время индукции образования гидрата уменьшается в случае, если в систему вода—газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет $\sim 62\%$.

На рис. 3 показана зависимость числа полостей разного типа в системах метан—вода и ме-

тан—вода— SiO_2 от времени моделирования. Видно, что число больших и малых полостей КС-I начинает значительно расти, если в систему вода—газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет 55.8% .

На рис. 4 показана зависимость числа полостей разного типа в системах диоксид углерода—вода и диоксид углерода—вода— SiO_2 от времени моделирования. Видно, что число больших и малых полостей КС-I начинает значительно расти, если в систему вода—газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет 27.8% .

Надо отметить, что структуры в конце моделирования содержат большие полости, которые можно отнести как к КС-I, так и к КС-II.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами молекулярной динамики проведены исследования влияния наночастиц SiO_2 диаметром $10 \text{ \AA}$, известных как катализаторы при зарождении и последующем росте гидратов метана/диоксида углерода. Наночастицы SiO_2 уменьшают время индукции формирования гидратов и более эффективны в зародышеобразовании гидратов метана, чем гидратов диоксида углерода, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [4].

Получена зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в системах метан (диоксид углерода)—вода, метан (диоксид углерода)—вода— SiO_2 от времени моделирования.

Теоретический эксперимент проведен методами молекулярной динамики при начальных давле-

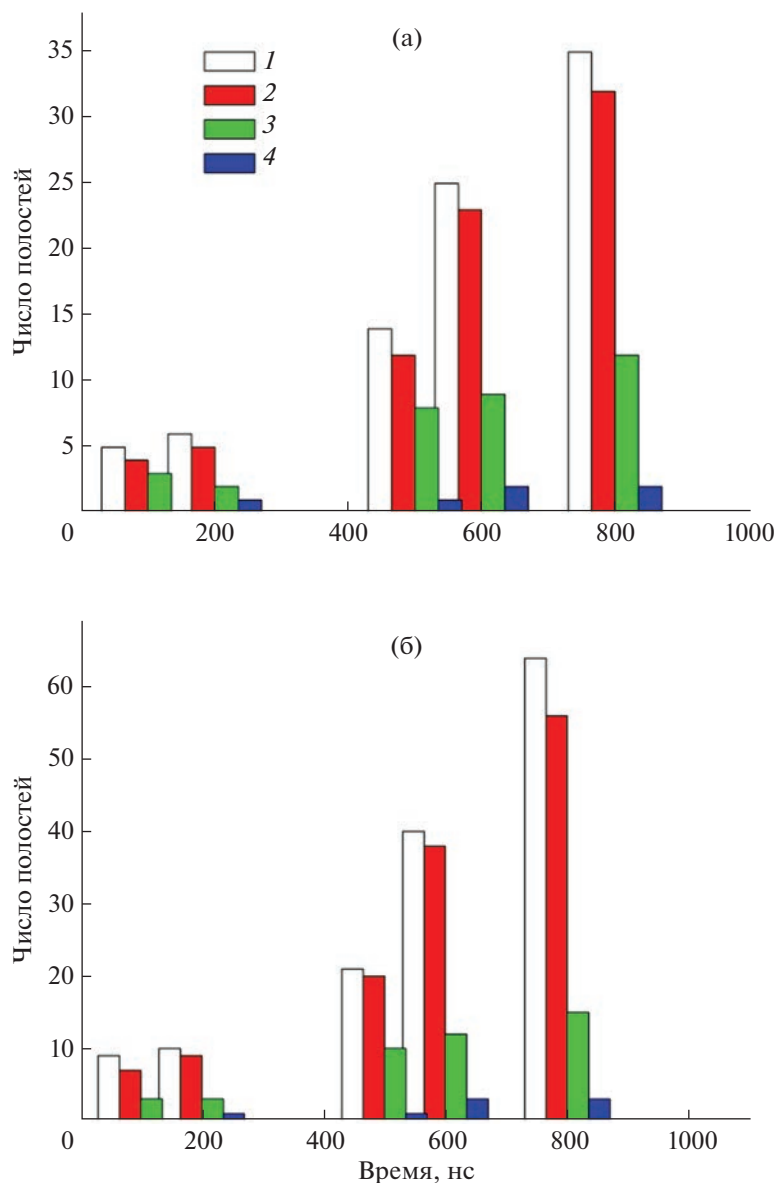


Рис. 3. Зависимость числа полостей разного типа в системах метан–вода (а) и метан–вода–SiO₂ (б) от времени моделирования. Снимки траектории движения сделаны на разных этапах моделирования: 1 – число малых полостей 5¹² KC-I; 2 – число больших полостей 5¹²6² KC-I; 3 – число больших полостей 5¹²6³ KC-I; 4 – число больших полостей 5¹²6⁴ KC-II.

ниях в системе 2.4 и 1.2 МПа и температуре 271 К. Полученные результаты показали, что в присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции образования гидрата метана уменьшилось на 79%, а количество метана, захваченного в полость гидрата, увеличилось на 55.8% при давлении 2.4 МПа. Показано, что в присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции гидрата диоксида кремния уменьшилось на 62%, а количество диоксида углерода, захваченного в

полость гидрата, увеличилось на 27.8% при давлении 1.2 МПа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 22-19-00428). О.С. Субботин благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700321-3) за использование кластера для компьютерных расчетов.

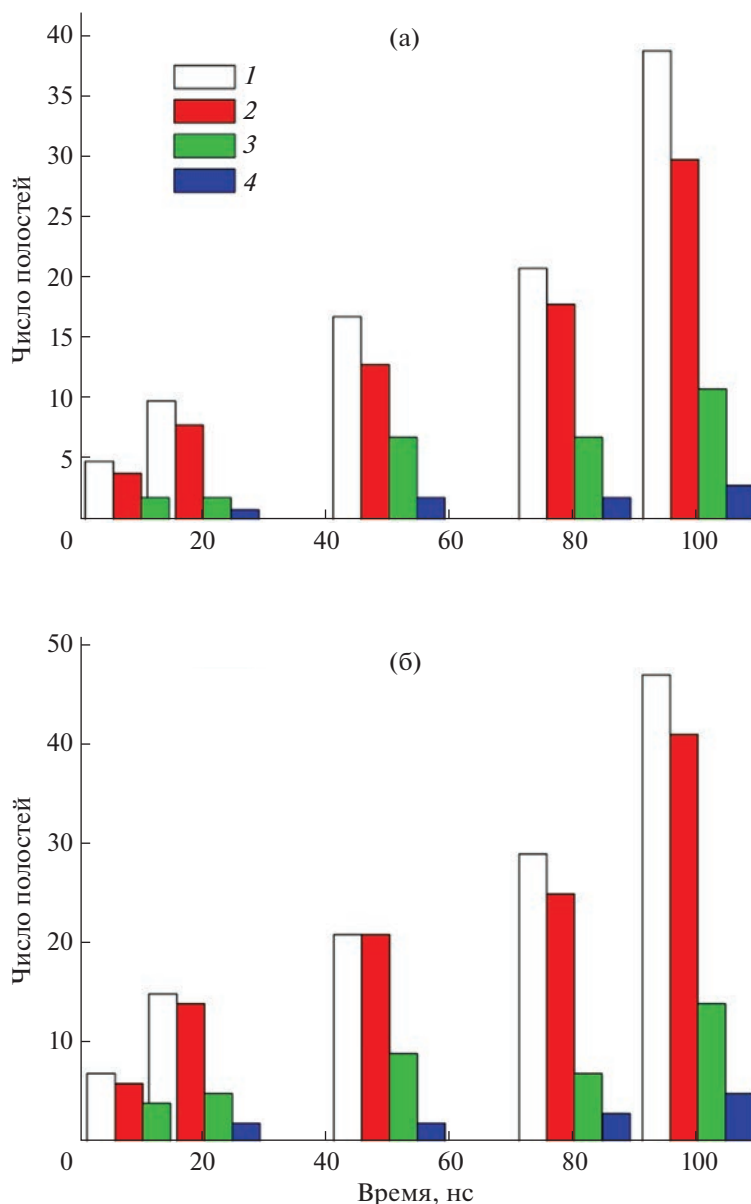


Рис. 4. Зависимость числа полостей разного типа в системах диоксид углерода–вода (а); диоксид углерода–вода– SiO_2 (б) от времени моделирования. Снимки траектории движения сделаны на разных этапах моделирования (1 – число малых полостей $5^{12}6^2$ КС-I; 2 – число больших полостей $5^{12}6^2$ КС-I; 3 – число больших полостей $5^{12}6^3$ КС-I; 4 – число больших полостей $5^{12}6^4$ КС-II).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baidakov V.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 4. P. 611.
<https://doi.org/10.1134/S107036322204003X>
2. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
3. Sycheva G.A. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. S41.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621070105>
4. Cheng Z., Zhao Y., Liu W. et al. // J. Natural Gas Sci. Engineer. 2020. V. 79. P. 103375.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103375>
5. Pahlavanzadeh H., Khanlarkhani M., Rezaei S. et al. // Fuel. 2019. V. 253. P. 1392.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.010>
6. Maiti M., Ranjan R., Chaturvedi E. et al. // J. Dispersion Sci. Technol. 2021. V. 42. № 3. P. 338.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1680380>

7. *Li A., Luo D., Jiang L. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 54. № 15. P. 2498. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1548481>
8. *Adibi N., Mohammadi M., Ehsani M.R. et al.* // J. Natural Gas Sci. Engineer. 2020. V. 84. P. 103690. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103690>
9. *Liang S., Rozmanov D., Kusalik P.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 44. P. 19856. <https://doi.org/10.1039/C1CP21810G>
10. *Bagherzadeh S.A., Englezos P., Alavi S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 10. P. 3188. <https://doi.org/10.1021/jp2086544>
11. *Moon C., Hawtin R.W., Rodger P.M.* // Faraday Discussions. 2007. V. 136. P. 367. <https://doi.org/10.1039/B618194P>
12. *Prasad P.S.R., Chari V.D., Sharma D.V. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 318. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.01.012>
13. *Moon C., Taylor P.C., Rodger P.M.* // Can. J. Phys. 2003. V. 81. № 1–2. P. 451. <https://doi.org/10.1139/P03-035>
14. *Moon C., Taylor P.C., Rodger P.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 16. P. 4706. <https://doi.org/10.1021/ja028537v>
15. *Antonov D.V., Donskoy I.G., Gaidukova O.S. et al.* // Environ. Res. 2022. P. 113990. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113990>
16. *Antonov D.V., Donskoy I.G., Gaidukova O.S. et al.* // Fuel. 2022. V. 325. P. 124771. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124771>
17. *Gaidukova O., Misyura S., Razumov D. et al.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 12. P. 5953. <https://doi.org/10.3390/app12125953>
18. *Misyura S.Y., Donskoy I.G., Manakov A.Y. et al.* // Flow, Turbulence and Combustion. 2022. V. 109. № 1. P. 175. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10494-022-00325-x>
19. *Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Stoporev A.S. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2022. V. 255. P. 117670. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117670>
20. *Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Stoporev A.S. et al.* // Data in Brief. 2022. P. 108289. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108289>
21. *Semenov M.E., Pavelyev R.S., Stoporev A.S. et al.* // Petroleum Chem. 2022. V. 62. № 2. P. 127. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544122060019>
22. *Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Glezer V.V.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 493. P. 847. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.276>
23. *Meleshkin A.V., Marasanov N.V.* // J. Engineer. Thermophys. 2021. V. 30. № 4. P. 699. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1810232821040135>
24. *Meleshkin A.V., Shkoldina A.A.* // J. Eng. Thermophys. 2021. V. 30. № 4. P. 693. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1810232821040123>
25. *Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Glezer V.V. et al.* // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 2. P. 264. <https://link.springer.com/article/10.1134/S18102328200-20083>
26. *Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Glezer V.V.* // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 2. P. 279. <https://link.springer.com/article/10.1134/S181023282-0020101>
27. *Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D. et al.* // Science. 2009. V. 326. № 5956. P. 1095. <https://doi.org/10.1126/science.1174010>
28. *Walsh M.R., Rainey J.D., Lafond P.G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 44. P. 19951. <https://doi.org/10.1039/C1CP21899A>
29. *Walsh M.R., Beckham G.T., Koh C.A.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 43. P. 21241. <https://doi.org/10.1021/jp206483q>
30. *Jacobson L.C., Molinero V.A.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 21. P. 7302. <https://doi.org/10.1021/jp1013576>
31. *Jacobson L.C., Hujo W., Molinero V.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 30. P. 10298. <https://doi.org/10.1021/jp903439a>
32. *Skelton A.A., Fenter P., Kubicki J.D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 5. P. 2076. <https://doi.org/10.1021/jp109446d>
33. *Rodger P.M., Smith W., Forester T.R.* // Fluid Phase Equilib. 1996. V. 116. P. 326. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02903-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02903-6)
34. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Computer Phys. Commun. 1995. V. 91. № 1–3. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E)
35. *Abascal J.L.F., Sanz E., Fernandez R.G. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 234511. <https://doi.org/10.1063/1.1931662>
36. *Goodbody S.J., Watanabe K., MacGowan D. et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. № 13. P. 1951. <https://doi.org/10.1039/FT9918701951>
37. *Ferdows M., Ota M.* // Chem. Eng. Technol.: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 2005. V. 28. № 2. P. 168. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407056>