# СОДЕРЖАНИЕ

# Том 66, Номер 4, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений	
Синтез и кристаллическая структура некоторых Ва-апатитов Е. Н. Буланов, С. С. Петров, Ц. Сюй, А. В. Князев, Н. Э. Скобликов	427
Мезокристаллы диоксида титана. Рабочая поверхность в фотокаталитических реакциях	
А. А. Садовников, Е. Г. Нечаев, А. Н. Бельтюков, А. И. Гаврилов, А. М. Макаревич, О. В. Бойцова	432
Люминесцентные свойства боратов лантана $LaBO_3$ : Eu и $La(BO_2)_3$ : Eu, полученных экстракционно-пиролитическим методом Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, М. А. Медков	440
Получение нанопорошка $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ с помощью гликоль-цитратного метода $T$ . Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов	450
Синтез и структура гибридных галовисмутатов — производных N-ацетонилпиридиния П. А. Буйкин, А. Ю. Руденко, А. Б. Илюхин, В. Ю. Котов	456
Синтез $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , исследование влияния термообработки на морфологию и диэлектрические свойства	
К. В. Иванов, А. В. Носков, О. В. Алексеева, А. В. Агафонов	464
Селективный синтез $\gamma$ -WO $_3$ и $\beta$ -WO $_3$ · H $_2$ О гидротермальной обработкой пероксовольфрамовой кислоты	
Т. М. Бушкова, А. А. Егорова, А. В. Хорошилов, О. С. Иванова, А. Д. Япрынцев, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов	470
Комплексы Ru(III) типа NAMI-A с лигандами на основе лонидамина и бексаротена как антипролиферативные агенты	
И. А. Шутков, А. А. Антонец, В. Ю. Тюрин, Е. Р. Милаева, А. А. Назаров	477
Физические методы исследования	
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия селенатов $La_2O_2SeO_4$ и $Pr_2O_2SeO_4$ Ю. А. Тетерин, К. И. Маслаков, Д. О. Чаркин, А. Ю. Тетерин, С. Н. Калмыков, К. Е. Иванов, В. Г. Петров, О. И. Сийдра	485
Кристаллическая структура и термодинамические свойства титаната ErGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, В. В. Рябов, Ю. Ф. Каргин, Л. Г. Чумилина, В. М. Денисов	492
10. Ф. Кирсип, Л. 1. Тумилини, В. М. Денисов	772
Физико-химический анализ неорганических систем	
Квазитройная система $Bi_2S_3-Bi_2Te_3-BiI_3$ Э. Дж. Ахмедов, З. С. Алиев, Д. М. Бабанлы, С. З. Имамалиева, В. А. Гасымов, М. Б. Бабанлы	498
Бифуркации $T$ — $x$ -фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Фазовые диаграммы с упорядоченными фазами	150
П. П. Федоров	510
Новые теллуриды таллия-диспрозия и фазовые равновесия в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$	
С. З. Имамалиева, Д. М. Бабанлы, В. А. Гасымов, М. Б. Бабанлы	519
Фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия—глицерин—вода при температурах 0—62° С	
Е. А. Фролова, Д. Ф. Кондаков, Л. Б. Свешникова, В. П. Данилов	531

# Физикохимия растворов

Экстракция РЗЭ(III) из хлорнокислых растворов модифицированными дифенилфосфинилацетамидами А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич	534
Выбор оптимальных условий динамического концентрирования ионов серебра(I) из растворов сложного состава сульфоэтилированными полиаминостиролами Л. М. к. Алифханова, Ю. С. Петрова, С. Н. Босенко, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов	540
Сорбция комплексов иридия нанесенными ионными жидкостями Н. М. Боднарь, Т. М. Буслаева, Г. В. Эрлих, Т. А. Марютина, Е. В. Копылова, П. Г. Мингалев	549
Неорганические материалы и наноматериалы	
Синтез и газочувствительные хеморезистивные свойства нанокомпозита ${\rm TiO_2:Cu}$ $A.~C.~Mокрушин,~Ю.~M.~Горбань,~H.~П.~Симоненко,~T.~Л.~Симоненко,~E.~П.~Симоненко,~B.~Г.~Севастьянов,~H.~T.~Кузнецов$	557
Микроструктура наноразмерных пленок $BaFe_{12}O_{19}$ , полученных на кремниевых подложках с различными аморфными подслоями В. Г. Костишин, А. Ю. Миронович, А. В. Тимофеев, Р. И. Шакирзянов,	
И. М. Исаев, А. С. Курочка, А. И. Риль, А. А. Сергиенко	567

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УЛК 54.057:548.31

### СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ Ва-АПАТИТОВ

© 2021 г. Е. Н. Буланов<sup>а, \*</sup>, С. С. Петров<sup>а</sup>, Ц. Сюй<sup>а</sup>, А. В. Князев<sup>а</sup>, Н. Э. Скобликов<sup>b, c</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>b</sup>Краснодарский научный центр по зоотехнии и ветеринарии,
 ул. Первомайская, 4, пгт. Знаменский, Краснодар, 350055 Россия
 <sup>c</sup>OOO "СЛ МедикалГруп", ул. Гаражная, 69, Краснодар, 350020 Россия

\*e-mail: bulanoven@chem.unn.ru Поступила в редакцию 30.07.2020 г. После доработки 12.10.2020 г. Принята к публикации 16.10.2020 г.

Методом высокотемпературной твердофазной реакции синтезированы соединения состава  $\mathrm{Ba}_{10}(\mathrm{A^VO_4})_6\mathrm{L}_2$ , где  $\mathrm{A^V}=\mathrm{P}$ , V, Mn; L = F, Cl, Br (Z = 1), среди которых три фазы получены впервые. Кристаллическая структура полученных веществ уточнена методом Ритвельда в рамках пр. гр.  $P6_3/m$  гексагональной сингонии. Впервые получены и идентифицированы апатиты  $\mathrm{Ba}_{3.95}^4\mathrm{Ba}_{5.73}^{6h}$  (VO<sub>4</sub>) $_6$   $\mathrm{F}_{1.36}^{2a}$  (a=10.41953(2), c=7.84824(19) Å, V=737.904(33) Å $_6^3$ ,  $R_{\mathrm{Bragg}}=6.965\%$ ),  $\mathrm{Ba}_{3.96}^{4f}\mathrm{Ba}_{6.00}^{6h}$  (VO<sub>4</sub>) $_6$   $\mathrm{Br}_{1.96}^{2b}$  (a=10.61381(11), c=7.76645(10) Å, V=757.698(18) Å $_6^3$ ,  $R_{\mathrm{Bragg}}=6.179\%$ ) и  $\mathrm{Ba}_{3.95}^{4f}\mathrm{Ba}_{5.96}^{6h}$  (MnO<sub>4</sub>) $_6$   $\mathrm{Br}_{1.82}^{4e}$  (a=10.53163(15), c=7.77559(14) Å, V=746.888(25) Å $_6^3$ ,  $R_{\mathrm{Bragg}}=5.338\%$ ). Проанализировано влияние соотношения размеров атомов A и L на расположение атомов галогенов в кристаллической структуре апатитов и заселенность их позиций.

*Ключевые слова:* апатит, твердофазный синтез, кристаллическая структура, метод Ритвельда **DOI:** 10.31857/S0044457X21040061

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Соединения со структурой апатита являются представителями одного из самых многочисленных семейств неорганических соединений. Их общую формулу можно представить в виде  $\mathrm{M}_4^{4f}\mathrm{M}_6^{6h}\left(\mathrm{AO}_4\right)\mathrm{L}_2^{2a/2b/4e}$  ( $Z\!=\!1$ ), где в качестве M могут выступать одно-, двух-, трех- и четырехзарядные катионы, A — атомы, образующие тетраэдрические (Si, Ge; P, As, V, Cr, Mn; S, Se) или, за редким исключением, треугольные (B) и октаэдрические (Ru, Os) координационные многогранники, в позиции L могут располагаться галогены, оксо-, гидроксоионы и др. [1—3].

Из-за специфики кристаллической структуры апатитов многообразие их химических составов является уникальной особенностью этого класса соединений. Данная особенность, с одной стороны, безусловно открывает огромные возможности создания материалов на основе апатитов. Причем есть области, в которых давно возникший интерес к апатитам с каждым годом только увеличивается (в частности, использование ука-

занных веществ в качестве биокерамик [4–6]), некоторые же направления постепенно исчезают из публикаций (такое происходит с изучением ионной проводимости в апатитах [7, 8]), появились приложения, которые, очевидно, вызовут лавину публикаций в ближайшие годы (например, оптические люминесцентные материалы [9–12]). С другой стороны, возникают вопросы к такой чрезмерной увлеченности попытками "химической" модификации свойств материалов [13, 14].

Несмотря на это, изучение возможности синтеза и особенностей кристаллической структуры апатитов остается актуальной задачей как фундаментальной, так и прикладной науки.

Большая часть апатитов кристаллизуется в пр. гр.  $P6_3/m$  гексагональной сингонии [1], однако известны случаи как нахождения в природе, так и синтеза веществ более низкой симметрии [15, 16] и отдельные примеры формирования сверхструктуры [17]. Кроме того, различные структурные модификации могут быть связаны полиморфными превращениями типа порядок—беспорядок или дисторсионными переходами [18, 19], а также

возможными морфотропными превращениями [20].

С точки зрения разнообразия химических составов наиболее редкими на фоне многочисленных *трис* (фосфатов/ванадатов/арсенатов) являются апатиты [2] с тетраэдрическими группами  $MnO_4$ , а также с тяжелыми галогенами. Так, апатитов, содержащих атомы брома в "галогенной" позиции L, по данным "классического" обзора [1] и более новой обобщающей работы [21], известно всего шесть, а гипоманганатов с указанной структурой (апатитов с  $Mn^{5+}$  в позиции A) — только два [22].

Цель настоящей работы — синтез новых по химическому составу апатитов и изучение особенностей их кристаллической структуры (в частности, расположения атомов галогена) на примере барийсодержащих соединений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллические образцы  $Ba_{10}(A^VO_4)_6L_2$ , где  $A^V=P$ , V, Mn; L=F, Cl, Br (Z=1), синтезировали методом твердофазных реакций согласно ранее разработанным методикам [19] по представленным ниже схемам:

- 1)  $9Ba(NO_3)_2 \cdot nH_2O + BaL_2 \cdot mH_2O + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow Ba_{10}(PO_4)_6L_2 + 18NO_2 + 4.5O_2 + 12NH_3 + (9 + 9n + m)H_2O,$
- 2)  $3Ba(NO_3)_2 \cdot nH_2O + 2NH_4VO_3 \rightarrow Ba_3(VO_4)_2 + 6NO_2 + 1.5O_2 + 2NH_3 + (3n+1)H_2O$ ,
- $3Ba_3(VO_4)_2 + BaL_2 \cdot mH_2O \rightarrow Ba_{10}(VO_4)_6L_2 + mH_2O$ ,
- 3)  $9BaCO_3 + 6MnO_2 + BaL_2 \cdot mH_2O + 1.5O_2 \rightarrow Ba_{10}(MnO_4)_6L_2 + 9CO_2 + mH_2O$ .

Bo всех случаях L = F, Cl, Br.

В работе использовали реактивы марки "ос. ч.".

Для удобства обсуждения далее полученные соединения будут обозначаться символами трех атомов, например, BaPF для фторид-*трис*фосфата пентабария.

Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокаливали при температурах 300 и 900°С (схема 1); 150, 300 (схема 2, стадия 1) и 850°С (схема 2, стадия 2); 300 и 850°С (схема 3) в течение 8 ч с диспергированием каждые 2 ч в агатовой ступке.

Фазовую индивидуальность исследуемых веществ подтверждали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (Си $K_{\alpha}$ -излучение, геометрия съемки на отражение) в интервале углов 20  $10^{\circ}$ — $60^{\circ}$  с шагом сканирования  $0.02^{\circ}$ .

Уточнение кристаллической структуры проводили методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда), используя рентге-

нограммы, полученные на том же дифрактометре в интервале углов  $2\theta$   $10^{\circ}-120^{\circ}$  с шагом сканирования 0.02° при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ и силе тока 40 мА, экспозиция в точке составляла 11 с. Обработку рентгенограмм осуществляли с помощью программного обеспечения Topas 3.0 (Bruker). Для описания профиля пика использовали функцию псевдо-Войта (PV TCHZ). В качестве моделей рассматривали как аналогичные соединения с известной кристаллической структурой (апатиты, кристаллизующиеся в пр. гр.  $P6_3/m$  гексагональной сингонии [22–26]), так и молели, максимально близкие по составу и размеру атомов [27—30]. Ранее нами методами HTXRD и DTA [31, 32] с последующим аналитическим индицированием рентгенограмм было показано, что бариевые апатиты кристаллизуются в гексагональной сингонии и для них не характерен полиморфизм, поэтому модели с пр. гр.  $P2_1/b$  не использовали. Выбор окончательного результата определялся наименьшим значением фактора недостоверности  $R_{\text{Bragg}}$ . Тепловые параметры уточняли в сферическом приближении, однако по невыясненной причине были получены не физичные результаты, поэтому в работе они не приведены.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения со структурой апатита получают различными методами. Синтез образцов заданной морфологии, в частности наноразмерных частиц для изготовления биокерамик, проводят с помощью растворных методов. При этом часто используют дорогостоящие органические растворители, препятствующие участию воды в процессе синтеза и, таким образом, позволяющие избежать присутствия ОН-групп в конечном продукте [33].

Авторы [34] используют механоактивируемый гидротермальный синтез. Цель такого подхода — получение монокристаллических образцов путем воспроизведения природных условий формирования данных типов минералов. Однако данный подход не позволяет точно контролировать состав получаемых веществ, поэтому, несмотря на возможность получения бездислокационных кристаллов, он не может рассматриваться как основной при оценке кристаллохимических границ существования структурного типа.

Самым технологичным процессом получения соединений со структурой апатита, не содержащих гидроксильных групп, считается твердофазный синтез. Он позволяет задавать химический состав целевого продукта и контролировать степень кристалличности вещества.

В настоящей работе нами синтезировано девять апатитов с барием в качестве единственного катиона (под термином "апатит" в данном случае

Параметр	$Ba_{4.00}^{4f}Ba_{6.00}^{6h} (PO_4)_6 F_{2.00}^{2a}$	$Ba_{3.83}^{4f}Ba_{5.65}^{6h}(PO_4)_6Cl_{0.96}^{2b}$	$Ba_{3.79}^{4f}Ba_{5.48}^{6h}(PO_4)_6 Br_{0.54}^{4e}$
a, Å	10.17203(13)	10.18458(18)	10.19198(11)
$c,  ext{Å}$	7.72261(12)	7.71157(15)	7.71122(10)
V, Å <sup>3</sup>	692.006(21)	692.723(28)	693.698(18)
$R_{\mathrm{Bragg}}$ , %	7.132	8.716	8.157
	$Ba_{3.95}^{4f}Ba_{5.73}^{6h}(VO_4)_6F_{1.36}^{2a}$	$Ba_{3.98}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(VO_4)_6Cl_{1.96}^{2b}$	$Ba_{3.98}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(VO_4)_6 Br_{1.96}^{2b}$
a, Å	10.41953(2)	10.54380(12)	10.61381(11)
c, Å	7.84824(19)	7.74506(11)	7.76645(10)
V, Å <sup>3</sup>	737.904(33)	745.676(21)	757.698(18)
$R_{\mathrm{Bragg}},\%$	6.965	5.693	6.179
	$Ba_{4.00}^{4f}Ba_{5.87}^{6h}(MnO_4)_6F_{1.74}^{2a}$	$Ba_{4.00}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(MnO_4)_6Cl_{2.00}^{2b}$	$Ba_{3.95}^{4f}Ba_{5.96}^{6h}(MnO_4)_6 Br_{1.82}^{4e}$
a, Å	10.33933(16)	10.46073(15)	10.53163(15)
c, Å	7.86595(14)	7.75627(13)	7.77559(14)
V, Å <sup>3</sup>	728.227(26)	735.035(25)	746.888(25)
$R_{\mathrm{Bragg}},\%$	4.629	5.854	5.338

**Таблица 1.** Некоторые результаты уточнения кристаллической структуры Ва-апатитов (Z=1)

имеется в виду не только название суперкласса, согласно классификации [2], но и конкретная подгруппа указанного семейства), при этом соединения BaVF, BaVBr и BaMnBr получены и идентифицированы впервые.

Для синтеза галогенид-*mpuc*-ванадатов использовали, в отличие от традиционного одностадийного, двухстадийный синтез, что позволило получить монофазные образцы.

Что касается *трис*-гипоманганатов со структурой апатита, то ранее нами [35] и авторами работы [36] было показано, что получение индивидуальных соединений данного вида возможно только в присутствии катионов бария из-за относительно высокого первого потенциала ионизации, не допускающего восстановление марганца до более устойчивой степени окисления +4. Кроме того, использование карбоната вместо нитрата также способствует обратному восстановлению марганца.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены некоторые ключевые для дальнейшего обсуждения результаты уточнения кристаллической структуры синтезированных веществ. Полученные данные депонированы в Crystallography Open Database (COD) (№ 3000267–3000275) [37–41].

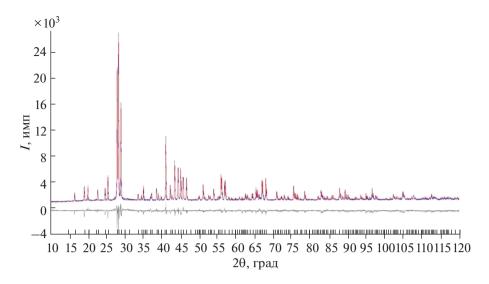
Для *тирис*-фосфатов получены относительно высокие значения  $R_{\rm Bragg}$  (в первую очередь по сравнению с остальными шестью веществами). Можно предположить, что такое отличие связано с более сложным уточнением "легких" атомов фосфора на фоне "тяжелого" бария, что может приводить, в частности, к не полностью досто-

верному описанию профиля пика и его интенсивности.

Как видно из табл. 1, в ряде случаев не удалось получить близкую к 1 насыщенность галогенных позиций. На наш взгляд, это связано с соотношением ионных радиусов атомов A и L [42]. Так, наименьшую заселенность мы получили в случае наименьших (V–F) и наибольших (P–Cl, P–Br) соотношений r(L)/r(A), при 4 < r(L)/(A) < 10 наблюдали максимальное заполнение галогенных позиций, а за пределами этого интервала заселенность существенно отличалась от 1.

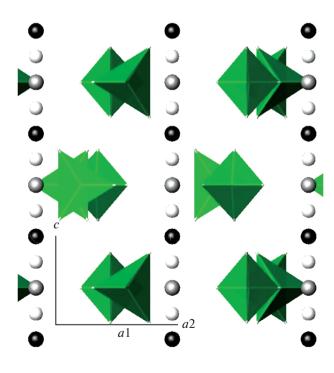
Отдельного внимания заслуживает вопрос локализации атомов галогенов в кристаллической структуре апатитов. В работе [43] был проведен системный анализ размещения галогенов и ОНгрупп в структуре миметезитов (галогенид-*трис*арсенатов свинца), однако все атомы элементов VII группы оказались в одной кристаллографической позиции (00½), т.е. между квазислоями структуры, что противоречит многочисленным данным [44], полученным в том числе с монокристальных образцов [22—24]. В работе [45], посвященной анализу природных апатитов, также нет однозначного ответа.

Наши исследования показали, что положение галогена в кристаллической структуре апатита (рис. 2) сильно зависит от его размера. Так, самые мелкие атомы фтора располагаются в квазислоях, сформированных тетраэдрами ( $AO_4$ ), тогда как атомы хлора локализуются равноудаленно от таких слоев. Ситуация с атомами брома сложнее.



**Рис. 1.** Уточнение кристаллической структуры бромид*-трис*-ванадата пентабария методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда): экспериментальная (синяя), расчетная (красная) и разностная (серая) рентгенограммы, штрихи — положения брэгговских рефлексов.

Здесь начинает сказываться упоминавшееся выше соотношение радиусов атомов A и брома, которое приводит к тому, что в BaPBr бром "уходит" в низкосимметричную позицию 4e, тогда как в BaVBr и BaMnBr он оказывается соответственно в позиции 2a и максимально приближен к позиции 2b.



**Рис. 2.** Схема относительного расположения галогенных позиций в кристаллической структуре апатитов (пр. гр.  $P6_3/m$ ) в проекции вдоль оси c: (00%) - 2a - серый, (000)/(00%) - 2b - черный, (00z) - 4e - белый.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили расширить круг известных соединений со структурой апатитов (BaVF, BaVBr и BaMnBr получены и структурно охарактеризованы впервые) и системно взглянуть на особенности их кристаллической структуры с точки зрения факторов, влияющих на положение галогенов, и полноты заселения типичных для них кристаллографических позиций. Дальнейшие исследования, безусловно, будут базисом для априорного кристаллохимического моделирования новых индивидуальных соединений и твердых растворов как химической основы новых материалов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-44-230040-р\_а.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *White T.* // Rev. Mineral. Geochemistry. 2005. V. 57. № 1. P. 307. https://doi.org/10.2138/rmg.2005.57.10
- 2. *Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al.* // Eur. J. Mineral. 2010. V. 22. № 2. P. 163. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022
- 3. *Ptáček P., Ptáček P. //* Apatites their Synth. Analog. Synth. Struct. Prop. Appl. 2016. https://doi.org/10.5772/62208

- 4. *Oonishi H., Hench L.L., Wilson J. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. 1999. V. 44. № 1. P. 31. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199901)44:1<31:: aid-jbm4>3.3.co;2-0
- Dorozhkin S.V. // Materials (Basel). 2009. V. 2. № 2. P. 399. https://doi.org/10.3390/ma2020399
- 6. *Venkatraman S.K.*, *Swamiappan S.* // J. Biomed. Mater. Res. 2020. V. 108. № 7. P. 1546. https://doi.org/10.1002/jbm.a.36925
- 7. *Nakayama S., Higuchi Y., Sugawara M. et al.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1. Part A. P. 1221. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.136
- 8. *Matsunaga K.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2017. V. 125. № 9. P. 670. https://doi.org/10.2109/jcersj2.17097
- 9. *Cao Y., Wang X., Chen H. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 15242. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.063
- Zhang Y., Mei L., Aksenov S.M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 4. P. 2602. https://doi.org/10.1111/jace.16948
- 11. *An N., Xu F., Guo Q. et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. № 20. P. 11608. https://doi.org/10.1039/d0ra00560f
- Yang F, Wang L., Ge Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020.
   V. 834. P. 155154. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155154
- 13. *Tite T., Popa A.C., Balescu L.M. et al.* // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 11. P. 1. https://doi.org/10.3390/ma11112081
- 14. *Uskoković V.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 8. P. 11443. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.001
- 15. *Elliott J.C., Mackie P.E., Young R.A.* // Science. 1973. V. 8. № 12. P. 1055.
- 16. *Baikie T., Mercier P.H.J., Elcombe M.M. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2007. V. 63. № 2. P. 251. https://doi.org/10.1107/S0108768106053316
- 17. *Henning P.A., Lidin S., Petříček V. //* Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1999. V. 55. № 2. P. 165. https://doi.org/10.1107/s0108768198012312
- 18. Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 2. https://doi.org/10.1134/S002016851101002X
- 19. *Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N.* // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. № 2–3. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.011
- 20. Knyazev A.V., Bulanov E.N., Korokin V.Z. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 5. https://doi.org/10.1134/S0020168514050069
- 21. *Hartnett T.Q.*, *Ayyasamy M.V.*, *Balachandran P.V.* // MRS Commun. 2019. V. 9. № 3. P. 882. https://doi.org/10.1557/mrc.2019.103
- 22. *Reinen D., Lachwa H., Allman R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. V. 642. P. 71.
- 23. Alberius-Henning P., Mattsson C., Lidin S. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2000. V. 215. № 3. P. 345. https://doi.org/10.1515/ncrs-2000-0319
- 24. *Mathew M.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 10. P. 79
- 25. Beck H.P., Douiheche M., Haberkorn R. et al. // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 1. P. 64.

- https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.014
- 26. *Hata M., Marumo F., Iwai S. et al.* // Acta Crystallogr. 1979. V. 35. № 10. P. 2382. https://doi.org/10.1107/s0567740879009377
- 27. *Bell A.M.T.*, *Henderson C.M.B.*, *Wendlandt R.F. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online 2008. V. 64. № 9. P. 1566. https://doi.org/10.1107/S1600536808026901
- 28. Sudarsanan K., Young R.A., Wilson A.J.C. // Acta Crystallogr. 1977. V. 33. № 10. P. 3136. https://doi.org/10.1107/s0567740877010413
- 29. *Liu X., Fleet M.E., Shieh S.R. et al.* // Phys. Chem. Miner. 2011. V. 38. № 5. P. 397. https://doi.org/10.1007/s00269-010-0413-0
- 30. *Elliott J.C., Dykes E., Mackie P.E.* // Acta Crystallogr. 1981. V. 37. № 2. P. 435. https://doi.org/10.1107/s0567740881003208
- Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N. // Inorg. Mater. 2011. https://doi.org/10.1134/S002016851101002X
- 32. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. // Mater. Chem. Phys. 2012. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.011
- 33. Sternlieb M.P., Brown H.M., Schaeffer C.D. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 4. P. 729. https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.12.039
- Abdel-aal E.A., El-midany A.A., El-shall H. // 2008.
   V. 112. P. 202.
   https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.053
- 35. *Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 129. P. 30. https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.004
- Medina E.A., Li J., Stalick J.K. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 52. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.001
- 37. *Graulis S., Chateigner D., Downs R.T. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 4. P. 726. https://doi.org/10.1107/S0021889809016690
- 38. *Gražulis S., Daškevič A., Merkys A. et al.* // Nucleic Acids Res. 2012. V. 40. № D1. P. 420. https://doi.org/10.1093/nar/gkr900
- 39. *Gražulis S., Merkys A., Vaitkus A. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 85. https://doi.org/10.1107/S1600576714025904
- Merkys A., Vaitkus A., Butkus J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2016. V. 49. P. 292. https://doi.org/10.1107/S1600576715022396
- 41. *Quirós M., Gražulis Ś., Girdzijauskaitė S. et al.* // J. Cheminform. 2018. V. 10. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1186/s13321-018-0279-6
- 42. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- 43. *Sordyl J.*, *Puzio B.*, *Manecki M. et al.* // Minerals. 2020. V. 10. № 6. https://doi.org/10.3390/min10060494
- 44. *Hughes J.M.*, *Rakovan J.* // Phosphates Geochemical, Geobiol. Mater. Importance. 2019. V. 48. P. 1. https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.1
- 45. *Epp T., Marks M.A.W., Ludwig T. et al.* // Am. Mineral. 2019. V. 104. № 11. P. 1673. https://doi.org/10.2138/am-2019-7068

#### \_\_\_\_ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.824-31,546.05

## МЕЗОКРИСТАЛЛЫ ДИОКСИДА ТИТАНА. РАБОЧАЯ ПОВЕРХНОСТЬ В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

© 2021 г. А. А. Садовников<sup>а, b</sup>, Е. Г. Нечаев<sup>с</sup>, А. Н. Бельтюков<sup>d</sup>, А. И. Гаврилов<sup>a</sup>, А. М. Макаревич<sup>a</sup>, О. В. Бойцова<sup>a, e, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия <sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, стр. 1, Москва, 125047 Россия

<sup>d</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия <sup>e</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия \*e-mail: bovtsova@gmail.com

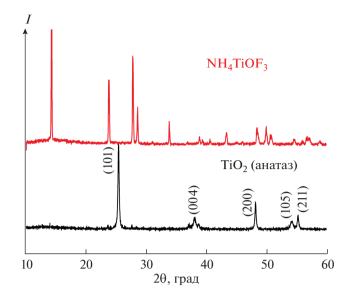
> Поступила в редакцию 13.07.2020 г. После доработки 08.10.2020 г. Принята к публикации 10.10.2020 г.

Получены мезокристаллы диоксида титана в присутствии полиэтиленгликоля 400. Показано, что допирование мезокристаллов небольшим количеством ванадия увеличивает фотокаталитическую активность по сравнению с мезокристаллами анатаза без добавок. Впервые экспериментально с помощью мягкого ультразвукового воздействия на материал установлено, что в фотокаталитической реакции разложения кристаллического фиолетового участвует вся поверхность мезокристаллов диоксида титана.

*Ключевые слова:* мезокристалл, ультразвуковое воздействие, анатаз, фотокатализ, диоксид титана **DOI:** 10.31857/S0044457X2104019X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Благодаря высокой химической стабильности, нетоксичности, низкой стоимости и уникальным физико-химическим свойствам диоксид титана широко применяется в областях, связанных с энергетикой и окружающей средой, в том числе как материал для солнечных элементов [1, 2], фотокатализаторов [3–5], литий-ионных аккумуляторов [6, 7]. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в синтезе материалов ТіО<sub>2</sub> с контролируемыми фазовым составом, формой и размерами мезокристаллов, формой и упорядочением составляющих мезокристалл нанокристаллитов, поскольку именно эти параметры могут в значительной степени влиять на свойства материалов диоксида титана [8, 9]. Мезокристаллы представляют собой самоорганизованные твердые частицы, которые состоят из ориентированных в пространстве кристаллитов [10]. Такие структурные особенности позволяют исследователям рассчитывать на улучшение исходных характеристик материалов, например, в гетерогенном катализе или фотокаталическом разложении органических загрязнений [11]. Опубликованные результаты современных исследований свидетельствуют о многих успешных примерах применения мезокристаллов, в частности, о применении мезокристаллов диоксида титана с улучшенными за счет упорядочения структуры агрегатов наночастиц оптическими свойствами. Например, многие исследователи пытались синтезировать кристаллы ТіО<sub>2</sub> с гранями, ориентированными в определенных кристаллографических направлениях. Это обусловлено необходимым взаимодействием между молекулами/ионами и поверхностями кристаллов ТіО2. Так, материалы, представляющие собой нанолистки анатаза ТіО2 с высокоактивными гранями (001), привлекают повышенный интерес, так как проявляют улучшенные фотокаталитические свойства [12]. С другой стороны, материалы на основе многослойных макрочастиц, состоящих из нанолистков  $TiO_2$  с открытыми гранями  $\{001\}$ , или мезокристаллов с аналогичной структурой обладают превосходными ион-обменными характеристиками, например, при хранении ионов Li<sup>+</sup> [13, 14]. Они могут обеспечивать достаточную стабильность микроэлектродов при большой реактивной поверхности [15].



**Рис. 1.** Дифрактограммы образца  $NH_4TiOF_3$ , полученного осаждением в полимерной матрице  $\Pi \ni \Gamma 400$ , и соответствующего образца  $TiO_2$ , полученного после термического отжига  $NH_4TiOF_3$  в среде воздуха при  $450^{\circ}C$  в течение 2 ч.

Известно несколько работ по легированию мезокристаллов. В работах [16, 17] авторы заявляют о простоте получения N,F-допированных мезокристаллов и о влиянии допирования на фотокаталитические свойства в видимой области. Допированные квантовыми точками CdS мезокристаллы диоксида титана демонстрируют способность к селективному окислению спиртов в видимом свете [18]. Допирование плазмонными наночастицами золота приводит к исключительной способности улавливать видимую часть света и повышает активность фотокаталитической генерации водорода [19]. Допирование диоксида титана ванадием возможно как при совместном гидролизе солей титана и ванадия [20, 21], так и при термолизе пропитанного ванадатами аммония или алкоголятами ванадия диоксида титана [22, 23]. Такое допирование приводит к смещению края полосы поглошения у диоксида титана вплоть до 560 нм [24], что значительно увеличивает фотокаталитическую активность данных образцов по отношению к недопированному диоксиду титана [25]. Были проведены также эксперименты по получению допированного ванадием диоксида титана в полимерных матрицах [26], но они не привели к образованию мезокристаллов.

Анализ существующих публикаций показывает перспективность исследований мезокристаллов диоксида титана, материалов на его основе, допированного диоксида титана. На настоящий момент других исследований по получению допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана, кроме работ нашей группы, не найдено.

То же можно сказать и об исследовании влияния ультразвукового воздействия на такие системы.

Цель настоящей работы — получение допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана и установление полноты прохождения реакции фоторазложения в суспензии допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана после ультразвукового воздействия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали гексафтортитанат аммония (ос. ч., Aldrich), полиэтиленгликоль 400 (ПЭГ 400, молекулярная масса 400 г/моль, ос. ч., Aldrich), борную кислоту (ос. ч., Aldrich), метаванадат аммония (ос. ч., Aldrich) и дистиллированную воду.

Синтез мезокристаллов прекурсора  $NH_4TiOF_3$  проводили следующим образом: в 30 мл воды при непрерывном перемешивании последовательно растворяли  $0.594~\Gamma$  ( $NH_4$ ) $_2TiF_6$  и  $0.372~\Gamma$   $H_3BO_3$  (мольное соотношение реактивов 1:2), затем увеличивали скорость перемешивания и добавляли  $9.5~\Gamma$  ПЭГ 400. Далее раствор помещали в сушильный шкаф, заранее разогретый до  $35^{\circ}$ С, где выдерживали в течение  $20~\mathrm{q}$ .

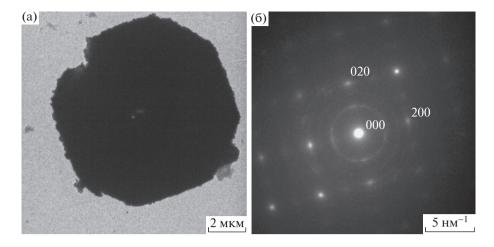
Выпавший осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой от оставшихся примесей при скорости вращения ротора 7000 об/мин. Затем осадок промывали от остатков воды, трижды центрифугируя его с ацетоном при той же скорости вращения. Время центрифугирования в обоих случаях составляло 5 мин. Окончательная сушка промытого осадка проходила на воздухе. Состояние поверхности оксофтортитаната аммония оценивали с помощью растровой электронной микроскопии.

Полученный порошок  $NH_4TiOF_3$  подвергали термической обработке в алундовых тиглях в присутствии метаванадата аммония или без при  $450^{\circ}C$  в атмосфере воздуха в течение 2 ч со скоростью нагрева 5 град/мин до образования  $TiO_2$  [27, 28].

Рентгенофазовый анализ (**РФA**) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) в диапазоне углов  $2\theta$   $10^{\circ}-80^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и выдержкой не менее 0.5 с на шаг. Идентификацию дифракционных максимумов осуществляли с помощью банка данных ICDD.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм²). Ускоряющее напряжение при проведении анализа методом РЭМ составляло 1 кВ, методом РСМА — 20 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образцов и соответствующая электронная



**Рис. 2.** Микрофотография ПЭМ образца  $TiO_2$ , полученного после термического отжига  $NH_4TiOF_3$  в среде воздуха при  $450^{\circ}C$  в течение 2 ч (а) и соответствующая электронная дифракция (б).

дифракция были реализованы на приборе FEI Tecnai G2 F30.

Измерения удельной площади поверхности порошков  ${\rm TiO_2}$  проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора ATX-06. В качестве газа-носителя использовали гелий марки А. Перед измерениями образцы массой 300 мг дегазировали при 200°С в токе гелия в течение 30 мин. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали равной 45.00°С. Перед измерениями выполняли анализ стандартного образца с  $S_{\rm yg}=107~{\rm M}^2/{\rm r}$ . На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели Брюнауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) по шести точкам.

Для определения фотокаталитической активности ( $\Phi$ KA) полученных образцов диоксида титана применяли модельную реакцию фотодеградации кристаллического фиолетового в водной среде. Исследование  $\Phi$ KA образцов  $TiO_2$  проводили в три этапа:

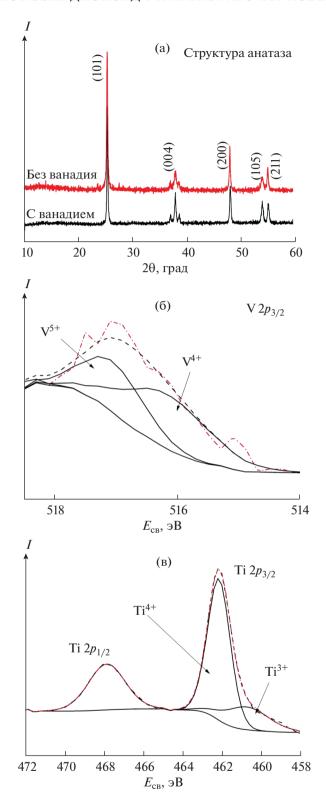
- 1. Подготовка суспензии. К навеске исследуемого образца массой 1.5 мг добавляли 2 мл воды, после чего проводили перемешивание полученной смеси в течение 45 мин для образования однородной суспензии.
- 2. Адсорбция красителя на поверхности фотокатализатора. К полученной суспензии добавляли водный раствор красителя кристаллического фиолетового. Суспензию интенсивно перемешивали в темноте в течение 45 мин для предотвращения возможности протекания реакции фотокаталитического разложения красителя на свету и для установления равновесия адсорбции—десорбции.
- 3. Измерение фотокаталитической активности. После установления равновесия адсорбции—

десорбции проводили облучение суспензии диоксида титана с помощью дейтерий-галогеновой лампы Ocean Optics HPX-2000. Спектрофотометрический анализ суспензии осуществляли с помощью спектрофотометра Ocean Optics QE65000. Концентрацию красителя рассчитывали по значению оптической плотности в максимуме поглощения ( $\lambda = 598$  нм) с вычетом фонового поглощения ( $\lambda = 710$  нм). В качестве базовой линии использовали спектр суспензии диоксида титана без красителя.

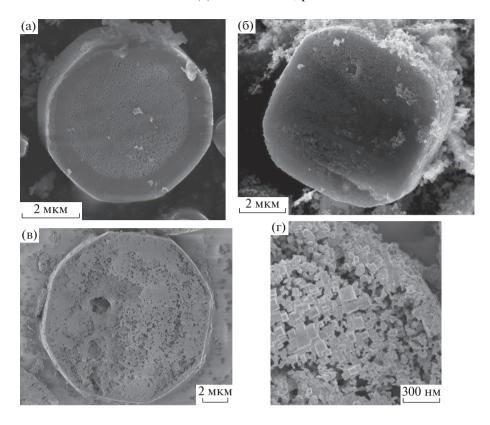
Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (**РФЭС**) проводили на спектрометре SPECS (Германия). Для возбуждения использовали  $MgK_{\alpha}$ -излучение с энергией 1253.6 эВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия фтортитаната аммония с борной кислотой в присутствии ПЭГ 400 во всех случаях получали оксофтортитанат аммония NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub>, о чем свидетельствует дифрактограмма, приведенная на рис. 1, что хорошо согласуется с литературными данными [29]. На рис. 1 приведена также дифрактограмма диоксида титана (анатаза) [ICDD # 00-021-1272], полученного в результате отжига на воздухе оксофтортитаната аммония NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> при 450°C в течение 2 ч. Следует подчеркнуть, что после термической обработки порошок представляет собой однофазный продукт диоксида титана в виде анатаза без примесей других полиморфов. Соориентированность наночастиц, составляющих макрочастицу, подтверждается картиной точечной электронной дифракции (рис. 2). Установлено, что плоские наночастицы кристаллизуются перпендикулярно направлению 001. Внутри слоев также происходит упорядочение, о чем свидетельствует точечная



**Рис. 3.** Дифрактограммы недопированного и допированного 3% V образцов  $TiO_2$  (а),  $V2p_{3/2}$  РФЭС-спектр образца  $TiO_2$ , допированного 3% V (б) (точка-пунктир — эксперимент; пунктир — описание спектра; сплошные линии соответствуют базовой линии и линиям разложения на индивидуальные компоненты  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ , которые обозначены стрелками), Ti2p РФЭС-спектр образца  $TiO_2$ , допированного 3% V (в) (точка-пунктир — эксперимент; пунктир — описание спектра; сплошные линии соответствуют базовой линии и линиям разложения на индивидуальные компоненты  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$ , которые обозначены стрелками).



**Рис. 4.** РЭМ-изображения образцов  $NH_4TiOF_3$  (а),  $TiO_2$ , допированного 1% V (б),  $TiO_2$ , допированного 3% V (в, г).

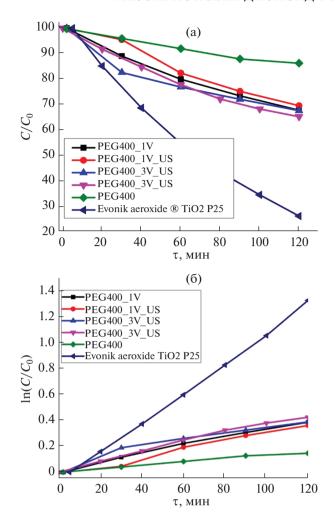
картина электронной дифракции, представляющая из себя ортогональную сетку, построенную векторами [200] и [020] (рис. 2б). Такая картина электронной дифракции доказывает, что макрочастица является мезокристаллом.

Добавление в смесь исходных прекурсоров ванадийсодержащего компонента приводило к вхождению ванадия в состав макрочастиц. Из всех образцов, содержавших ванадий (1 или 3 ат. % по количеству вещества, введенного в исходную смесь реагентов), после термической обработки получали однофазный продукт со структурой диоксида титана в форме анатаза, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции (рис. 3а). По положению рефлексов на дифрактограммах корректно оценить изменение параметров кристаллической решетки невозможно из-за сходства ионных радиусов Ti(IV) и V(IV) и малого количества вводимого допанта. Присутствие других кристаллических фаз не обнаружено. Наличие ванадия в мезокристаллах диоксида титана было доказано методом РФЭС. В спектре (рис. 36) присутствуют пики, соответствующие  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ ,  $V^{5+}$  может являться продуктом окисления V(IV) в процессе проведения измерений [30, 31]. Зафиксировать присутствие ванадия в порошке с помощью РСМА не удалось ввиду малого количества введенного компонента. На основании данных рентгеновских методов можно утверждать, что ванадий входит в кристаллическую решетку анатаза. Достоверно можно утверждать, что на поверхности наночастиц диоксида титана (рис. 3в) ванадий преимущественно находится в состоянии  $V^{4+}$ .

Предложенное авторами [29] мольное соотношение 1:2:8 ( $NH_4TiF_6:H_3BO_3:\Pi \Im \Gamma$  400) позволяет получить частицы правильной октагональной формы с диаметром основания 3—5 мкм и толщиной 1.5—2.5 мкм (рис. 4а). В процессе отжига оксофтортитаната аммония происходит фазовый переход по топотактическому механизму. Допирование ванадием не приводит к разрушению мезокристаллов  $TiO_2$  (рис. 4а, 46).

Таблица 1. Свойства допированного ванадием диоксила титана

Название образца	Фотокаталитическая активность, %/мин	Площадь удельной поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
PEG400	$0.12 \pm 0.01$	7
PEG400_1V	$0.27 \pm 0.03$	3
PEG400_1V_US	$0.27 \pm 0.03$	3
PEG400_3V	$0.29 \pm 0.04$	4
$PEG400\_3V\_US$	$0.29 \pm 0.02$	3



**Рис.** 5. Кинетические кривые фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии различных образцов диоксида титана.

Для мезокристаллов допированного ванадием диоксида титана были измерены площадь удельной поверхности и фотокаталитическая активность в реакции разложения кристаллического фиолетового (табл. 1). Можно утверждать, что допирование мезокристаллов диоксида титана ванадием приводит к увеличению фотокаталитической активности (рис. 5). Приведено сравнение с литературными данными по разложению фиолетового кристаллического в аналогичных условиях на коммерческом образце Evonik aeroxide TiO<sub>2</sub> P25. До настоящего момента влияние утразвукового воздействия на сохранение целостности и физико-химические свойства мезокристаллов изучено не было. Для изучения вовлеченной в процесс фоторазложения пигмента поверхности мезокристаллов было предпринято искусственное разрушение микрочастиц с помощью ультразвукового воздействия (в ультразвуковой ванне). Установлено, что после ультразвукового воздействия (35 кГц) в течение 20 мин мезокристаллы диоксида титана разрушаются до единичных кристаллитов и агрегатов небольшого размера (рис. 6а, бв, 6г). На основании данных низкотемпературной адсорбции азота можно утверждать, что после ультразвукового воздействия существенных изменений площади удельной поверхности не происходит (табл. 1). На рис. 6в предложена схема разрушения мезокристалла после ультразвукового воздействия.

Исследование фотокаталитической активности допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана показало увеличение активности у допированных образцов (рис. 5), в то время как площадь удельной поверхности уменьшается по сравнению с недопированным диоксидом титана. Из рис. 5а, 5б следует, что обработка порошков в ультразвуке и последующее разрушение макрочастиц не приводят к заметному изменению фотокаталитической активности, что связано с незначительным изменением плошади удельной поверхности. На основании вышеизложенного можно предположить, что в процессе фотокаталитического разложения органического красителя участвует вся площадь поверхности мезокристаллов диоксида титана.

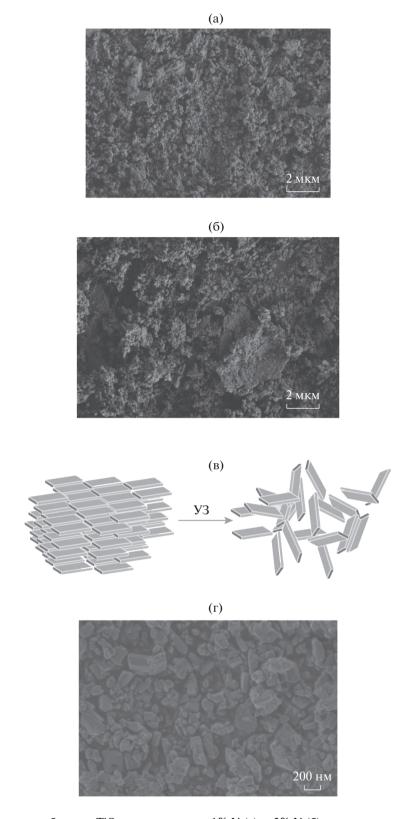
#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы проанализировано влияние ультразвукового воздействия на морфологию, физико-химические и фотокаталитические свойства допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана, полученных в присутствии ПЭГ 400. Показано, что допирование мезокристаллов небольшим количеством ванадия увеличивает фотокаталитическую активность по сравнению с мезокристаллами анатаза без добавок. После разрушения мезокристаллов до наночастиц или их небольших агрегатов с помощью ультразвукового воздействия не происходит изменения площади удельной поверхности и фотокаталитических свойств. Это свидетельствует о том, что в фотокаталитической реакции разложения участвует как внутренняя, так и внешняя поверхность мезокристалла.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10212) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Исследования методом РФЭС выполняли на оборудовании ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-



**Рис. 6.** РЭМ-изображения образцов  $TiO_2$ , допированных 1% V (a) и 3% V (б), после ультразвукового воздействия (35 к $\Gamma$ ц) в течение 20 мин. Схема разрушения мезокристалла после ультразвукового воздействия (в).  $TiO_2$ , допированный 1% V, после ультразвукового воздействия (35 к $\Gamma$ ц) в течение 20 мин — отдельные кристаллиты и агрегаты небольшого размера (г).

технологического комплекса России на 2014—2020 годы" (уникальный идентификатор проекта — RFMEFI62119X0035).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chu L., Qin Z., Yang J., Li X. // Sci Rep. 2015. V. 5. P. 12143. https://doi.org/10.1038/srep12143
- Kozyukhin S., Sadovnikov A., Presniakov M. et al. // Key Engineering Materials. 2015. V. 670. P. 177. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.670.156
- Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V. et al. //
  J. Photochem. Photobiol., A. Chem. 2015. V. 303–304.
  P. 36.
  https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010
- Kaushal S., Kaur H., Kumar S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 616. https://doi.org/10.1134/S0036023620040087
- Zhang D., Wang J. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 1353. https://doi.org/10.1134/S0022476618060148
- Hong Z., Wei M., Lan T., Cao G. // Nano Energy. 2012.
   V. 1. № 3. P. 466. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.009
- 7. *Ye J., Liu W., Cai J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 4. P. 933. https://doi.org/10.1021/ja108205q
- 8. *Boytsova O.V., Sadovnikov A.A., Yorov K.E. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 24. P. 3281. https://doi.org/10.1039/c6ce01985d
- 9. *Boytsova O.V., Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 5. P. 567. https://doi.org/10.1134/S0036023618050029
- Cölfen H., Antonietti M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005.
   V. 44. P. 5576.
   https://doi.org/10.1002/anie.200500496
- Zhou L., Obrien P. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 620. https://doi.org/10.1021/jz2015742
- 12. *Guo Y., Li H., Chen J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 46. P. 19589. https://doi.org/10.1039/c4ta05068a
- 13. *Uchaker E., Cao G.* // Nano Today. 2014. V. 9. P. 499. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.004
- Hong Z., Wei M., Lan T. et al. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 5408. https://doi.org/10.1039/c1ee02551a

- Tachikawa T., Majima T. // NPG Asia Materials. 2014.
   V. 6. P. 1. https://doi.org/10.1038/am.2014.21
- 16. *Zhang P., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. //* ChemSusChem. 2016. V. 9. № 6. P. 617. https://doi.org/10.1002/cssc.201501558
- Elbanna O., Zhang P., Fujitsuka M., Majima T. // Appl. Catal., B. 2016. V. 192. P. 80. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.053
- Li X., Wang J., Men Y., Bian Z. // Appl. Catal., B. 2016.
   V. 187. P. 115.
   https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.034
- Yu X., Fan X., Li Z., Liu J. // Dalton Trans. 2017. V. 46.
   № 35. P. 11898. https://doi.org/10.1039/c7dt02824e
- Wu J.C.S., Chen C.H. // J. Photochem. Photobiol., A. 2004. V. 163. P. 509. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.007
- Asgharinezhad M., Eshaghi A., Arab A. // Optik. 2016.
   V. 127. P. 8130. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.008
- 22. *Mohamed M.M.*, *Al-Esaimi M.M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 255. P. 53. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.071
- Masih D., Yoshitake H., Izumi Y. // Appl. Catal., A. 2007. V. 325. P. 276. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.037
- Rossi G., Pasquini L., Catone D. et al. // Appl. Catal., B. 2018. V. 237. P. 603. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.011
- 25. *Lin W.-C.*, *Lin Y.-J.* // Environ. Eng. Sci. 2012. V. 29. P. 447. https://doi.org/10.1089/ees.2010.0350
- Doong R.-an, Chang P.-Y., Huang C.-H. // J. Non. Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 2302. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.017
- Zhou L., Smyth-Boyle D., O'Brien P. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1309. https://doi.org/10.1021/ja076187c
- Zhou L., O'Brien P. // Phys Status Solidi. 2008. V. 205. P. 2317. https://doi.org/10.1002/pssa.200879447
- 29. *Boytsova O., Dovgaliuk I., Chernyshov D. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2019. V. 52. № 1. P. 23. https://doi.org/10.1107/S1600576718016606
- 30. *Motola M., Satrapinskyy L., Čaplovicová M. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 1257. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.253
- 31. *Wang B., Zhang G., Leng X. et al.* // J. Hazard. Mater. 2015. V. 285. P. 212. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.031

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ ЛАНТАНА $LaBO_3$ : Eu И $La(BO_2)_3$ : Eu, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Н. И. Стеблевская<sup>а, \*</sup>, М. В. Белобелецкая<sup>а</sup>, М. А. Медков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия \*e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru
Поступила в редакцию 03.09.2020 г.
После доработки 29.10.2020 г.
Принята к публикации 06.11.2020 г.

Бораты лантана LaBO<sub>3</sub> и  $\alpha$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, а также La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10) синтезированы экстракционно-пиролитическим методом, основным преимуществом которого по сравнению с известными методами синтеза боратов является снижение температуры и времени процесса. Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Ортобораты La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и метабораты La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> показывают интенсивную люминесценцию красного цвета в области 550–700 нм. Характер спектров люминесценции в рядах ортоборатов La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> или метаборатов La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> не меняется, что свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu<sup>3+</sup>. Максимальная интенсивность свечения наблюдается в образцах La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>BO<sub>3</sub> и La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, полученных за 2 ч отжига при температуре пиролиза 750 и 800°C соответственно.

Ключевые слова: бораты лантана, европий, допирование, люминесценция

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040218

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Светоизлучающие материалы, особенно неорганические люминофоры, такие как фосфаты, вольфраматы, халькогениды, молибдаты, галогениды, бораты, силикаты, легированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов (**P39**) Ln<sup>3+</sup>, привлекают большое внимание благодаря их использованию в качестве светодиодов белого света в осветительных системах нового поколения с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, медицине, оптоволокне, термолюминесцентных дозиметрах и флуоресцентных лампах [1-15]. Среди этих соединений легированные бораты разного состава —  $La_3BO_6$ ,  $La(BO_2)_3$  и  $LaBO_3$  — обладают высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне и являются одними из высокоэффективных люминофоров, интерес к которым не ослабевает до настоящего времени [1, 3, 7-9, 11, 12, 15, 16]. Для создания многоцветных люминесцентных материалов в качестве активаторов используют ионы  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и Се<sup>3+</sup>, имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [1, 7, 8, 11, 12, 15]. Интенсивность люминесценции можно повысить с помощью правильно выбранного иона-сенсибилизатора, который передает часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам для дальнейшего свечения. При этом может наблюдаться люминесценция не только иона-активатора, но и иона-сенсибилизатора, что позволяет получить при одной длине волны возбуждающего света материал, излучающий белый свет [1, 3, 15]. В частности, в качестве люминофора для получения белого света используют иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием YAG: Ce [16].

В последние годы продолжается динамичное развитие методов получения эффективных люминофоров, имеющих в качестве матрицы ортоили метабораты лантана [7, 9–12, 17]. Одним из первых и широко используемых в технологии получения боратов лантана, в том числе легированных другими РЗЭ, является метод твердофазного синтеза [1, 7, 11, 17]. Этот метод сводится по существу к одной схеме, которая заключается в тщательном предварительном измельчении и смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксида бора  $B_2O_3$  или борной кислоты  $H_3BO_3$  и оксида лантана  $La_2O_3$  (при получении легиро-

ванных боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла), прокаливании при температуре 700—1100°С в течение 7—12 ч. Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям, например фазовой однородности, метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [10], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500°С в течение 2—3 ч [7], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и др. [11]. Недостатками твердофазного синтеза являются многостадийность, высокие температуры и длительное время прокаливания прекурсоров.

Использование альтернативных методов синтеза, таких как гилротермальный и золь-гель, лает возможность получать материалы высокой чистоты, а также в некоторых случаях осуществлять контроль морфологии и микроструктуры [6, 12, 15, 18]. Например, в гидротермальном методе [6] использовали водные растворы нитратов Eu(III), Tb(III) и оксида бора  $B_2O_3$ . После полного гомогенного перемешивания добавляли раствор аммиака до получения осадка и выдерживали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210°C в течение 12 ч. Конечный порошковый продукт промывали, сушили в печи при 80°C и прокаливали в муфельной печи 4 ч при 900°С. Золь-гель метод обеспечивает получение однородных люминофоров на основе боратов РЗЭ, в том числе легированных, обладающих высокой кристалличностью и малыми размерами частиц [12, 15, 18]. При реализации золь-гель метода используют процесс полимеризации гидроксикарбоновых кислот (лимонной или винной) с полигидроксильными спиртами (этиленгликолем). Процесс проводят в растворе, содержащем соли РЗЭ, которые включаются в структуру геля (смолы) при комплексообразовании с лимонной или винной кислотой. Полученный прекурсор подвергают нагреванию в течение 24 ч при температуре 80°C и последующему термическому разложению в интервале температур 800-1000°C на воздухе в течение 3-4 ч для получения наноразмерных порошков [18]. В некоторых случаях [15] процесс проводят только в присутствии комплексообразователя, например винной кислоты.

Для синтеза боратов РЗЭ используется также метод осаждения ацетоном из растворов хлоридов РЗЭ [19] или гидроксидом аммония из растворов нитратов [20] в присутствии  $NaBO_2$  и при нагревании при  $650-900^{\circ}$ С. Образующиеся неоднородные продукты многократно промывают деионизированной горячей водой для удаления исходных реагентов. Предложен метод сжигания [9], позволяющий получить высокочистый мел-

кодисперсный порошок бората лантана  $LaB_3O_6$ , использованный в дальнейшем для введения добавок  $Eu^{3+}$ . Исходными компонентами служили нитрат лантана  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , борная кислота  $H_3BO_3$ , нитрат аммония  $NH_4NO_3$ , окислителем — мочевина  $CO(NH_2)$ ; их измельчали, смешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке и помещали на 10 мин в муфельную печь для сжигания при  $450^{\circ}C$  и последующего отжига в течение 4 ч при  $600-1000^{\circ}C$ .

Каждый из перечисленных методов синтеза боратов РЗЭ имеет свои преимущества и недостатки. Метод твердофазного синтеза многоступенчатый, поэтому отличается большой длительностью, проводится при высоких температурах и требует размола конечных продуктов. Кроме того, часто не удается получить однофазные материалы, а это отрицательно сказывается на люминесцентных характеристиках боратов РЗЭ. Гидротермальный и золь-гель методы позволяют получать материалы при более низких температурах и с высокой фазовой однородностью. Однако и они не всегда позволяют синтезировать люминофоры с необходимыми люминесцентными свойствами. Именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, структуру, размеры частиц и, как следствие, функциональные свойства, а также определяет технологичность процесса его получения. Поэтому разработка и модификация методов синтеза люминофоров на основе боратов РЗЭ остается востребованной.

В настоящей работе представлены результаты изучения возможности синтеза боратов лантана, в том числе легированных другими металлами, не используемым для этого ранее экстракционнопиролитическим методом и исследования состава и люминесцентных свойств полученных люминофоров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза боратов лантана LaBO<sub>3</sub> : Eu и  $La(BO_2)_3$ : Еи применяли органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана и европия. Для получения насыщенных экстрактов в качестве водной фазы использовали нитратные растворы, содержащие 0.012 моль/л лантана и 6.6 ×  $\times 10^{-3}$  моль/л европия. Экстракцию РЗЭ проводили смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1.10-фенантролина в бензоле. Необходимое для получения насыщенных органических фаз значение рН водной фазы, равное 7.0-7.5, создавали добавлением водного раствора аммиака. Значение рН водной фазы контролировали при помощи pH-метра Radelkis ОР-211/1. Для получения насыщенного по бору экстракта использовали 0.45 М раствор триоктиламина в бензоле. Экстракцию проводили из водной фазы, содержащей 0.5 моль/л борной и 0.7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы в соотношении 1:1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Корея). Состав водной и органической фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенофлюоресцентным методами анализа. При синтезе соединений LaBO<sub>3</sub> и La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> мольное соотношение La : В в смешиваемых экстрактах составляло 1:1.2 и 1:4 соответственно. Для получения допированных боратов лантана в такой экстракт вводили добавки европия, тербия и висмута в различных соотношениях. Гомогенные насыщенные экстракты упаривали при 60-80°C до образования паст и подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

Рентгенографический анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 Advance Bruker-AXS (Германия) в  $CuK_{\alpha}$ -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали при 300 K на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

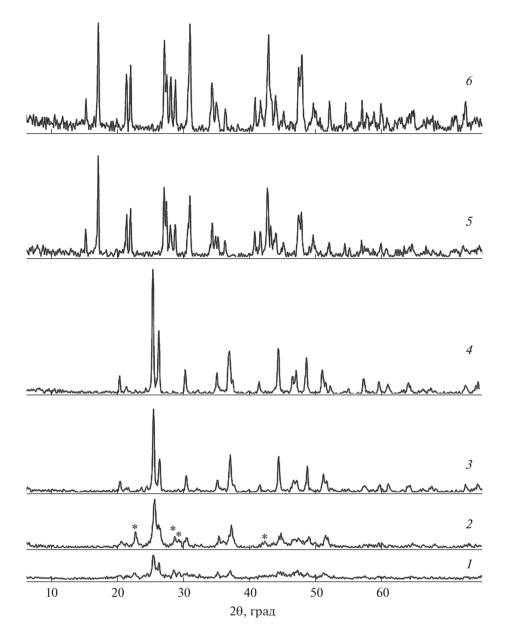
Ранее нами показана перспективность исэкстракционно-пиролитического пользования метода синтеза для функциональных материалов с модифицированными свойствами мультиферроиков на основе оксидов железа и европия, тербия и марганца; люминофоров на основе оксисульфидов, полифосфатов, полиниобатов и политанталатов РЗЭ [21-23]. При этом готовые продукты низкотемпературного пиролиза органических прекурсоров отличаются большей степенью однородности, и их получение становится менее энергозатратным за счет снижения длительности и температуры процесса по сравнению с известными методами, например твердофазного синтеза. Экстракционно-пиролитический метод позволяет с большой точностью вводить легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов и, меняя температуру и время процесса пиролиза, влиять на состав, размеры частиц, структуру и свойства функционального материала [21–23]. Определенная комбинация редкоземельных ионов в составе люминофора может привести к модификации его люминесцентных характеристик [5].

Ортобораты редкоземельных элементов кристаллизуются в формах арагонита, ватерита и кальцита. Обнаружено, что тип кристаллической

решетки зависит от отношения радиусов  $Ln^{3+}$  и  $O^{2-}$  [19]. Ортобораты лантанидов с отношением радиусов  $Ln^{3+}/O^{2-}=0.71$  и выше кристаллизуются в структуре арагонита. К таким ортоборатам относится  $LaBO_3$ . Кроме низкотемпературной ромбической фазы (фазы арагонита) для  $LaBO_3$  характерна высокотемпературная моноклинная фаза. Оказалось, что температурные фазовые последовательности при твердофазном синтезе из аморфных и микрокристаллических прекурсоров различны [24].

Экстракционно-пиролитическим методом получена ромбическая фаза LaBO<sub>3</sub>, кристаллические параметры которой полностью совпадают с параметрами ромбической кристаллической решетки ортобората LaBO<sub>3</sub>, синтезированного золь-гель методом, но при более высокой температуре 900°C [12]. По данным рентгенофазового анализа (РФА), первые признаки высокотемпературной моноклинной фазы фиксируются в образце в виде узких отражений после отжига при 450°С (рис. 1, кривая *1*). При температуре отжига 550°C на дифрактограмме образца (рис. 1, кривая 2) появляются отражения высокотемпературной моноклинной (пр. гр. Pnam (62), a = 6.348, b == 5.084,  $c = 4.186 \,\text{Å}$ ,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 107.89^{\circ}$ ,  $\gamma = 908^{\circ}$ , Z = 2,  $V_{9.9.} = 128.564$  Å) и ромбической (пр. гр.  $P2_1/m$  $(11), a = 5.872, b = 8.257, c = 5.107 \text{ Å}, \alpha = 90^{\circ}, \beta = 908^{\circ}, \gamma = 90^{\circ}, Z = 4, V_{\scriptscriptstyle 3.9.} = 247.613 \text{ Å})$  модификаций. Полный переход в ромбическую фазу арагонита заканчивается при температуре 650°C (рис. 1, кривая 3). Кристаллическая структура LaBO<sub>3</sub> [7, 11, 12] содержит многогранники LaO<sub>9</sub> со средним расстоянием La-O, равным 2.593 Å, и тригональные  $[{
m BO_3}]^{3-}$ -группы со средним расстоянием В-О, равным 1.373 Å. Атомы лантана, координированные девятью атомами кислорода, расположены между тригональными  $[BO_3]^{3-}$ -группами. При этом все остальные атомы (один атом La. один атом В и второй атом О), за исключением одного атома кислорода, лежат в зеркальных плоскостях. Фаза арагонита сохраняется до максимально достижимой в эксперименте температуры отжига, равной 1100°C. При дальнейшем нагревании, согласно литературным данным, до температуры 1480°C должен произойти переход арагонита в моноклинную высокотемпературную фазу [25].

Для ортобората лантана, синтезированного предлагаемым экстракционно-пиролитическим методом, наблюдается такая же последовательность перехода структурных фаз, как в методе твердофазного синтеза из микрокристаллического порошка [25]: "ромбическая фаза арагонита + высокотемпературная моноклинная фаза  $\rightarrow$  ромбическая фаза арагонита". При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по



**Рис. 1.** Дифрактограммы соединений, полученных при разных температурах отжига прекурсоров: 1 – прекурсор, 450°C; 2 – ромбическая и моноклинная (\*) фазы LaBO<sub>3</sub>, 550°C; 3 – ромбическая фаза LaBO<sub>3</sub>, 650°C; 4 – ромбическая фаза La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>BO<sub>3</sub>, 7508C; 5 – моноклинная фаза α-La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 800°C; 6 – моноклинная фаза α-La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 800°C.

сравнению с твердофазным синтезом с 800—1000 до 650—750°С [7, 11, 17, 18]. Такое понижение температуры синтеза объясняется, по-видимому, тем, что в экстракционно-пиролитическом методе прекурсор содержит органические компоненты, оставшиеся после упаривания органической фазы при температуре 50—60°С. Подобный эффект понижения температуры отжига при получении ортоборатов РЗЭ методом твердофазного синтеза описан в работах [14, 18, 24], где в прекурсоры вводили диметилформамид [14], этиленгликоль и лимонную кислоту [19], глицин, мочевину

и лимонную кислоту [24], которые выполняли роль топлива, ускоряющего реакцию.

При синтезе метабората  $La(BO_2)_3$  экстракционно-пиролитическим методом мольное соотношение La:B в смешиваемых экстрактах составляло 1:4. Для метаборатов редкоземельных металлов(III) в зависимости от размера катионов  $Ln^{3+}$  и условий синтеза могут быть выделены три модификации:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $Ln(BO_2)_3$  [26]. Отжиг прекурсора в течение 2 ч при температуре  $700^{\circ}$ С приводит к появлению на дифрактограмме на фоне широких рефлексов отражений моноклинной фазы

La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Полный переход в кристаллическую моноклинную модификацию  $\alpha$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [10] (пр. гр. C2/c (15), a=7.956, b=8.161, c=6.499 Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=93.63^\circ$ ,  $\gamma=908^\circ$ , Z=4) заканчивается при температуре  $800^\circ$ C (рис. 1, кривая 5). Кристаллическая структура  $\alpha$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [10] построена из чередующейся последовательности тетраэдрических групп [BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, имеющих четыре общих угла с монодентатными тригональными группами [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>. Данные последовательности можно рассматривать как цепочки анионов [B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, выстроенные вдоль оси c. Между цепями в окружении десяти атомов кислорода расположены катионы La<sup>3+</sup>, образуя искаженные четырехугольные антипризмы.

Дифрактограммы ортоборатов  $La_{1-x}Eu_xBO_3$ (x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10) идентичны дифрактограмме ромбической модификации LaBO<sub>3</sub>. При этом сохраняется и характерная для ортобората LaBO<sub>3</sub> температурная последовательность смены фаз: при 550°C образуются ромбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при 750°C наблюдается полный переход в фазу арагонита (рис. 1, кривая 4). Несмотря на то, что ион La<sup>3+</sup> в структуре арагонита LaBO<sub>3</sub> координирован девятью ионами кислорода [7, 11, 12], а EuBO<sub>3</sub> кристаллизуется в структуре ватерита и ион Eu<sup>3+</sup> координирован восемью ионами кислорода [3, 6, 9, 18], структура арагонита при введении указанного иона остается неизменной. Никаких примесных пиков на дифрактограммах не наблюдается, это свидетельствует о том, что ионактиватор, имея близкий ионный радиус, не влияет на кристаллическую структуру образца и замещает ион La<sup>3+</sup> в решетке LaBO<sub>3</sub>. Однако при увеличении в образцах содержания иона-активатора (10 мол. % и более) на дифрактограммах появляются дополнительные линии примесной фазы, которая может быть характерной для EuBO<sub>3</sub> фазой ватерита [6, 9, 18].

При введении в метаборат  $La(BO_2)_3$  добавок  $Eu^{3+}$  моноклинная модификация  $\alpha$ - $La(BO_2)_3$  сохраняется. Образование моноклинной кристаллической фазы  $\alpha$ -типа в соединениях  $La(BO_2)_3$  с ионом-активатором  $Eu^{3+}$  начинается при температуре  $700^{\circ}$ C, а заканчивается при  $800^{\circ}$ C, как и для метабората  $\alpha$ - $La(BO_2)_3$  (рис. 1, кривая  $\delta$ ).

Результаты изучения ИК-спектров (табл. 1) ортоборатов и метаборатов редкоземельных элементов, полученных экстракционно-пиролитическим методом, согласуются с соответствующими данными рентгенофазового анализа. На рис. 2 для примера приведены ИК-спектры соединений  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  и  $\alpha\text{-La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ . В ИК-спектрах ромбической фазы арагонита  $\text{LaBO}_3$  и  $\text{LaBO}_3$  с ионом-активатором  $\text{Eu}^{3+}$  проявляются интен-

сивные полосы поглощения, характерные для колебаний планарных тригональных [ВО<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-групп при 1400-550 см<sup>-1</sup> [18, 23, 24, 26]. В области 1250-1400 см<sup>-1</sup> проявляются интенсивные широкие полосы асимметричных (у3) и деформационных ( $\delta$ ) колебаний связей B-O в [BO<sub>3</sub>]<sup>3</sup>-группах. Две слабые полосы поглощения при ~592 и ~613 см<sup>-1</sup> обусловлены внутриплоскостными ( $v_4$ ), а интенсивная полоса при ~719 см<sup>-1</sup> — внеплоскостными (v<sub>2</sub>) деформационными колебаниями связей B-O. Полоса при  $\sim 941$  см<sup>-1</sup> ( $v_1$ ) относится к симметричным колебаниям связей B-O в  $[BO_3]^{3-}$ -группах. При концентрации иона-активатора Eu³+ ≥ ≥ 10 мол. % в ИК-спектре допированного ромбического LaBO<sub>3</sub> появляются слабые полосы в области 1130-950 и 850-770 cм<sup>-1</sup>. Появление в ИКспектрах ромбического LaBO3 новых полос свидетельствует о перестройке кристаллической структуры образца. Вероятно, при больших концентрациях иона Eu<sup>3+</sup> помимо заместительного происходит интерстициальное легирование арагонита LaBO<sub>3</sub> с появлением характерной для Eu-BO<sub>3</sub> и ТbBO<sub>3</sub> фазы ватерита [3, 6, 19, 27], что подтверждается и данными РФА образцов.

В ИК-спектре  $\alpha$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, в том числе с добавками иона-активатора  $Eu^{3+}$ , появляются полосы поглощения колебаний тетраэдрических  $[\mathrm{BO_4}]^{5-}$ и тригональных  $[BO_3]^{3-}$ -групп (табл. 1, рис. 2), из которых построена кристаллическая структура моноклинной фазы метабората. Полосы поглощения при 1400–1150 ( $v_3$ ), ~806 ( $v_2$ ) и ~580 см<sup>-1</sup>  $(v_1)$  характерны для колебаний связей B-O тригональных  $[BO_3]^{3-}$ -групп. Две широкие интенсивные полосы поглощения при  $\sim 964$  и  $\sim 895$  см $^{-1}$ обусловлены как симметричными колебаниями B-O ( $v_1$ ) тригональных [BO<sub>3</sub>]<sup>3</sup>-групп, так и деформационными колебаниями В-О (у2) тетраэдрических [ВО<sub>4</sub>]<sup>5</sup>--групп [10, 19, 26, 28]. В области 1085-1045 см $^{-1}$  присутствуют полосы поглощения симметричных колебаний  $B-O(v_1)$  тетраэдрических  $[BO_4]^{5-}$ -групп. К колебаниям, характерным для тетраэдрических [ВО<sub>4</sub>]5--групп, относятся асимметричные колебания (уз) в области  $675-610 \text{ см}^{-1}$  и деформационные колебания ( $v_4$ ) в области 580-500 см<sup>-1</sup> [10, 19].

Люминесцентные характеристики полученных образцов ортоборатов  $\text{La}_{1-x} \text{Eu}_x \text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x} \text{Eu}_x (\text{BO}_2)_3$  оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 K, которые регистрировали в идентичных условиях.

Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{em}$  = 615 нм) полученных ортоборатов  $La_{1-x}Eu_xBO_3$  и метаборатов  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$  схожи между собой.

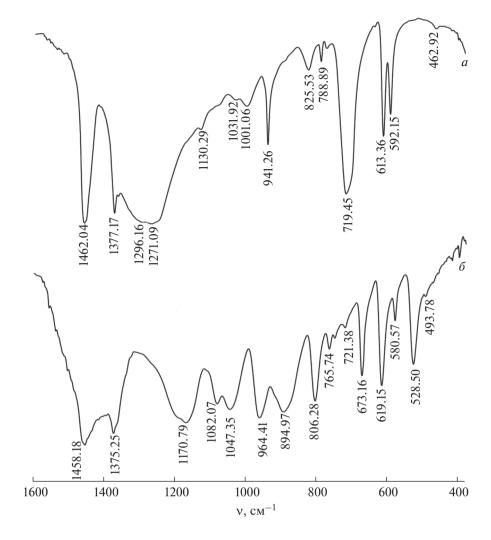
**Таблица 1.** Важнейшие колебательные частоты в ИКспектрах ортоборатов и метаборатов лантана. см<sup>-1</sup>

LавО3 Lа <sub>1-х</sub> Eu <sub>x</sub> BO3 Lа <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (BO <sub>2</sub> )3 Lа <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (BO <sub>2</sub> )3       Отнесение         1462 1458 1377 1375 1296 1209 1271 1171       1171 1171         1082 1047 1047       ν <sub>1 s</sub> (B-O) BO <sub>4</sub> 1047         941 964 1047 1047       ν <sub>1 s</sub> (B-O) BO <sub>3</sub> 1047         941 964 1047 1047       ν <sub>2</sub> (B-O) BO <sub>3</sub> 1047         719 806 1209 1047 1047       ν <sub>2</sub> (B-O) BO <sub>3</sub> 1047         613 619 1047 1048 1048 1048 1049 1049 1049 1049 1049 1049 1049 1049	chekipax opio	обратов и метас	оратов лантана, см
1462 1458 1377 1375 $v_{3 as}(B-O) + \delta(B-O) BO_3^-$ 1296 1209 1271 1171 $v_{1 s}(B-O) BO_4^-$ 941 964 $v_{1 s}(B-O) BO_4^-$ 941 964 $v_{2 s}(B-O) BO_4^-$ 894 $v_{2 s}(B-O) BO_4^-$ 719 806 $v_{2 s}(B-O) BO_3^-$ 613 619 $v_{3 as}(B-O) BO_4^-$ 613 619 $v_{4 s}(B-O) BO_3^-$ 528 $v_{4 s}(B-O) BO_4^-$ 494 $v_{4 s}(B-O) BO_4^-$	5		Отнесение
1377	$La_{1-x}Eu_xBO_3$	$La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$	
1296 1271 1171 1082 1047 $v_{1 s}(B-O) BO_{4}^{-}$ 941 964 $v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 894 $+ v_{2}(B-O) BO_{4}^{-}$ 719 806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 613 619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 613 592 581 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528 494 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$	1462	1458	
1271	1377	1375	$v_{3 as}(B-O) + \delta(B-O) BO_3^-$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1296	1209	
941 964 $v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 894 $+ v_{2}(B-O) BO_{4}^{-}$ 719 806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 673 $v_{3 as}(B-O) BO_{4}^{-}$ 613 619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$	1271	1171	
941 964 $v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 894 $+ v_{2}(B-O) BO_{4}^{-}$ 719 806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 673 $v_{3 as}(B-O) BO_{4}^{-}$ 613 619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$			
941 964 $v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 894 $+ v_{2}(B-O) BO_{4}^{-}$ 719 806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 673 $v_{3 as}(B-O) BO_{4}^{-}$ 613 619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$		1082	$v_{1s}(B-O)~BO_4^-$
719  806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 673 $v_{3 as}(B-O) BO_{4}^{-}$ 613  619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592  581 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528  494 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$		1047	
719  806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 673 $v_{3 as}(B-O) BO_{4}^{-}$ 613  619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592  581 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528  494 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$			
719  806 $v_{2}(B-O) BO_{3}^{-}$ 673 $v_{3 as}(B-O) BO_{4}^{-}$ 613  619 $+ v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592  581 $+ v_{1 s}(B-O) BO_{3}^{-}$ 528  494 $+ v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$	941	964	$v_{1s}(B-O) BO_3^-$
613 $v_{3 \text{ as}}(B-O) BO_{4}^{-}$ + $v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592 $+ v_{1 \text{ s}}(B-O) BO_{3}^{-}$ + $v_{1 \text{ s}}(B-O) BO_{3}^{-}$ + $v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$		894	$+ v_2(B-O) BO_4^-$
613 $v_{3 \text{ as}}(B-O) BO_{4}^{-}$ + $v_{4}(B-O) BO_{3}^{-}$ 592 $+ v_{1 \text{ s}}(B-O) BO_{3}^{-}$ + $v_{1 \text{ s}}(B-O) BO_{3}^{-}$ + $v_{4}(B-O) BO_{4}^{-}$			
613 $+ v_4(B-O) BO_3^-$ 592 $+ v_1(B-O) BO_3^-$ 528 $+ v_4(B-O) BO_4^-$	719	806	$v_2(B-O) BO_3^-$
613 $+ v_4(B-O) BO_3^-$ 592 $+ v_1(B-O) BO_3^-$ 528 $+ v_4(B-O) BO_4^-$			
613 $+ v_4(B-O) BO_3^-$ 592 $+ v_1(B-O) BO_3^-$ 528 $+ v_4(B-O) BO_4^-$		673	$v_{3 as}(B-O) BO_4^-$
592	613	619	$+ v_4(B-O) BO_3^-$
528 494 + v <sub>4</sub> (B–O) BO <sub>4</sub>	592		
528 494 + v <sub>4</sub> (B–O) BO <sub>4</sub>		581	$+ v_{1 s}(B-O) BO_3^-$
		528	
462		494	$+ v_4(B-O) BO_4^-$
	462		

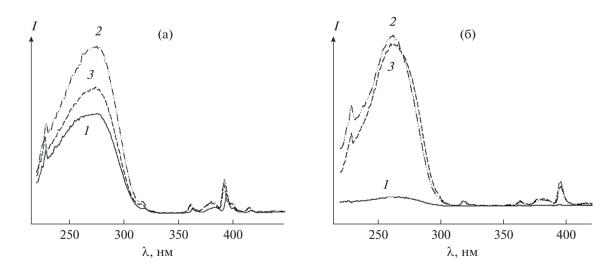
На рис. 3 для примера приведены спектры возбуждения люминесценции ортобората La<sub>1 - x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> при различном содержании Eu<sup>3+</sup> (рис. 3a) и метабората  $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  и разной температуре отжига прекурсоров (рис. 3б). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции соединений наблюдается широкая интенсивная полоса переноса заряда при  $\lambda_{max} \approx 270$  нм в спектре как ортоборатов  $La_{1-x}Eu_xBO_3$ , так и метаборатов  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ , указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  [18, 27, 29]. В длинноволновой области спектра в интервале длин волн 310-420 нм присутствуют узкие полосы, относящиеся к f-fпереходам электронов иона Eu<sup>3+</sup> с основного состояния  ${}^{7}F_{0}$  на возбужденные уровни  ${}^{5}D_{4}$ ,  ${}^{5}L_{6}$ ,  ${}^{5}G_{4,5}$ [29]. При изменении концентрации иона Eu<sup>3+</sup> в соединениях  $La_{1-x}Eu_xBO_3$  и  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$  и температуры отжига прекурсора значительно изменяется интенсивность полосы переноса заряда в спектрах (рис. 3). В спектре возбуждения люминесценции образцов состава La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>BO<sub>3</sub> и  $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  полоса переноса заряда имеет значительно большую интенсивность, чем в спектрах соединений с другим содержанием допирующего иона Eu<sup>3+</sup>. Интенсивность полосы переноса заряда в спектрах ортоборатов разного состава La<sub>1 - x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> достигает максимума при температуре отжига прекурсоров 750°С. При этом соотношение интенсивностей полосы при ~270 нм в коротковолновой части спектра к полосе при λ ~ 385 нм в длинноволновой части спектра возбуждения люминесценции La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> с одинаковой концентрацией иона Eu<sup>3+</sup> при температуре отжига 850°C составляет 1:3, при 650°C - 1:5, при  $750^{\circ}$ C — 1 : 7. В спектрах возбуждения люминесценции метаборатов разного  $La_{r-1}Eu_r(BO_2)_3$  интенсивности полос переноса заряда при температуре отжига 800 и 900°C примерно одинаковы, но при этом значительно больше интенсивности этой полосы в спектре соединения, полученного при 550°C.

Сопоставление спектров возбуждения люминесценции ( $\lambda_{em} = 615$  нм) образцов  $La_{1-x}Eu_xBO_3$  и  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ , содержащих одинаковое количество иона-активатора, показывает, что положение полос резонансных линий в спектрах этих соединений совпадает (рис. 3). В то же время в спектрах соединений при изменении концентрации иона Eu<sup>3+</sup> наблюдается небольшое смещение полосы переноса заряда  $\lambda_{max} \sim 270$  нм в сторону больших длин волн (рис. 3a). Широкая интенсивная полоса переноса заряда  $\lambda_{max} \sim 270$  нм появляется в спектре в результате электронного перехода между 2p-орбиталью  $O^{2-}$  и 4f-орбиталью  $Eu^{3+}$ . энергия которого зависит от устойчивости полей окружающих ионов  $O^{2-}$  [18, 29]. Наблюдаемое наибольшее смещение полосы переноса заряда в спектре образцов состава  $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$  и  $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  свидетельствует о том, что ионы  $O^{2-}$  становятся менее стабильными, и для отрыва электронов требуется меньшая энергия. Такое, по-видимому, возможно, если при замещении  $La^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  в соединениях  $LaBO_3$  или  $La(BO_2)_3$ происходит некоторое искажение их структуры [3, 18]. К смещению полосы переноса заряда в сторону больших длин волн может приводить также уменьшение расстояния между ионами  $Eu^{3+}-O^{2-}$  и, как следствие, уменьшение разницы между электроотрицательностью данных ионов [3, 18, 29, 30].

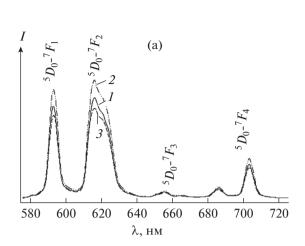
Выбор длины волны возбуждения люминесценции  $\lambda_{\rm ex}=270$  нм осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции соединений. Спектры люминесценции образцов ортоборатов  ${\rm La_{1-x}Eu_xBO_3}$  и метаборатов  ${\rm La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3}$  регистрируются в области 550—750 нм и состоят из се-

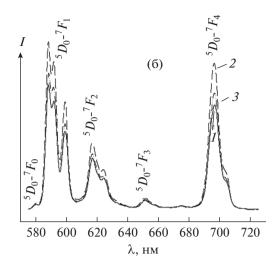


**Рис. 2.** ИК-спектры соединений  $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$  (*a*) и  $\alpha$ - $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  (*б*).



**Рис. 3.** Спектры возбуждения люминесценции: а — образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , x: I-0.025, 2-0.05, 3-0.075, полученных при 750°C; 6 — образцов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ , полученных при различных температурах: I-700; 2-800; 3-900°C;  $\lambda_{\text{em}}=615$  нм, 300 K.





**Рис. 4.** Спектры люминесценции:  $a - La_{1-x}Eu_xBO_3$  и б  $- La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ , полученных при температурах 750 (а) и 800°C (б), x: 1 - 0.025, 2 - 0.05, 3 - 0.075;  $\lambda_{\rm ex} = 270$  нм; 300 K.

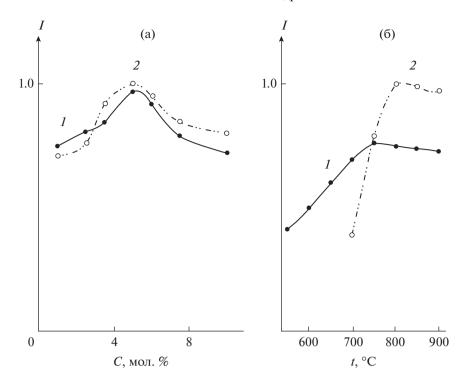
рии полос, соответствующих переходам между мультиплетами  ${}^5D_0 - {}^7F_j$  (j = 0, 1, 2, 3, 4) и характерных для иона Eu<sup>3+</sup> [18, 29, 30] (рис. 4).

В спектре иона Eu<sup>3+</sup> в соединениях с неорганическими и органическими лигандами в результате снятия (2J+1)-кратного вырождения проявляется определенное число полос переходов, зависящее от параметров кристаллического поля [29]. Единичная линия  ${}^5D_0$   $-{}^7F_0$  перехода в спектрах  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ , а также наличие не более трех компонент  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  перехода в спектрах люминесценции каждого из образцов соединений ряда  $La_{1-x}Eu_xBO_3$  (одна полоса при 593 нм, рис. 4а) или ряда  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$  (три полосы при 588, 592 и 599 нм, рис. 4б) указывают на однородность центра люминесценции в каждом из этих рядов соединений. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu<sup>3+</sup> в ортоборатах  $La_{1-x}Eu_xBO_3$ , а также в ряду метаборатов  $La_{1-x}Eu_{x}(BO_{2})_{3}$  при увеличении концентрации иона-активатора Eu<sup>3+</sup>, т.е. об индивидуальности полученных соединений, и соответствует данным РФА. Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования пло-3, 4) в спектрах образцов, показывают бораты лантана, содержащие 5 мол. % Eu<sup>3+</sup> (рис. 5a). Дальнейшее увеличение концентрации Eu<sup>3+</sup> приводит к снижению интенсивности люминесценции, что можно объяснить безызлучательным переносом энергии между ионами Eu<sup>3+</sup> - концентрационным тушением [9, 18, 29].

Спектры люминесценции  $La_1$  \_  $_xEu_xBO_3$  (рис. 4a) значительно отличаются от спектров  $La_1$  \_  $_xEu_x(BO_2)_3$  (рис. 4б), что и должно наблю-

даться при изменении кристаллической структуры [3, 29]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивности по характерным для иона  $\mathrm{Eu^{3+}}\,^5D_0-^7F_j$  переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, а также различия в тонкой структуре расщепления полос  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  переходов. В отличие от  $La_{1-x}Eu_xBO_3$ , в спектрах образцов  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ имеется слабая полоса  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  перехода ( $\lambda = 579$  нм). Основная доля энергии излучения иона Eu<sup>3+</sup> в спектрах люминесценции ортоборатов La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> приходится на  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  переходы. При этом доминирующими являются полосы, соответствующие электродипольному  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  переходу  $(\lambda = 618 \text{ нм})$  (рис. 4a), а полоса магнитно-дипольного  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  перехода ( $\lambda = 593$  нм) в спектре имеет чуть меньшую интенсивность, в то время как в спектрах люминесценции  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ (рис. 4б) основная доля энергии излучения иона  $Eu^{3+}$  приходится на  ${}^5D_0-{}^7F_1$  и  ${}^5D_0-{}^7F_4$  переходы. При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному  $^{5}D_{0} - {}^{7}F_{1}$  переходу ( $\lambda \sim 588$  нм), интенсивность полосы  ${}^5D_0 - {}^7F_4$  перехода немного меньше. Отношение интенсивностей полос  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  переходов позволяет оценить степень искажения локального окружения ионов Eu<sup>3+</sup>. В случае высокой центросимметричности окружения иона Eu<sup>3+</sup> полоса магнитно-дипольного  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии наибольшая интенсивность приходится на полосу электродипольного  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  перехода [9, 29].

Следует отметить, что для каждого из образцов ряда арагонита  ${\rm La_{1-x}Eu_xBO_3}$  или ряда моноклин-



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности люминесценции соединений: a – от концентрации иона  $Eu^{3+}$ :  $I - La_{1-x}Eu_xBO_3$ ,  $2 - La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ ; 6 – от температуры отжига прекурсоров:  $I - La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ ,  $2 - La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ ;  $\lambda_{ex} = 270$  нм; 300 К.

ной модификации  $\alpha$ -La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> в интервале температур пиролиза от 650 до 900°С фазовый состав, по данным порошковой рентгенографии, остается неизменным. Постепенное повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции боратов (рис. 56) как в ряду La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>, так и в ряду La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, что связано, согласно данным [18, 31], с увеличением кристалличности образцов. Для синтеза люминофоров ортоборатов La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и метаборатов La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> экстракционно-пиролитическим методом оптимальными температурами можно считать 750 и 800°С соответственно.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения экстракционно-пиролитическим методом при низкотемпературном пиролизе прекурсоров ромбической модификации арагонита  $LaBO_3$  и моноклинной модификации метабората  $\alpha$ - $La(BO_2)_3$ . Синтезированы  $La_{1-x}Eu_xBO_3$  и  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$  разного состава ( $x=0.025,\,0.05,\,0.075,\,0.10$ ).

Для  $LaBO_3$  наблюдается последовательность перехода структурных фаз ромбическая фаза арагонита + высокотемпературная моноклинная фаза  $\rightarrow$  ромбическая фаза арагонита. При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по

сравнению с твердофазным синтезом с 800-1000 до  $650-750^{\circ}$ С. Для  $\alpha$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> полный переход в кристаллическую моноклинную фазу в экстракционно-пиролитическом методе также заканчивается при более низкой температуре ( $800^{\circ}$ С) по сравнению с твердофазным синтезом. В ИКспектрах ромбической фазы арагонита проявляются полосы поглощения колебаний тригональных групп [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, а в ИК-спектрах моноклинной фазы метабората присутствуют дополнительные полосы поглощения колебаний тетраэдрических групп [BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>.

Ортобораты  $La_{1-x}Eu_xBO_3$  и метабораты  $La_{1-x}Eu_{x}(BO_{2})_{3}$ обладают люминесценцией красного цвета в области  $550{-}700$  нм с  $\lambda_{\max} {\sim} 618$  и ~593 нм соответственно. Характер спектров люминесценции в рядах ортоборатов La<sub>1 - x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> или метаборатов  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$  при увеличении концентрации иона Eu<sup>3+</sup> не меняется. В спектрах люминесценции La<sub>1 - x</sub>Eu<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> наибольшая доля энергии излучения приходится на электродипольный  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  переход, а в спектрах  $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3 - {}^7F_2$ на магнитно-дипольный  ${}^5D_0 - {}^7F_1$  переход. Максимальная интенсивность свечения наблюдается в образцах  $La_{1-x}Eu_{x}BO_{3}$  и  $La_{1-x}Eu_{x}(BO_{2})_{3}$  (при концентрации иона  $Eu^{3+}$  5 мол. %), полученных за 2 ч отжига при температуре пиролиза 750 и 800°С соответственно. Экстракционно-пиролитический метод с учетом параметров синтеза и допирования является эффективным для получения как ортоборатов, так и метаборатов лантана, активированных другими металлами.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 658. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.026
- 2. *O'Connell K.*, *Hanson M.*, *O'Shea H. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2015. № 430. P. 1.
- 3. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 8. С. 1558. [Shmurak S.Z., Kedrov V.V., Kiselev A.P. et al. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 8. P. 1588. https://doi.org/10.1134/S1063783415080326]
- Jia Z., Xia Y., Shao X. et al. // Ind. Lubr. Tribol. 2014.
   V. 66. P. 1.
- Фёдоров П.П. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60.
   № 5. С. 713. [Fedorov P.P. // J. Struct. Chem. 2019.
   V. 60.
   № 5. P. 679.
   https://doi.org/10.1134/S0022476619050019]
   https://doi.org/10.26902/JSC id40256
- 6. Sohn Y. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2467.
- 7. *Wei H.W., Shao L.M., Jiao H. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 442. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.011
- 8. *Pytalev D.S., Cauran D., Majérus O. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 641. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.244
- 9. *Halefoglu Y.Z.* // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 148. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011
- Sari S., Senberber F.T., Yildirim M. et al. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 200. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.056
- Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K. et al. // J. Fluoresc. 2017. V. 27. P. 251. https://doi.org/10.1007/s10895-016-1952-7
- Omanwar S.K., Sawala. N.S. // Appl. Phys. A. 2017.
   P. 123. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1268-8
- Chen X., Wang F., Zhang W. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 3098. https://doi.org/10.1007/s10854-018-00589-y
- Liu R., Xu H., Chen X. et al. // Opt. Mater. 2018. V. 86.
   P. 360.

- 15. *Kruopyte A., Kruopyte A., Giraitis R. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 520.
- 16. *Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al.* // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. № 1. P. 247. https://doi.org/10.1039/c9tc05311e
- 17. *Fuchs B.*, *Huppertz H.* // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 2019. V. 74. № 9. P. 685.
- Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S. // Opt. Mater. 2013.
   V. 35. № 6. P. 1297.
   https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.001
- 19. *Velchuri R., Kumar B.V., Devi V.R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1219. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.006
- 20. Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 5. С. 754.
- 21. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 146. [Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. Р. 179. https://doi.org/10.1134/S0036023619020219] https://doi.org/10.1134/S0044457X19020211
- 22. *Холькин А.И.*, *Патрушева Т.Н.* // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 10. С. 576. [*Khol'kin A.I.*, *Patrusheva T.N.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 5. P. 785.]
- 23. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Пат. RU № 2651028. Опубл. 18.04.2018 // Бюл. изобр. 2017. № 11.
- 24. *Badan C., Esenturk O., Yilmaz A.* // Solid State Sci. 2012. V. 14. № 11–12. P. 1710. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.026
- 25. Шмытько И.М., Кирякин И.Н., Струкова Г.К. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 7. С. 1369. [Shmyt'ko I.M., Kiryakin I.N., Strukova G.K. // Physics of the Solid State. 2013. V. 55. № 7. Р. 1468. https://doi.org/10.1134/S1063783413070305]
- 26. *Heymann G., Soltner T., Huppertz H.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 7. P. 827. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.03.002
- Abaci O.G.H., Metc E., Esenturk O. et al. // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109487
- 28. *Nakamoto K*. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, 2009.
- 29. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag., 1994. 233 p.
- 30. *Zhang J., Yang M., Jin H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 2. P. 247.
- 31. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 214. [Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 214.]

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УДК 546

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ С ПОМОЩЬЮ ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНОГО МЕТОДА

© 2021 г. Т. Л. Симоненко<sup>а</sup>, \*, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: egorova.offver@gmail.com Поступила в редакцию 20.11.2020 г. После доработки 27.11.2020 г. Принята к публикации 30.11.2020 г.

В ходе исследования изучен процесс синтеза нанодисперсного оксида состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  с использованием гликоль-цитратного метода. Полученный нанопорошок изучен с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа. С использованием синхронного  $T\Gamma A/D$ CK анализа исследовано термическое поведение полученного порошка в токе воздуха в интервале температур  $20-1000^{\circ}$ C и определены оптимальные условия его термической обработки, приводящей к образованию однофазного нанокристаллического оксида. С помощью рентгенофазового и рентгеноспектрального элементного анализов, а также ИК-спектроскопии показано, что предложенный метод синтеза является удобным и эффективным для получения высокодисперсного порошка указанного состава с целевой кристаллической структурой. С помощью растровой электронной микроскопии изучена морфология оксидного нанопорошка и определен средний размер частиц и пор.

Ключевые слова: гликоль-цитратный синтез, оксид лантана, оксид стронция, оксид железа, оксид

кобальта, катод, топливный элемент **DOI:** 10.31857/S0044457X21040206

#### ВВЕДЕНИЕ

По оценкам различных международных информационных агентств, уже к 2048 г. уровень общемирового энергопотребления возрастет на 50% по сравнению с уровнем 2012 г., что при инерционном развитии энергетического сектора и использовании традиционных источников энергии в качестве основных может повлечь за собой негативные экологические последствия в связи с растущими объемами выбросов, загрязняющих атмосферу и окружающую среду в целом [1, 2]. В связи с этим многие развитые страны ведут активную политику по поиску и интеграции экологически чистых возобновляемых источников энергии в существующую систему энергоснабжения [3, 4]. На сегодняшний день значительное внимание привлекают технологии электрохимической энергетики, в частности, электрохимические генераторы электроэнергии – твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) [5, 6]. Этот тип устройств позволяет напрямую преобразовывать химическую энергию окислительно-восстановительной реакции (между топливом и окислителем, как правило, воздухом) в электрическую с высоким КПД (до 80% с использованием технологии когенерации), использовать в качестве топлива не только водород, но и различные углеводороды (в частности, метан, пропан, природный газ) и биотопливо, а также существенно минимизировать выбросы углекислого газа в атмосферу [7]. Одной из ключевых задач при разработке современных энергоэффективных ТОТЭ является снижение их рабочих температур при создании среднетемпературных топливных ячеек, что позволит, в свою очередь, существенно расширить круг применяемых конструкционных материалов, снизить стоимость, а также повысить надежность и срок службы устройства в целом [8–10]. Решение поставленной задачи требует поиска и разработки новых электролитных и электродных материалов, не уступающих по своим рабочим характеристикам традиционно используемым компонентам, при формировании высокотемпературных ТОТЭ [11-15]. Так, перспективными кандидатами на роль катода среднетемпературных твердооксидных топливных элементов являются оксиды со структурой перовскита на основе кобальтита лантана, допированные стронцием и железом (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>v</sub>Fe<sub>1-v</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>, LSCF) [16-21]. Данные материалы характеризуются высокими значениями электропроводности (350-400 См/см для

1	Растворение исходных солей в дистиллированной воде
2	Добавление концентрированной азотной кислоты, кипячение
3	Добавление моногидрата лимонной кислоты, нитрата аммония и этиленгликоля
4	Упаривание полученной смеси при 250°C до ее самовоспламенения
5	Термообработка полученного порошка (500°C, 1 ч) для получения целевого оксида

**Рис. 1.** Схема гликоль-цитратного синтеза нанопорошка состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.-\delta}$ .

состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ) и смешанной электронно-ионной проводимостью  $(1 \times 10^{-2})$  и 10<sup>2</sup> См/см при 800°С соответственно) наряду с высокой каталитической активностью в реакциях восстановления кислорода. Кроме того, такие твердые растворы по своим химическим и механическим характеристикам хорошо сочетаются со среднетемпературными электролитами на основе диоксида церия, допированного редкоземельными элементами. Так, ЛКТР для электролитов в системе  $CeO_2$ - $Gd_2O_3$  составляет (11.5–11.9) ×  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, для катодов на основе LSCF –  $(14-15.29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [22–27]. Как известно, итоговые функциональные характеристики материалов определяются как их дисперсностью, так и микроструктурой. При этом удобными и масштабируемыми методами синтеза, позволяющими получать однофазные нанокристаллические материалы на основе  $La_{1-x}Sr_xCo_vFe_{1-v}O_{3-\delta}$ , являются методы сжигания: цитрат-нитратный [28-30], глицин-нитратный [31–33], а также гликоль-цитратный методы [34-37]. Однако получение подобных твердых растворов этими методами требует высокотемпературной обработки (как правило, выше 700°C) в связи с необходимостью разложения органических компонентов в реакционной системе и удаления остаточного углерода. В свою очередь, это приводит к значительному снижению дисперсности и пористости, которые являются важными параметрами для катодных материалов. Тем не менее, варьируя соотношения между исходными реагентами (неорганическими солями) и органическими компонентами (лимонной кислотой, этиленгликолем), а также нитратом аммония, можно влиять на полноту протекания окислительно-восстановительной реакции формирования целевого продукта, снижая температуру последующей термообработки, что позволяет со-

хранить высокую дисперсность получаемых материалов [38].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса гликоль-цитратного синтеза нанопорошка состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ , а также исследование его термического поведения и микроструктурных особенностей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  был получен гликоль-цитратным методом. В качестве исходных реагентов использовали нитраты бария, кобальта, стронция и хлорид железа, навески которых растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. С целью предотвращения загрязнения целевого оксида ионами хлора непосредственно перед началом синтеза проводили кипячение растворов солей в присутствии азотной кислоты с целью замещения ионов хлора на нитрат-ионы. Далее к полученной реакционной смеси добавляли моногидрат лимонной кислоты, нитрат аммония и этиленгликоль в мольном соотношении к целевому продукту 3:1,6:1 и 2:1 соответственно. Полученную смесь упаривали при 250°C до образования вязкой системы, которая при дальнейшем нагревании самовоспламенялась с образованием целевого вспененного оксидного нанопорошка (рис. 1).

Термическое поведение полученного нанопорошка было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа, проведенного с использованием термоанализатора SDT Q-600. Контролируемый нагрев производили в  $Al_2O_3$ -микротиглях в интервале температур  $20-1000^{\circ}$ С со скоростью 10 град/мин в токе воздуха 250 мл/мин.

ИК-спектры пропускания исследуемого образца записывали с помощью ИК-Фурье-спек-

трометра ИнфраЛЮМ ФТ-08. Готовили суспензию порошка в вазелиновом масле и помещали в виде пленки между стеклами КВг. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел  $350-4000 \, \mathrm{cm}^{-1}$  (время накопления сигнала составляло  $15 \, \mathrm{c}$ , разрешение  $-1 \, \mathrm{cm}^{-1}$ ).

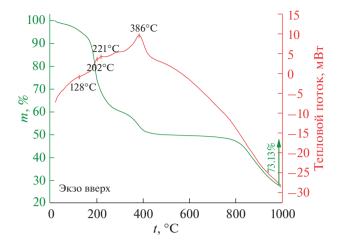
Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошка выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{Си}K_{\alpha}$ , диапазон углов  $20^{\circ}-80^{\circ}$ , разрешение  $0.02^{\circ}$ , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктуру и элементный состав полученного порошка изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионным микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение порошка, полученного в результате гликоль-цитратного синтеза, было исследовано с помощью синхронного термического анализа в потоке воздуха. При нагревании порошка до 1000°C на термограмме (рис. 2) наблюдается шесть ступеней потери массы ( $\Delta m =$ = 73.11%), первые две из которых (2.32 и 5.20%) находятся в интервале температур 20—175°C и сопровождаются малоинтенсивным эндотермическим эффектом с минимумом при 128°C, что связано с удалением сорбированных атмосферных газов и воды. На следующем этапе (175-300°C) имеет место наибольшая ступень потери массы (32.13%), которой соответствуют два экзоэффекта с максимумами при 202 и 221°C, связанные с окислением органических компонентов, входящих в состав реакционной системы. Далее в диапазоне температур 300-500°C наблюдается интенсивный экзоэффект ( $\Delta m = 10.55\%$ ), обусловленный окислением остаточного углерода, образовавшегося ходе реакции окисления на предыдущем этапе. В ходе дальнейшего нагрева в интервалах температур 500-765 и 765-1000°C наблюдаются две ступени потери массы (1.73 и 21.20% соответственно). С целью окисления остаточных органических компонентов реакционной системы и формирования оксидного нанопорошка заданного состава были выбраны условия дальнейшей термообработки: нагрев до 500°C с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

Порошки, полученные после синтеза, а также после дополнительной термической обработки (500°С, 1 ч), были исследованы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 3). Видно, что в спектре полученного после синтеза порошка присутствуют полосы поглощения в интервале 3100—3700 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп. В интервале 1750—1530 см<sup>-1</sup> также наблюдаются полосы поглощения, характерные для

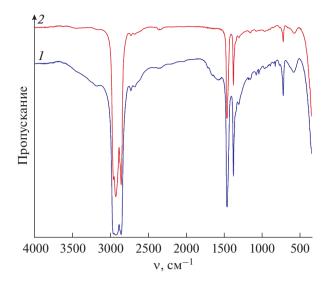


**Рис. 2.** Кривые ТГА (зеленая) и ДСК (красная) в потоке воздуха для полученного порошка.

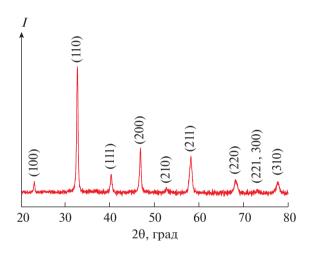
валентных колебаний С—О-, С=О- и ОН-групп [39]. Кроме того, в интервале 1180—800 см<sup>-1</sup> имеют место характеристические полосы валентных колебаний С—О и С—О—С групп [40]. После прокаливания порошка интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям ОН-связей, значительно уменьшается, исчезают полосы поглощения, соответствующие колебаниям карбонатных и карбонильных групп. При этом в спектрах до и после термообработки присутствуют полосы с максимумами при 660 и 575 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям связей La—О и Fe—О [41, 42], что указывает на формирование соединения целевого состава.

Кристаллическая структура порошка, полученного после термической обработки при 500°C, была исследована методом РФА (рис. 4). Как видно из рентгенограммы, рефлексы с максимумами при 23°, 32°, 41°, 47°, 53°, 58°, 68°, 73° и 78° соответствуют кристаллографическим плоскостям (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221)300) и (310) кубической кристаллической решетки типа перовскита  $(Pm\overline{3}m)$  [43]. Таким образом. результаты РФА находятся в хорошем согласии с результатами ИК-спектроскопии и свидетельствуют о формировании однофазного целевого оксида, не содержащего примесных кристаллических включений. Средний размер ОКР для данного нанопорошка был рассчитан по формуле Шерера:  $d = K\lambda/\beta\cos\theta$ , где d – средний размер OKP, K = 0.9 в приближении, что частицы порошка имеют сферическую форму [43],  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  — угол дифракции. Так, средний размер ОКР составил  $26 \pm 3$  нм.

Морфология порошка состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  после термообработки была изучена с помощью растровой электронной



**Рис. 3.** ИК-спектры пропускания порошка, полученного в результате гликоль-цитратного синтеза (1) и последующей термообработки при  $500^{\circ}$ С в течение 1 ч (2).



**Рис. 4.** Рентгенограмма нанопорошка состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ , полученного после термообработки при 500°C.

микроскопии. По данным РЭМ (рис. 5а, 5б), он характеризуется наличием пористых агломератов (средний размер пор составляет ~38 нм), состоящих из частиц со средним размером ~83 нм. Таким образом, учитывая результаты РФА, можно предположить, что одна частица состоит в среднем из 3—4 кристаллитов. Элементный состав исследуемого нанопорошка контролировали с помощью рентгеноспектрального элементного анализа, проведенного в рамках растровой электронной микроскопии. Анализ полученного спектра (рис. 5в) подтвердил целевое соотношение металлов в оксидном нанопорошке, а также отсутствие примесных включений.

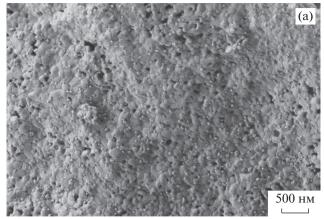
#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

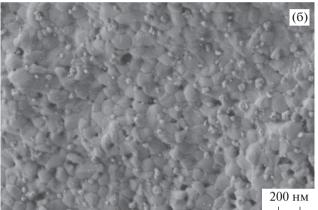
Изучен процесс гликоль-цитратного синтеза оксида состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ . По результатам рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, а также рентгеноспектрального элементного анализа в рамках растровой электронной микроскопии установлено, что данный метод, условия синтеза и последующая термическая обработка позволяют при достаточно низкой температуре ( $500^{\circ}$ C) получать однофазный нанокристаллический порошок (средний размер ОКР 26  $\pm$  3 нм) целевого состава, характеризующийся кубической кристаллической структурой типа перовскита ( $Pm\overline{3}m$ ) и не содержащий кристаллических примесей.

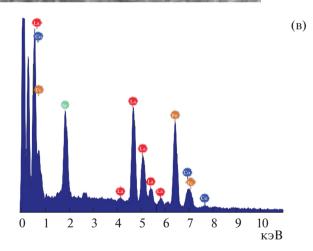
Таким образом, исходя из экспериментальных данных, полученных с использованием комплексного анализа: РФА, РЭМ, ИК-спектроскопии, синхронного термического анализа, синтезированный оксид по своим физико-химическим характеристикам и микроструктурным особенностям представляет практический интерес; на его основе в дальнейшем планируется получение стабильных дисперсных систем, подходящих по своим реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании катодных покрытий для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с помощью печатных технологий.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00354).







**Рис. 5.** Микроструктура полученного нанопорошка состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ : СЭМ-изображения (а, б), EDX-спектры (в).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 IEA (2019), World Energy Outlook 2019, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019

- 2. U.S. Energy Information Administration // International Energy Outlook 2019 with projections to 2050, 2019. https://www.eia.gov/outlooks/ieo/
- Fuel Cell and Hydrogen Technology: Europe's Journey to a Greener World, Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, 2017. https://doi.org/10.2843/875050
- State of the States: Fuel Cells in America, U. S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency& Renewable Energy. 2018. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/06/f52/fcto state of states 2017 0.pdf
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241
- Sreedhar I., Agarwal B., Goyal P. et al. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 848. P. 113315. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113315
- 7. *Thiruselvi D., Kumar P.S., Kumar M.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.023
- Pachauri R.K., Chauhan Y.K. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 43. P. 1301. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.098
- 9. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 36. P. 20345. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231
- 10. *Jacobson A.J.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 3. P. 660. https://doi.org/10.1021/cm902640j
- 11. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1475. https://doi.org/10.1134/S0036023619120167
- 12. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Khlamov I.I. et al.* // Glas. Phys. Chem. 2014. V. 40. № 5. https://doi.org/10.1134/S108765961405006X
- 13. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
- Carneiro J., Nikolla E. // Nano Res. 2019. V. 12. № 9. P. 2081. https://doi.org/10.1007/s12274-019-2375-y
- Sun Y., He S., Saunders M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.113
- Lou X., Wang S., Liu Z. et al. // Solid State Ionics. 2009.
   V. 180. № 23–25. P. 1285. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.06.014
- 17. *Liu M.*, *Liu M.*, *Ding D. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 10. P. 8613. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.139
- 18. *Jiang S.P., Zhang S., Zhen Y.D.* // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 1. P. A127. https://doi.org/10.1149/1.2136077
- 19. *Gostovic D., Smith J.R., Kundinger D.P. et al.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. V. 10. № 12. P. 214. https://doi.org/10.1149/1.2794672
- 20. *Shen F., Lu K.* // Fuel Cells 2018. V. 18. № 4. P. 457. https://doi.org/10.1002/fuce.201800044
- 21. *Jiang S.P.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 14. P. 7448. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.212

- 22. *Qiu P., Yang X., Zou L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2020. V. 12. № 26. P. 29133. https://doi.org/10.1021/acsami.0c01962
- 23. *Muhammed Ali S.A.*, *Raharjo J.*, *Anwar M. et al.* // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 11. https://doi.org/10.3390/app10113761
- 24. *Ismail I., Osman N., Jani A.M.M.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 94. № 2. P. 435. https://doi.org/10.1007/s10971-020-05231-0
- 25. Esquirol A., Brandon N.P., Kilner J.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P. A1847. https://doi.org/10.1149/1.1799391
- 26. *Mostafavi E., Babaei A., Ataie A.* // Iran. J. Hydrog. Fuel Cell. 2014. V. 2. № 2014. P. 239.
- Wang W.G., Mogensen M. // Solid State Ionics 2005.
   V. 176. № 5–6. P. 457. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.007
- 28. Zhou G.H., Fu X.Z., Luo J.L. et al. // Mater. Technol. 2013. V. 28. № 1–2. P. 3. https://doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000035
- 29. *Nie L., Liu Z., Liu M. et al.* // J. Electrochem. Sci. Technol. 2010. V. 1. № 1. P. 50. https://doi.org/10.5229/jecst.2010.1.1.050
- 30. *Liu Y., Hashimoto S., Nishino H. et al.* // J. Power Sources. 2007. V. 164. № 1. P. 56. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.093
- 31. *Muhammed Ali S.A.*, *Anwar M.*, *Somalu M.R. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 5. P. 4647. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.136
- 32. *Zhou W., Shao Z., Ran R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 4. P. 1155. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02242.x

- 33. *Lei Z., Zhu Q., Zhao L.* // J. Power Sources. 2006. V. 161. № 2. P. 1169. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.016
- 34. *Chrzan A., Karczewski J., Gazda M. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. № 6. P. 1807. https://doi.org/10.1007/s10008-015-2815-x
- 35. *Ghouse M., Al-Yousef Y., Al-Musa A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 17. P. 9411. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.144
- 36. *Guo S., Wu H., Puleo F. et al.* // Catalysts. 2015. V. 5. № 1. P. 366. https://doi.org/10.3390/catal5010366
- Ismail I., Jani A.M.M., Osman N. // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1877. https://doi.org/10.1063/1.4999860
- 38. Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1452. https://doi.org/10.1134/S0036023615120232
- 39. *Bohlender C., Kahnes M., Müller R. et al.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 2. P. 1136. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2916-x
- 40. *Chin S.F., Romainor A.N.B., Pang S.C. et al.* // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2019. V. 54. № August. P. 101239. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101239
- 41. *Thuy N.T., Minh D. Le* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 2012. № 3. https://doi.org/10.1155/2012/380306
- 42. *Hussain M., Muneer M., Abbas G. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 18208. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.143
- 43. *Muhammed Ali S.A., Anwar M., Baharuddin N.A. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 1. P. 263. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3754-5

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УЛК 547-38+546.87

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ — ПРОИЗВОДНЫХ N-АЦЕТОНИЛПИРИДИНИЯ

© 2021 г. П. А. Буйкин<sup>а, b, c, \*</sup>, А. Ю. Руденко<sup>с, d</sup>, А. Б. Илюхин<sup>a</sup>, В. Ю. Котов<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Научно-исследовательский университет "Высшая школа экономики", ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия <sup>c</sup>Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>d</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия \*e-mail: peterzzz@mail.ru

Поступила в редакцию  $30.09.2020~\mathrm{r}$ . После доработки  $28.10.2020~\mathrm{r}$ . Принята к публикации  $30.10.2020~\mathrm{r}$ .

Получены и структурно охарактеризованы новые гибридные галовисмутаты N-ацетонилпиридиния N-( $\omega$ -иодоацетонил)пиридиния и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния I—VII. Препаративный метод синтеза предложен для соединений I, III и VII, для соединений II, IV—VI удалось выделить и охарактеризовать отдельные кристаллы. В структуре [ $C_8H_{10}NO]_2K[BiBr_6]$  (II) обнаружен новый тип

1D-цепей {K[BiBr<sub>6</sub>]} $_n^{2n-}$  с участием катионов K<sup>+</sup>. Бромовисмутаты N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] V и VI (пр. гр.  $P2_1/n$ ) являются полиморфами со сходным строением. Иодовисмутаты [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] (III) и [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] · 0.69I<sub>2</sub> (VII) образованы анионами [Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>, при этом в структуре VII молекулы I<sub>2</sub> связывают фрагменты [Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] в 1D-анионную цепь.

*Ключевые слова:* гибридные галовисмутаты, кристаллическая структура, оптическая ширина запрешенной зоны

**DOI:** 10.31857/S0044457X2104005X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Гибридные галовисмутаты вызывают широкий интерес благодаря их высокой гидролитической стабильности [1] и низкой токсичности. Низкие значения ширины запрещенной зоны  $(E_{\sigma})$  для некоторых гибридных галовисмутатов [2-6] позволяют рассматривать их как перспективные светопоглощающие материалы [7-9]. Привлекают внимание фотохромные [3, 10, 11] и ферроэлектрические свойства гибридных галовисмутатов [12-15]. Известно значительное число галовисмутатов, являющихся катионными производными пиридина, замещенными по разным положениям ароматического кольца [16, 17]. Наиболее изучены галовисмутаты катионов на основе N-замещенных пиридинов с неполярными алкильными заместителями. Соединения с полярными алкильными заместителями встречаются реже. Известно всего одно соединение в Кембриджском банке структурных данных (CSD [18], версия 09.2020), содержащее полярный ацетонильный заместитель в N-положении пиридинового кольца, двойной иодовисмутат N-ацетонилпиридиния-пиридиния [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>2</sub>(HPy)[BiI<sub>6</sub>]

Свидетельства, подтверждающие однофазность этого соединения, в [19] не приведены.

Цель настоящей работы — синтез и структурное исследование бромо- и иодовисмутатов Nацетонилпиридиния, а также N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния. Мы полагали, что наличие полярных групп в составе катионов приведет к образованию прочных ассоциатов с участием водородных связей в кристаллической структуре галовисмутата, что, в свою очередь, скажется на физических свойствах конечных соединений.

**Схема 1.** Катионы N-ацетонилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]^+$  (а), ω-иодацетонилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_2I)Py]^+$  (б) и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]^+$  (в).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез хлорида N-ацетонилпиридиния. В круглодонную колбу, содержащую 10 мл ацетона и 3.0 мл пиридина (0.038 моль), по каплям добавляли 3.1 мл хлорацетона (0.038 моль). Смесь кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 5.67 г (87%).

ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 9.02 (d,  $J = 5.8 \Gamma \mu$ , 2H), 8.70 (t,  $J = 7.9 \Gamma \mu$ , 1H), 8.25 (t,  $J = 7.3 \Gamma \mu$ , 2H), 6.01 (s, 2H), 2.32 (s, 3H).

Синтез бромида N-ацетонилпиридиния. В круглодонную колбу, содержащую 10 мл ацетона и 3.0 мл пиридина (0.038 моль), по каплям добавляли 3.2 мл бромацетона (0.038 моль). Смесь кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 7.55 г (92%).

ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 9.18 (d, J = 6.0 Гц, 2H), 8.69 (t, J = 7.8 Гц, 1H), 8.23 (t, J = 7.0 Гц, 2H), 6.18 (s, 2H), 2.32 (s, 3H). Согласно данным ЯМР, вещество содержит небольшое количество неидентифицированных примесей.

Синтез бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния. В круглодонную колбу, содержащую 10 мл ацетона и 4.4 мл 2,6-диметилпиридина (0.038 моль), по каплям добавляли 3.2 мл бромацетона (0.038 моль). Смесь кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 3.62 г.

ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 8.43 (t, J = 7.8 Гц, 1H), 7.97 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 5.92 (s, 2H), 2.68 (s, 6H), 2.47 (s, 3H). Согласно данным ЯМР, вещество содержит неидентифицированные примеси.

= 12.2862(6) Å,  $R_{\rm exp}$  = 2.62%,  $R_{\rm wp}$  = 8.11%,  $R_{\rm p}$  = 5.92%, GOF = 3.09. При синтезе соединения I с использованием бромида N-ацетонилпиридиния вместо хлорида N-ацетонилпиридиния по приведенной выше схеме наряду с основной фазой I в продукте реакции обнаружено несколько кристаллов фазы [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>2</sub>K[BiBr<sub>6</sub>] (II).

Синтез  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]_4[Bi_4I_{16}]$  (III). К раствору хлорида N-ацетонилпиридиния (0.500 г. 2.92 ммоль) и KI (1.50 г, 8.98 ммоль) в 20 мл  $H_2O$ приливали раствор  $Bi(NO_3)_3$  ·  $5H_2O$  (1.42 г, 2.92 ммоль) и KI (3.00 г, 18.0 ммоль) в 10 мл  $H_2O$ . Выпавший оранжевый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся красные кристаллы  $[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]_4[Bi_4I_{16}]$  (III) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S9b), полученное вещество соответствует структуре III и содержит незначительную примесь неидентифицированного компонента (наиболее интенсивные пики примеси находятся при  $2\theta = 23.7^{\circ}$ ,  $29.3^{\circ}$ ,  $29.9^{\circ}$  и  $35.6^{\circ}$ ). Выход 2.15 г (86%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр.  $P\overline{1}$ , a == 11.4230(6), b = 12.3501(7), c = 14.0611(6) Å,  $\alpha$  = 67.769(4)°,  $\beta$  = 79.589(4)°,  $\gamma$  = 69.130(3)°,  $R_{\rm exp}$  = 1.96%,  $R_{\rm wp}$  = 8.19%,  $R_{\rm p}$  = 5.53%, GOF = 4.18. При синтезе соединения III с использованием бромида N-ацетонилпиридиния вместо хлорида N-ацетонилпиридиния среди кристаллов основной фазы III были обнаружены кристаллы соединения  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]_3[1-(CH_2C(O)CH_2I)Py][Bi_2I_9]I_3$ (IV). Выделение последнего свидетельствует о загрязнении используемого для синтеза бромида N-ацетонилпиридиния бромидом ω-бром-Nацетонилпиридиния.

Получение кристаллов полиморфов α-[1- $(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]_3[Bi_2Br_9]$  (V) и β-[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (VI). K pacтвору бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния (0.500 г, 2.05 ммоль) и КВг (1.00 г, 8.40 ммоль) в 20 мл  $H_2O$  приливали раствор  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  $(1.00\,\Gamma,\,2.05\,$ ммоль) и KBr  $(2.00\,\Gamma,\,16.8\,$ ммоль) в  $10\,$ мл H<sub>2</sub>O. Выпавший бледно-желтый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся кристаллы α-[1- $(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]_3[Bi_2Br_9]$  (V) и  $\beta$ -[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (VI) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S10), продукт наряду с фазами V и VI содержит как минимум еще одну неидентифицированную фазу. Выход 0.92 г.

**Синтез** [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] · 0.69I<sub>2</sub> (VII). К раствору бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния (0.500 г, 2.05 ммоль) и КІ (1.40 г, 8.38 ммоль) в 20 мл H<sub>2</sub>O приливали рас-

твор  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O(1.12 \, \Gamma, 2.31 \, \text{ммоль})$  и  $KI(2.80 \, \Gamma, 16.8 \, \text{ммоль})$  в  $10 \, \text{мл} \, H_2O$ . Выпавший оранжевый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся красные кристаллы  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]_4[Bi_4I_{16}] \cdot 0.69I_2$  (VII) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным  $P\Phi A$  (рис. S9c), выделенный порошок является однофазным. Выход  $0.54 \, \Gamma \, (28\%)$ . Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр.  $P2_1/c$ , a=13.2539(7), b=23.2230(13), c=12.8722(7) Å,  $\beta=94.644(4)^\circ$ ,  $R_{\rm exp}=1.51\%$ ,  $R_{\rm wp}=4.09\%$ ,  $R_{\rm p}=3.12\%$ , GOF=2.71.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальные данные для соединений I–VII получены на дифрактометре Bruker SMART APEX3 ( $\lambda(MoK_{\alpha})$ , графитовый монохроматор) [20] (табл. S1). Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [21]. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Величины заселенностей разупорядоченных фрагментов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующих расчетах не уточняли. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным (часть разупорядоченных атомов) МНК. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [22].

Экспериментальные данные для структур I— VII депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 1998965—1998971); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Рентгенофазовый анализ** выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK_{\alpha}$ , позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение). Диапазон измерений  $2\theta = 5^{\circ} - 50^{\circ}$  для всех образцов. Полнопрофильный анализ порошков проведен с помощью программы TOPAS 4.2 [23]. Уточнение по методу Ритвельда проводили с использованием структурных моделей I, III и VII.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics (модель QE65000) в диапазоне частот 11000—50000 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах зависимости функции Кубелка—Мунка [24] от энергии света. Для получения функции Кубелка—Мунка использовали уравнение:

$$F(R_d) = \frac{\left(1 - R_d\right)^2}{2R_d},$$

где  $F(R_d)$  — абсолютное отражение слоя образца. Оптическую ширину запрещенной зоны  $(E_\sigma)$  оце-

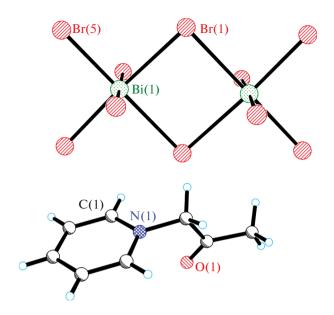


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

нивали экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на  $F(R_d) = 0$ .

**Спектры** <sup>1</sup>**Н ЯМР** регистрировали на спектрометре Bruker AM300 (300 МГц) в ДМСО- $d_6$  при 303 К.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие хлорида N-ацетонилпиридиния с водным раствором  $Bi(NO_3)_3/KBr$  приводит к образованию продукта [1-( $CH_2C(O)CH_3$ )Pу]<sub>4</sub>[ $Bi_2Br_{10}$ ] (I). Структура I образована тремя кристаллографически независимыми катионами [1-( $CH_2C(O)CH_3$ )Pу]<sup>+</sup> и анионом [ $Bi_2Br_{10}$ ]<sup>4-</sup> (рис. 1). Два из трех катионов расположены на плоскости m, анион — в центре инверсии. Катионы, расположенные в частной позиции, участвуют друг с другом в стекинг-взаимодействии (рис. S1) — кратчайшие контакты 3.43 Å, расстояние между плоскостями пиридиновых колец 3.26 Å (плоскости параллельны из соображений симметрии).

Кратчайшие контакты Br...Br (3.94 Å) объединяют анионы  $[Bi_2Br_{10}]^{4-}$  в 1D-цепочки (рис. S2). В I можно выделить слои, образованные катионами, расположенными в частных позициях (рис. S3). Значение оптической ширины запрещенной зоны полученного продукта составляет 2.91 эВ (рис. S8a).

При взаимодействии бромида N-ацетонилпиридиния с водным раствором  $Bi(NO_3)_3/KBr$  наряду с продуктом I образуется также фаза  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]_2K[BiBr_6]$  (II). В структуре II катионы  $K^+$  объединяют анионы  $[BiBr_6]^{3-}$  в 1D-цепочки (рис. 2).

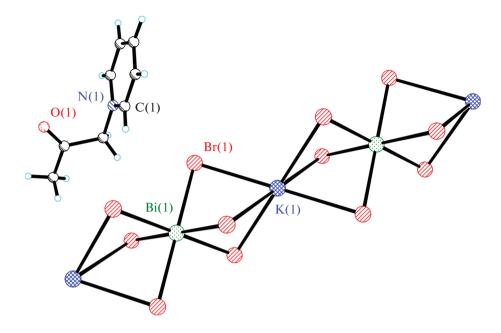


Рис. 2. Фрагмент структуры II.

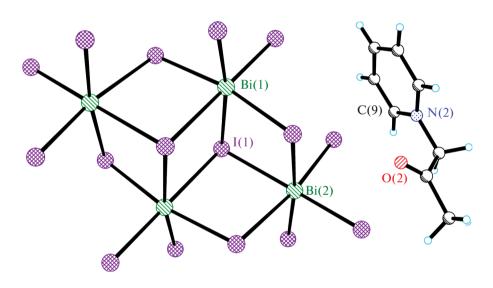
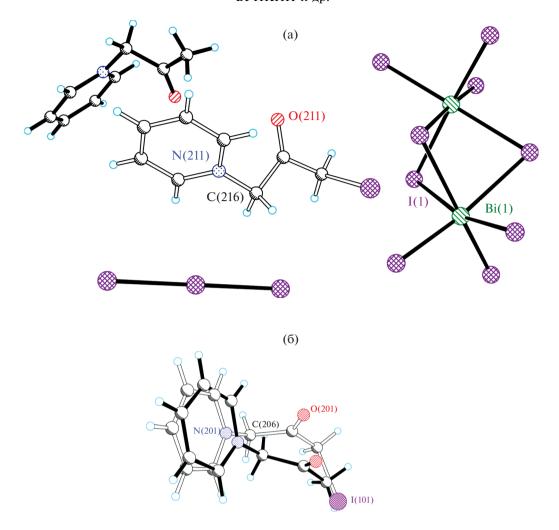


Рис. 3. Фрагмент структуры III.

Все структурные единицы в II расположены в частных позициях — катион и один из атомов Вг на плоскости m, атомы K и Ві в позиции 2/m. Органические катионы и 1D-цепочки по отдельности образуют два типа слоев (рис. S4).

При взаимодействии хлорида N-ацетонилпиридиния с водным раствором  $Bi(NO_3)_3/KI$  получено соединение  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]_4[Bi_4I_{16}]$  (III). Соединение III содержит катионы  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]^+$  и центросимметричные анионы  $[Bi_4I_{16}]^{4-}$  (рис. 3). Контакт I...I (3.79 Å) объединяет анионы в 1D-цепь (рис. S5).

Использование вместо хлорида бромида N-ацетонилпиридиния приводит K образованию темно-красных K кристаллов фазы [1- $(CH_2C(O)CH_3)Py]_3[1-(CH_2C(O)CH_2I)Py][Bi_2I_9]I_3$  (IV) наряду с продуктом III. Присутствие катиона [1- $(CH_2C(O)CH_2I)Py]^+$  в структуре IV обусловлено наличием примеси бромида  $\omega$ -бромоацетонилпиридиния в исходном бромиде N-ацетонилпиридиния, использованном для синтеза. Среди семи структурных единиц в IV (четыре кристаллографически независимых катиона [1- $(CH_2C(O)CH_3)Py]^+$ 



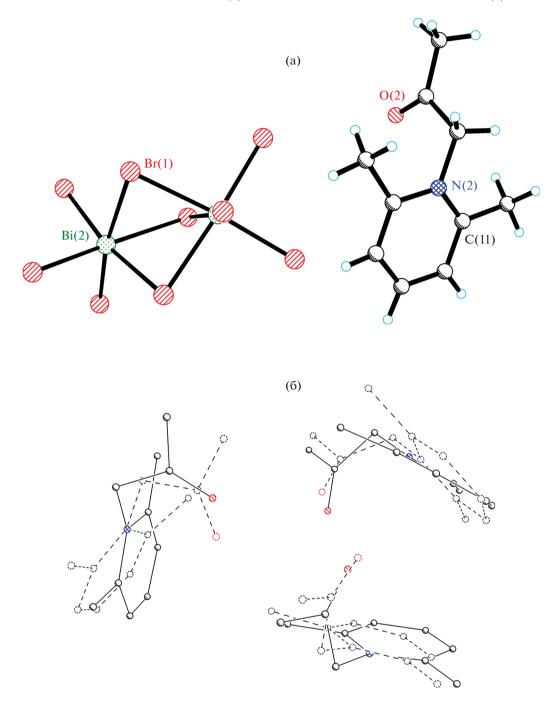
**Рис. 4.** Фрагмент структуры IV (а) и смешанная позиция  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py] + [1-(CH_2C(O)CH_2I)Py]$  (б).

и  $[1-(CH_2C(O)CH_2I)Py]^+$ , два аниона  $I_3^-$  и анион  $[Bi_2I_9]^{3-}$ ) упорядочены лишь один  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]^+$  и  $[Bi_2I_9]$ , в центросимметричных анионах  $I_3$  концевые атомы I разупорядочены по двум позициям (заселенность позиций 0.18 и 0.82), в двух из трех смешанных позиций  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py] + [1-(CH_2C(O)CH_2I)Py]$  атомы I разупорядочены по двум позициям (рис. 4).

Взаимодействием бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния с водным раствором  $Bi(NO_3)_3/KBr$  получена кристаллическая смесь, содержащая две полиморфные структуры бромовисмутата  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]_3[Bi_2Br_9]$  (V, темно-желтые блоки) и (VI, светло-желтые иголки). Структуры соединений V и VI образованы катионами  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]$  и анионами  $[Bi_2Br_9]^{3-}$  (рис. 5а). В обеих структурах можно выделить близко расположенные друг к другу три катиона (рис. 5б). Взаимное расположение анионов в полиморфах различно: в V атомы I(7),

связанные между собой центром инверсии, образуют короткий контакт 3.52 Å (рис. S6), кратчайшее расстояние I...I между атомами I соседних анионов в VI составляет 4.84 Å. Объем элементарных ячеек полиморфов V и VI отличается примерно на 2% (4615.8 и 4726.4 ų, пр. гр. для обоих полиморфов  $P2\sqrt{n}$ , Z=4).

Иодовисмутат N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]_4[Bi_4I_{16}]\cdot 0.69I_2$  (VII) получен взаимодействием водных растворов N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния и Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/KI на воздухе. Значение оптической ширины запрещенной зоны VII составляет 2.08 эВ (рис. S8c). В структуре VII один из двух кристаллографически независимых катионов  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]$  разупорядочен по двум позициям, анион  $[Bi_4I_{16}]^{4-}$  и молекула  $I_2$  расположены в центрах инверсии (рис. 6), заселенность позиции  $I_2$  составляет 0.69. Короткие контакты I...I (3.68 Å) между молекулой  $I_2$  (длина свя-



**Рис. 5.** Фрагмент структуры V (а) и иллюстрация наложения фрагментов  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]_3$  из структур V и VI (б).

зи 2.782(4) Å) и анионом образуют цепь  $[Bi_4I_{16}]...I_2...[Bi_4I_{16}]$  (рис. S7). В табл. S2 приведены расстояния I...I в 10 структурах с фрагментом M $-I...I_2...I-M$ . Широкий интервал расстояний I...I (3.24-3.62 Å) с учетом того, что расстояние I-I в центральном фрагменте варьируется гораздо в меньших пределах (2.73-2.81 Å), указывает на то, что не существует четкой границы между ассоци-

атом (I...I $_2$ ...I) $^{2-}$  и анионом  $I_4^{2-}$ . Для сравнения в некоординированном анионе  $I_4^{2-}$  кратчайшее расстояние (CCDC версия 5.41, ноябрь 2019 [25]) с участием терминальных атомов I составляет 3.12 Å, а в центральном фрагменте — 2.75 Å [26]. Подробно строение некоординированного аниона  $I_4^{2-}$  рассмотрено в [27].

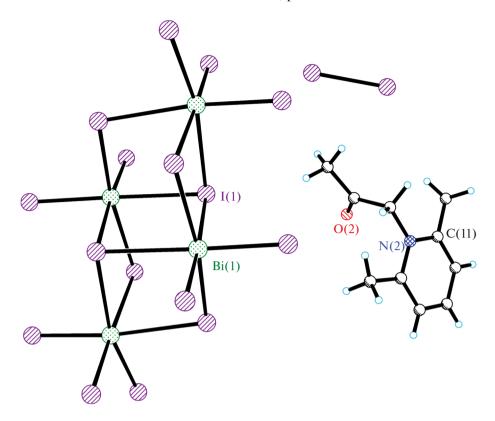


Рис. 6. Фрагмент структуры VII.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено семь новых гибридных галовисмутатов N-ацетонилпиридиния, N-(ω-иодоацетонил)пиридиния и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния. В структуре II обнаружен новый тип 1D-цепей  $\{K[BiBr_6]\}_n^{2n-}$ , образованных анионами  $[BiBr_6]^{3-}$  и катионами  $K^+$ . По строению эти цепи близки к ранее описанным цепям  $\{K[Bi_2Br_{11}]\}_n^{4n-}$ [16] и островным ассоциатам  $\{K[BiI_6]_2\}^{5-}$  [28]. Во всех случаях катион калия координирован шестью атомами галогенов. В структуре VII молекулы  ${\rm I}_2$  и анионы  ${\rm [Bi_4I_{16}]^{4-}}$  также образуют 1D-цепи. Подобные соединения стали объектом подробного изучения после публикации работы [29]. Формально могут быть выделены цепи анионов и в структурах I и III. Значения оптической ширины запрещенной зоны полученных соединений (как 0D, так и 1D) имеют высокие значения, характерные для островных галовисмутатов. Отсутствие уникального сочетания свойств, присущих гибридным галоплюмбатам со структурой перовскита [30-32] (кубическая сингония кристалла, низкие значения  $E_{g}$ , образование непрерывной серии твердых растворов), делает их малоперспективными для использования в солнечной энергетике. Несмотря на наличие полярных карбонильных групп, ни в одном из выделенных соединений I—VII образование прочных водородных связей (<2.15 Å) не наблюдалось, что, по-видимому, и обусловило близость свойств полученных соединений с ранее охарактеризованными островными галовисмутатами.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Уточнение кристаллических данных и структуры для соединений I—VII.

Таблица S2. Межатомные расстояния I...I во фрагменте M–I... $I_2$ ...I–M.

Рис. S1. Взаимодействие укладки в структуре I.

Рис. S2. Анионные цепи 1D  $[Bi_2Br_{10}]^{4-}$  в структуре I.

Рис. S3-C4. Проекции I и II вдоль оси 6.

Рис. S5-S7. Анионные фрагменты в структурах III, V и VII.

Рис. S8. Спектры диффузного отражения I и VII.

Рис. S9. Рентгенограммы соединений I, III и VII после уточнения по методу Ритвельда.

Рис. S10. Рентгенограммы смеси V и VI.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T.* // Monatsh. Chem. 2017. V. 148. № 5. P. 795. https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9
- 2. *Bi W.H., Leblanc N., Mercier N. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. https://doi.org/10.1021/cm9016003
- 3. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 6. P. 2064. https://doi.org/10.1021/cg2003244
- 4. *Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. https://doi.org/10.1002/ejic.201000755
- 5. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. https://doi.org/10.1002/chem.201703747
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 6354. https://doi.org/10.1039/c7nj04948j
- 7. *Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 11. P. 5957. https://doi.org/10.1039/C8TA09204D
- 8. Zhang Z., Li X.W., Xia X.H. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 17. P. 4300. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01952
- 9. *Park B.-W.*, *Philippe B.*, *Zhang X. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 43. P. 6806. https://doi.org/10.1002/adma.201501978
- 10. Wang Y.-L., Chen X.-H., Shu W. et al. // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 4. P. 573. https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1570167
- Wang P., Sheng W.-W., Chen Z.-R. et al. // J. Cluster Sci. 2020. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01829-0
- 12. *Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 38. P. 14924. https://doi.org/10.1021/ja206171s
- 13. *Mencel K., Starynowicz P., Siczek M. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 39. P. 14829. https://doi.org/10.1039/C9DT02916H
- 14. *Jakubas R., Gagor A., Winiarski M.J. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 6. P. 3417. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03193
- 15. *Jakubas R., Rok M., Mencel K. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 10. P. 2107. https://doi.org/10.1039/D0QI00265

- 16. Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 373. https://doi.org/10.1134/s1070328418060015
- 17. Buikin P., Rudenko A.Y., Ilyukhin A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 111. https://doi.org/10.1134/S1070328420020049
- 18. *Groom C.R.*, *Bruno I.J.*, *Lightfoot M.P. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2016. V. 72. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1107/S2052520616003954
- 19. *Peng Y., Lu S.-F., Wu D.-X. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2000. V. 56. № 5. P. 183. https://doi.org/10.1107/S0108270100005230
- 20. Bruker // APEX3 and SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2016.
- 21. *Sheldrick G.M.* // SADABS, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015.
   V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/s2053229614024218
- Caelho A. // TOPAS 4.2, Bruker AXS GmbH, Karl-sruhe, Germany, 2009.
- 24. Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
- 25. *Groom C.R.*, *Allen F.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 3. P. 662. https://doi.org/10.1002/anie.201306438
- 26. *Megen M., Jablonka A., Reiss G.J.* // Z. Naturforsch. B. 2014. V. 69. № 7. P. 753. https://doi.org/10.5560/znb.2014-4088
- 27. *Grześkiewicz A.M.*, *Kubicki M.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 13. P. 10661. https://doi.org/10.1039/C8NJ00737C
- 28. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Buikin P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 537. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.020
- 29. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179
- 30. *Nakamura Y., Shibayama N., Hori A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6709. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03421
- 31. *Franz A.*, *Tobbens D.M.*, *Steckhan J. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2018. V. 74. № 5. P. 445. https://doi.org/10.1107/S2052520618010764
- 32. *Askar A.M.M.S.* Study of Methylammonium Lead Triiodide Intrinsic Stability and Solid-Solution behaviour in Mixed Halide Perovskite Systems, 2018. https://doi.org/10.7939/R3FT8F13G

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УЛК 532.135

# СИНТЕЗ CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. К. В. Иванов<sup>а, \*</sup>, А. В. Носков<sup>а</sup>, О. В. Алексеева<sup>а</sup>, А. В. Агафонов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия \*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г. После доработки 14.10.2020 г. Принята к публикации 19.10.2020 г.

Методом жидкофазного синтеза в среде уксусной кислоты получен керамический порошок — предшественник  ${\rm CaCu_3Ti_4O_{12}}$ . Синтезированные образцы были прокалены при 200, 400, 600, 800 и  $1100^{\circ}{\rm C}$  и исследованы физико-химическими методами анализа. Исследования показали, что увеличение температуры отжига приводит к изменениям гранулометрического состава порошка и количественных показателей пористости. Анализ диэлектрических спектров суспензий синтезированных материалов позволяет заключить, что высокотемпературный отжиг порошка ведет к уменьшению времени релаксации.

*Ключевые слова*:  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , синтез, диэлектрические спектры, морфология, термическая обработка

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040139

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы внимание исследователей привлекают керамические материалы со структурой перовскита в связи с возможностью их применения в высокочастотной электронике для производства конденсаторов, генераторов, фильтров [1]. К таким материалам относятся титанаты бария, стронция и кальция, однако для этих перовскитов характерно скачкообразное изменение диэлектрической проницаемости вблизи температуры Кюри, что существенно ограничивает возможности их практического применения.

Среди перовскитоподобных оксидов можно выделить титанат кальция-меди  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (**CCTO**) и родственные ему материалы. Диэлектрическая проницаемость этого соединения мало изменяется в широком диапазоне температур вплоть до  $600~\rm K$ , что позволяет использовать ССТО для создания элементов микроэлектроники, а именно: в конденсаторах, CBЧ-устройствах, газовых сенсорах, электронных устройствах автомобиля, оперативно-запоминающих устройствах и т.д. [2, 3].

Разработка новых методов синтеза наноразмерного  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  представляет большой интерес в связи с возможностью уменьшения размеров элементов электроники, увеличения их эффективности и производительности. Наиболее распространенным методом синтеза ССТО, как и большинства перовскитов, является твердофаз-

ный вследствие своей простоты [4—8]. Однако наряду с титанатом кальция-меди при таком синтезе может образовываться оксид меди(II), заполняющий межзеренное пространство керамики и оказывающий влияние на функциональные свойства материала. Кроме того, время термической обработки исходных компонентов смеси занимает более 1 ч, что приводит к существенным энергетическим затратам при производстве ССТО [9].

В литературе имеется описание и других методов получения СаСи<sub>3</sub>Ті<sub>4</sub>О<sub>12</sub>, среди которых можно выделить жидкофазный синтез (в том числе золь-гель), синтез горения, соосаждения и др. [10-16]. Преимуществом жидкофазных методов синтеза по сравнению с твердофазным является более низкая температура процесса, а также возможность получения порошков с точной стехиометрией и однородным фазовым составом. В зависимости от используемой методики жидкофазного синтеза можно регулировать не только размеры частиц, но и их форму, удельную площадь поверхности и структуру пор. Авторами работы [17] золь-гель методом с последующим отжигом при 900°C в течение 2 ч был получен порошок ССТО с частицами размером <100 нм.

В обзоре [10] приводятся данные о влиянии условий получения  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (температура отжига, продолжительность) и примесей на его диэлектрические свойства, а также продемонстрирована актуальность подобных исследований для

решения как фундаментальных, так и прикладных залач.

Настоящая работа является продолжением более раннего исследования [18], в котором методами рентгенофазового анализа, масс-спектроскопии, термического анализа, УФ- и ИК-спектроскопии была изучена термическая эволюция предшественника керамического порошка ССТО и его фотокаталитическая активность. Было установлено, что формирование фазы  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  завершается к 1100°C.

В представленной статье предшественник ССТО был синтезирован жидкофазным методом и продолжены исследования его физико-химических свойств в зависимости от температуры термообработки. В частности, были использованы методы динамического светорассеяния, сорбции-десорбции паров азота и диэлектрической спектроскопии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез предшественника керамического порошка ССТО был проведен жидкофазным методом в среде уксусной кислоты. В качестве исходных реагентов использовали  $Ca(OH)_2$ ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ и Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, США) в стехиометрическом соотношении CaO : CuO :  $TiO_2 = 1 : 3 : 4$ . На первом этапе синтеза были приготовлены водный раствор  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  и раствор Са(ОН), в уксусной кислоте. Затем полученные растворы смешивали друг с другом и перемешивали в течение 1 ч при 85°C. К полученной однородной смеси по каплям приливали Ті(С₄Н₀О)₄ и также выдерживали в течение 1 ч при температуре 85°С и непрерывном перемешивании. Далее раствор выпаривали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы и полученный образец отжигали в воздушной среде при температурах 200, 400, 600, 800 и 1100°C.

Образцы термически обработанных порошков были исследованы с помощью ряда физико-химических методов.

Гранулометрический состав был определен с помощью лазерного дифракционного анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. С целью разрушения агломератов порошки предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне в среде изопропилового спирта в течение 1 ч.

Удельную поверхность и количественные характеристики пористой структуры отожженных образцов синтезированного порошка оценивали на основе анализа низкотемпературных (77 K) изотерм адсорбции-десорбции паров азота. Изотермы регистрировали с помощью высокоскоростного газового сорбционного анализатора QuantaChrome Nova 1200 (США).

Измерения диэлектрических характеристик 30%-ных суспензий полученных материалов проводили с помощью RCL-метра E7-20 (Беларусь) в интервале частот от 25 до  $10^6$   $\Gamma$ и в ячейке конденсаторного типа. Необходимые количества твердой фазы и силиконового масла ПМС-20 (компания ПЕНТА) тшательно растирали в агатовой ступке в течение 2 ч до получения однородной устойчивой суспензии. Использование в работе силиконового масла предполагает исследование его влияния на особенности поведения порошка предшественника ССТО в процессе термической обработки до  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  на диэлектрические характеристики в жидкой фазе. Выбор силиконового масла (ПМС-20) обусловлен его высокими эксплуатационными характеристиками: широким рабочим температурным диапазоном (от -60до +200°C) и высоким значением пробойного напряжения (>7 кВ/мм).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Гранулометрический состав

На рис. 1 представлены кривые распределения частиц исследованного порошка по размерам в зависимости от температуры отжига. Видно, что практически все частицы имеют поперечный размер в интервале от 100 до 2000 нм. Для порошка, отожженного при температуре 100°С, кривая распределения имеет мономодальный характер с максимумом при 615 нм. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению доли более мелких частиц. Кроме того, в случае 600 и 800°С наблюдается бимодальный вид кривых распределения.

#### Пористая структура

Исследования пористости отожженных образцов предшественников  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , проведенные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, показали, что независимо от температуры отжига полученные изотермы относятся к IV типу согласно классификации IUPAC [19]. Наличие широкой петли гистерезиса (рис. 2) свидетельствует о микро- и мезопорах в структуре материала.

Для количественной оценки пористости исследуемых порошков полученные экспериментальные данные были проанализированы с использованием моделей Брунауэра—Эммета—Теллера (**BET**), Барретта—Джойнера—Халенды (**BJH**), Френкеля—Холси—Хилла (**FHH**) [20—25]. Расчеты проводили с учетом площади поперечного сечения молекулы  $N_2$  0.162 нм², толщины монослоя  $N_2$  0.354 нм и плотности жидкого азота 0.808 г/см³.

Значения текстурных параметров, определенные из анализа изотерм для образцов предше-

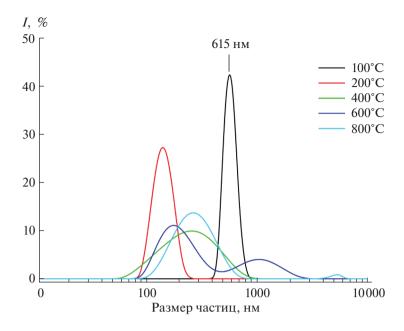


Рис. 1. Распределение частиц порошка по размерам в зависимости от температуры отжига.

ственников  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , отожженных при 200, 400, 600, 800 и 1100°С, представлены в табл. 1. Это следующие параметры:

 $S_{\rm BET}$  и  $S_{\rm BJH}$  — значения общей площади поверхности, рассчитанные с использованием моделей ВЕТ и ВЈН соответственно;

 $V_T$ — общий объем пор, определяемый как объем жидкого азота, соответствующий его количеству, адсорбированному при относительном давлении  $p/p_0=0.99$ ;

 $D_{\rm av}$  — средний диаметр пор;

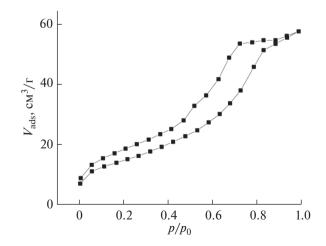
 $D_{\mathrm{prob}}$  — наиболее вероятный диаметр пор, соответствующий максимуму распределения пор по размерам.

Как видно из табл. 1, для образцов, отожженных при 400°С, объем порового пространства более чем в 10 раз превосходит соответствующее значение для образцов, отожженных при 200°С. Этот результат согласуется с данными термического анализа и масс-спектрометрии, представленными ранее в работе [19], из которых следует, что нагрев синтезированного порошка до 320°С сопровождается удалением воды, ацетатных групп и ацетона. Поэтому можно предположить, что благодаря этому удалению освобождается значительный объем порового пространства, доступный для азота.

Удельная поверхность отожженных образцов была определена с использованием моделей ВЕТ и ВЈН. Как видно из табл. 1, с увеличением температуры отжига выше  $400^{\circ}$ С значения  $S_{\rm BET}$  и  $S_{\rm BJH}$  уменьшаются. Также можно видеть некоторое различие в полученных значениях. Эта разница,

по-видимому, связана с тем, что модели ВЕТ и ВЈН основаны на разных предположениях. Например, модель ВЈН основана на теории Кельвина о заполнении цилиндрических пор, тогда как в теории ВЕТ это допущение отсутствует.

На рис. 3 приведены диаграммы, характеризующие распределение пор по размерам. Они отражают доли (в процентах) общего порового пространства ( $V_1$  и  $V_2$ ), соответствующие малым (<11 нм в диаметре) и большим (>11 нм) порам. Видно, что почти для всех отожженных образцов (за исключением  $800^{\circ}$ C) большая часть азота адсорбирована в порах диаметром <11 нм. При этом



**Рис. 2.** Изотерма сорбции—десорбции азота на предшественнике  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , отожженном при  $600^{\circ}C$ .

отожженных образдов предшественников сасазта							
Параметр	Температура отжига, °С						
Параметр	200	400	600	800	1100		
$S_{\rm BET}$ , ${\rm M}^2/\Gamma$	4.283	83.669	54.074	35.234	2.078		
$S_{\rm BJH},{\rm m}^2/\Gamma$	3.628	70.903	61.914	20.746	2.266		
$V_T$ , cm <sup>3</sup> / $\Gamma$	0.008	0.110	0.090	0.077	0.003		
$D_{ m av}$ , нм	7.162	5.305	6.633	8.697	6.174		
$D_{ m prob}$ , нм	3.984	3.571	4.016	3.144	4.012		

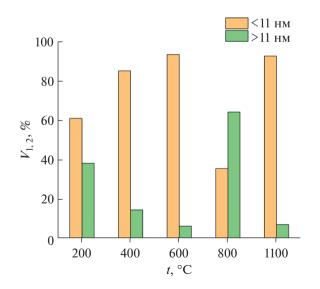
**Таблица 1.** Количественные характеристики пористости отожженных образцов предшественников  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 

**Таблица 2.** Значения фрактальной размерности поверхности предшественника ССТО в зависимости от температуры отжига, найденные методом FHH

Температура отжига,	$d_f$		
°C	адсорбция	десорбция	
200	2.637	2.713	
400	2.661	2.695	
600	2.645	2.659	
800	2.623	2.627	

средний размер пор принимает значения в интервале от 5.3 до 8.7 нм.

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что в процессе термической обработки предшественника ССТО наблюдается нелинейное изменение размеров пор. Для пор диаметром <11 нм эти изменения обусловлены



**Рис. 3.** Распределение порового пространства в зависимости от размеров пор при различных температурах отжига синтезированного порошка.

протеканием ряда физико-химических процессов, а именно удалением физически и химически связанной воды при температурах  $100-250^{\circ}$ С, а также избытка уксусной кислоты и продуктов термической деструкции органических включений исходных компонентов при нагревании до  $600^{\circ}$ С. Уменьшение доли таких пор ( $V_1$ ) при  $800^{\circ}$ С связано, по-видимому, с процессами спекания. Дальнейшее увеличение порового пространства, образованного этими порами, при  $1100^{\circ}$ С, скорее всего, вызвано фазовыми изменениями, происходящими в материале, в результате которых полностью заканчивается формирование ССТО.

Для больших пор (диаметром >11 нм) с ростом температуры также наблюдается неоднородное изменение. До  $600^{\circ}$ С происходит уменьшение порового пространства вследствие процессов спекания. Однако при  $800^{\circ}$ С наблюдается обратный эффект, связанный, по-видимому, с удалением при этой температуре карбонатных групп, образующихся вследствие взаимодействия образца с  $CO_2$  из окружающей среды. Соответственно, дальнейший отжиг при  $1100^{\circ}$ С вновь приводит к спеканию с последующим уменьшением доли больших пор  $(V_2)$ .

Количественная оценка неоднородности исследованных материалов была выполнена с использованием фрактальной модели FHH [24, 25], а именно — данные низкотемпературной адсорбции-десорбции паров  $N_2$  были использованы для определения фрактальной размерности поверхности пористого материала  $d_f$ .

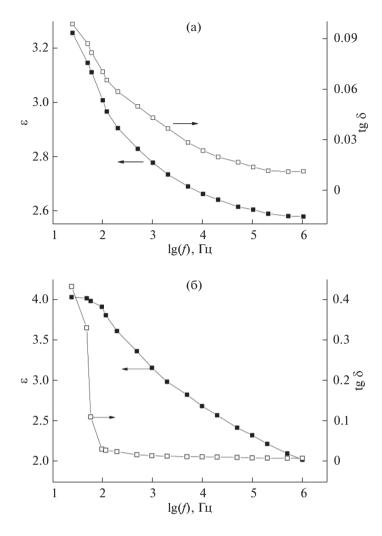
Согласно [24], метод FHH позволяет рассчитать значение фрактальной размерности поверхности адсорбента с учетом эффектов поверхностного натяжения адсорбата, когда поверхностное натяжение жидкость/газ (капиллярная сила) стремится к уменьшению площади поверхности раздела. Для этого случая аналитическое выражение изотермы FHH имеет вид:

$$\frac{V_{\text{ads}}}{V_m} \approx \left[ RT \lg \left( \frac{p_0}{p} \right) \right]^{d_f - 3}, \tag{1}$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура;  $V_{\rm ads}$  — объем адсорбированного газа;  $V_m$  — объем, необходимый для образования одного монослоя. Из формулы (1) следует, что значение  $d_{\rm f}$  можно рассчитать по наклону

графика 
$$\lg(V_{\mathrm{ads}})$$
 vs  $\lg\left(\lg\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)$ . В табл. 2 приведены значения фрактальной размерности, найденные таким способом для адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм.

Как видно из табл. 2, наблюдается уменьшение фрактальной размерности по мере увеличения



**Рис. 4.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для суспензий синтезированных порошков: без термообработки (а); отожженных при  $1100^{\circ}$ C (б).

температуры отжига начиная с 400°С. Это свидетельствует о снижении степени развитости поверхности и согласуется с установленными методами ВЕТ и ВЈН тенденциями снижения удельной поверхности и порового пространства.

#### Диэлектрические измерения

В настоящей работе было изучено влияние термообработки на частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь суспензий синтезированных порошков в силиконовом масле. Полученные результаты представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, в частотном интервале  $25-10^6$  Гц наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости. При этом значения  $tg\delta$  не превышают 0.1 для необработанного порошка (рис. 4а). В случае высокой температуры отжига  $(1100^{\circ}\text{C})$  значения

 $tg\delta$  не превышают 0.03 при частотах в интервале  $100-10^6$  Гц (рис. 46).

В соответствии с теорией Дебая, аналитическая зависимость диэлектрической проницаемости от циклической частоты переменного тока ( $\omega = 2\pi f$ ) имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega \tau)^2},$$
 (2)

где  $\varepsilon_{\rm st}$  — статическая диэлектрическая проницаемость (при  $\omega \to 0$ );  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость (при  $\omega \to \infty$ );  $\tau$  — время релаксации, т.е. время, необходимое для перехода системы из неравновесного состояния в равновесное.

В настоящей работе уравнение (2) было использовано для математической обработки полученных экспериментальных зависимостей диэлектрической проницаемости от частоты, что позволило рассчитать время релаксации исследо-

ванных суспензий синтезированных порошков. Было установлено, что отжиг порошка ведет к уменьшению времени релаксации: если в случае необработанного порошка значение  $\tau$  составляет  $3.1 \times 10^{-4}$  с, то для отожженного при  $1100^{\circ}$ C  $-\tau = 3.5 \times 10^{-5}$  с.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенные исследования показали, что полученный в процессе жидкофазного синтеза предшественник керамического порошка ССТО претерпевает значительные изменения при термической обработке. В частности, наблюдаются изменения гранулометрического состава порошка, количественных характеристик пористой структуры, параметров диэлектрической релаксации. Повидимому, выявленная термическая эволюция связана с формированием фазы  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , завершающимся, по данным  $P\Phi A$ , к  $1100^{\circ}C$ .

#### БЛАГОЛАРНОСТЬ

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-370015-р-центр-а.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Raia A.K., Mandala K.D., Kumar D. et al. // J. Mater. Chem. Phys. 2010. V. 122. № 1. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.037
- Liu P., Lai Y., Zeng Y. et al. // J. Alloys Compd. 2015.
   V. 650. P. 59. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.247
- 3. *Homes C.C., Vogt T., Shapiro et al.* // J. Science. 2001. V. 293. № 5530. P. 673. https://doi.org/10.1126/science.1061655
- 4. *Wang B., Pu Y.P., Wua H.D. et al.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 1. P. 525. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.127
- Tang Z., Huang Y., Wu K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 1569. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.018
- 6. *Schmidt R., Stennett M.C., Hyatt N.C. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 3313. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.040

- Almeida-Didry S.D., Merad S., Autret-Lambert C. et al. // Solid State Sci. 2020. V. 109. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106431
- Almeida-Didry S.D., Autret C., Honstettre C. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 61. P. 102. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.07.010
- 9. Sekushin N.A., Zhuk N.A., Koksharova L.A. et al. // Lett. Mater. V. 9. № 1. P. 5. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-5-10
- 10. Ahmadipour M., Ain M.F., Ahmad Z.A. // J. Nano-Micro Lett. 2016. V. 8. № 4. P. 291. https://doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1
- 11. *Yuan W.X., Hark S.K., Mei W.N. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 5. P. 117. https://doi.org/10.1149/1.3353040
- 12. *Hua W.M.*, *Fu Z.*, *Li W.Q. et al.* // J. Cent. South Univ. 2012. V. 19. № 12. P. 3385. https://doi.org/10.1007/s11771-012-1418-2
- 13. *Banerjee N., Krupanidhi S.B.* // Curr. Nanosci. 2010. V. 6. № 4. P. 432. https://doi.org/10.2174/157341310791658955
- 14. *Kim K.M.*, *Kim S.J.*, *Lee J.H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 13. P. 3991. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.081
- 15. *Agafonov A.V., Ivanov K.V., Davydova O.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1025. [*Агафонов А.В., Иванов К.В., Давыдова О.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1087.] https://doi.org/10.1134/S0036023611070035
- Zhao J., Liu J., Ma G. // Ceram. Int. 2012. V. 38.
   P. 1221. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052
- 17. *Zhao J.*, *Liu J.*, *Ma G.* // J. Ceram. Int. 2012. V. 38. № 2. P. 1221. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052
- 18. *Ivanov K.V., Alekseeva O.V., Agafonov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. Р. 1338. [*Иванов К.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1338. https://doi.org/10.31857/s0044457x20100098] https://doi.org/10.1134/S0036023620100095
- 19. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 603. https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007
- 20. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373. https://doi.org/10.1021/ja01145a126
- 21. *Sing K.S.W.* // Adv. Coll. Interf. Sci. 1998. V. 76–77. P. 3. https://doi.org/10.1016/s0001-8686(98)00038-4
- 22. *Aligizaki K.K.* Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing Interpretation and Requirements (Modern Concrete Technology). N.Y.: Taylor & Francis, 2005. https://doi.org/10.1201/9781482271959
- 23. *Panella V., Krim J.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1994. V. 87. P. 91. https://doi.org/10.1016/s0167-2991(08)63068-2
- Pomoni P.J., Tsaous E.T. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 9986. https://doi.org/10.1021/la901121c
- 25. Sandoval-Díaz L.-E., Aragon-Quiroz J.-A., Ruíz-Cardona Y.-S. et al. // Microporous and mesoporous materials. 2017. V. 237. P. 260. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.030

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УЛК 546.786-31

# СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ γ-WO<sub>3</sub> И β-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ ПЕРОКСОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. М. Бушкова<sup>a</sup>, А. А. Егорова<sup>a</sup>, А. В. Хорошилов<sup>a</sup>, О. С. Иванова<sup>a</sup>, А. Д. Япрынцев<sup>a</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>a</sup>, \*, В. К. Иванов<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия \*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2020 г. После доработки 26.10.2020 г. Принята к публикации 27.10.2020 г.

Предложен селективный метод синтеза высокодисперсных порошков  $\gamma$ -WO $_3$  (моноклинная сингония) и  $\beta$ -WO $_3$  · H $_2$ O (орторомбическая сингония), основанный на гидротермальной обработке водных суспензий пероксовольфрамовой кислоты в диапазоне температур  $70-250^{\circ}$ С. Гидротермальная обработка суспензий пероксовольфрамовой кислоты при температурах до  $100^{\circ}$ С приводит к получению однофазного  $\beta$ -WO $_3$  · H $_2$ O, при  $250^{\circ}$ С — однофазного  $\gamma$ -WO $_3$ . При гидротермальной обработке в диапазоне температур  $120-200^{\circ}$ С формируются двухфазные образцы  $\gamma$ -WO $_3$  и  $\beta$ -WO $_3$  · 0.33H $_2$ O (орторомбическая сингония). Полученные однофазные и двухфазные порошки исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термического анализа и спектроскопии диффузного отражения.

*Ключевые слова*: триоксид вольфрама, гидротермальный синтез, дисперсные материалы, оксид вольфрама(VI), пероксовольфрамовая кислота

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040073

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1-6] триоксид вольфрама является основой для создания широкого круга функциональных материалов, в том числе фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных примесей [7], фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии [8, 9], катализаторов [10], высокочувствительных газовых сенсоров [11–13], полевых эмиттеров [14] и др. Благодаря способности вольфрама обратимо изменять свою степень окисления ( $W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$ ) с одновременным изменением оптических характеристик WO<sub>3</sub> может быть использован для создания фотохромных устройств, в частности "умных окон" [15]. С точки зрения практического применения в биомедицинских приложениях, важной характеристикой материалов на основе WO<sub>3</sub> является их выраженная селективная фотоцитотоксичность по отношению к нормальным и малигнизованным клеткам [16, 17]. Для триоксида вольфрама характерен богатый полиморфизм [18, 19], что открывает дополнительные возможности конструирования функциональных материалов на основе данного соединения, например, газовых сенсоров с гетеропереходом [20, 21].

Функциональные характеристики материалов на основе триоксида вольфрама в значительной степени определяются методом синтеза, который используется для получения WO<sub>3</sub>. Наиболее часто используемые подходы к получению высокодисперсного и нанокристаллического WO<sub>3</sub> основаны на использовании методов мягкой химии [22-24], в том числе гидротермальной [25-28] или сольвотермальной [29-31] обработки. В качестве исходных веществ для синтеза WO3 чаще всего используют соли вольфрамовых кислот или гексахлорид вольфрама [32-34]. Синтезируемый таким образом WO<sub>3</sub> зачастую содержит примесные катионы или анионы ( $Na^+$ ,  $Cl^-$  и др.), которые могут оказывать существенное влияние на функциональные характеристики получаемых материалов. В связи с этим разработка методов получения WO3 из прекурсоров, обеспечивающих высокую химическую чистоту конечного продукта, является актуальной задачей.

Одними из наиболее привлекательных исходных веществ для получения оксидов вольфрама с контролируемым содержанием примесей являются пероксопроизводные вольфрамовых кислот, в частности пероксовольфрамовая кислота [35, 36]. Данное соединение характеризуется простотой получения — его синтез можно проводить

взаимодействием водных растворов пероксида водорода с металлическим вольфрамом [35, 37—39] или вольфрамовыми кислотами [36, 40].

К настоящему времени применяются такие методы синтеза материалов на основе оксидов вольфрама с использованием в качестве исходных веществ пероксовольфрамовой кислоты и ее производных, как электроосаждение [41, 42], золь-гель технология [43], гидротермальная обработка [44, 45]. Основным преимуществом гидротермального метода синтеза является возможность варьирования в широких пределах условий проведения обработки, включая продолжительность и температуру синтеза, состав реакционной среды, дополнительные внешние воздействия, в том числе микроволновое [46] и ультразвуковое [47]. В то же время имеющиеся в литературе данные о возможностях селективного гидротермального синтеза триоксида вольфрама контролируемого фазового состава путем гидротермальной обработки пероксовольфрамовой кислоты крайне ограничены [44].

В настоящей работе впервые проведен анализ влияния условий гидротермальной обработки суспензий пероксовольфрамовой кислоты на фазовый состав получаемого при этом высокодисперсного триоксида вольфрама в диапазоне температур 70—250°С.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пероксовольфрамовой кислоты использовали порошок металлического вольфрама марки ПВВ (ТУ 48-19-72-92, АО "Вектон") и 30—35%-ный водный раствор пероксида водорода (ТУ 2611-003-25665344-2008, АО "ЛенРеактив"). Навеску 5.00 г вольфрама небольшими порциями добавляли к 55 мл раствора пероксида водорода на ледяной бане при постоянном перемешивании, осуществляя при этом контроль температуры реакционной смеси (так, чтобы она не превышала 40°C). Порошок вольфрама полностью растворялся за 15-30 мин. Полученный прозрачный желтоватый раствор в течение суток выдерживали на воздухе при температуре 90°C для удаления избытка пероксида водорода, получили порошок светло-желтого цвета.

Для синтеза оксида вольфрама навеску высушенной пероксовольфрамовой кислоты (0.80 г) смешивали с 60 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем емкостью 100 мл (степень заполнения 60%), который помещали в сушильный шкаф, предварительно разогретый до заданной температуры (70, 100, 120, 140, 160, 180, 200 или 250°С). Автоклав выдерживали при фиксированной температуре в течение суток, после чего охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок отделяли центрифугированием,

промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 70°C в течение 12 ч.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) в диапазоне углов  $10^{\circ}$ – $70^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  2 $\theta$  и выдержкой не менее 0.4 с/шаг. Индицирование дифрактограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF2 (2012).

Микроструктуру образцов анализировали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Анализ методом инфракрасной ( $\mathbf{WK}$ ) спектроскопии проводили с помощью  $\mathbf{WK}$ -Фурье-спектрометра Bruker Alpha при спектральном разрешении 1 см $^{-1}$  в диапазоне волновых чисел ( $\mathbf{v}$ ) 400-4000 см $^{-1}$  в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Термогравиметрический анализ (**ТГА**) и дифференциальную сканирующую калориметрию (**ДСК**) порошков проводили в аргоне в интервале температур  $40-1200^{\circ}$ C на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter в платиновых тиглях с крышкой. Масса навесок составляла 27-48 мг, скорость нагрева и охлаждения -20 град/мин.

Для регистрации спектров диффузного отражения (СДО) в УФ-видимом диапазоне использовали модульный спектрометр Осеап Optics QE65000 с термостатируемым кюветным отделением, снабженный интегрирующей сферой Осеап Optics ISP-50-8-R-GT и источником излучения Ocean Optics HPX-2000.

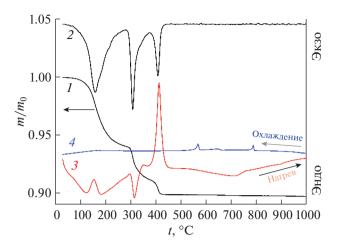
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате высушивания при 90°С раствора, полученного взаимодействием металлического вольфрама и пероксида водорода, был получен порошок, дифрактограмма которого наилучшим образом согласуется с результатами РФА пероксовольфрамовой кислоты состава  $WO_2(O_2)$   $H_2O_3$ опубликованными ранее в [48]. В то же время полученное нами вещество содержит примесь аморфной фазы, образующейся при высущивании пероксовольфрамовых кислот при температурах выше 60°C [48, 49]. Отметим, что в результате медленного высушивания растворов пероксовольфрамовой кислоты при более низких температурах (до 60°C) образуются соединения переменного состава, которые обычно записывают формулой  $WO_3 \cdot xH_2O_2 \cdot yH_2O$ , где  $0.05 \le x \le 1$  и 3 < y < 4 [39, 48]. Данные о кристаллической структуре и составе различных пероксовольфрамовых кислот приведены в работах [39, 48, 50]. Подробный обзор строения пероксокомплексов переходных металлов, в том числе вольфрама, был выполнен авторами [51]. Несмотря на имеющиеся литературные данные, состав и структура пероксовольфрамовых кислот, а также закономерности их взаимных превращений и разложения с образованием оксидов вольфрама остаются во многом неизученными.

На рис. 1 приведены результаты термического анализа порошка, полученного высушиванием раствора пероксовольфрамовой кислоты при 90°C. Видно, что термическое разложение протекает в три хорошо разрешимые стадии, и максимальные скорости термического разложения наблюдаются при температурах 160, 310 и 410°C. Coпоставление данных термического анализа и результатов, полученных авторами [35, 52, 53]. позволяет предположить, что на первой и второй стадиях термического разложения происходит выделение связанной воды и разложение пероксосоединений вольфрама. Природа потери массы на заключительной стадии термического разложения (410°C) остается неясной, однако, вероятнее всего, она связана с удалением остаточной химически связанной воды и кристаллизацией WO<sub>3</sub> (по-видимому, орторомбической модификации) [48, 53], сопровождающейся значительным экзотермическим эффектом.

Данные ДСК в режиме охлаждения от температуры 1200°С показывают наличие нескольких выраженных экзотермических эффектов при температурах 787, 645, 567, 255°С, которые соответствуют фазовым превращениям, подробно описанным нами ранее [32]. Обращает на себя внимание, что указанные температуры фазовых превращений находятся на 80—180°С ниже, чем наблюдавшиеся нами ранее при анализе данных ДСК оксида вольфрама, полученного термолизом В-паравольфрамата аммония [32].

На рис. 2 приведены данные РФА образцов, полученных гидротермальной обработкой пероксовольфрамовой кислоты при температурах 70— 250°C в течение 1 сут. Дифрактограммы образцов, полученных при температурах 70 и 100°C, практически идентичны и соответствуют гидратированному триоксиду вольфрама состава  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (PDF2 #84-0886, орторомбическая сингония). Средний размер кристаллитов для  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет в обоих случаях ~55 нм. На дифрактограмме образца, полученного при 100°C, присутствует малоинтенсивный рефлекс, относящийся, по-видимому, к фазе  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O (орторомбическая сингония). Согласно литературным данным, в гидротермальных условиях фаза  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O может быть получена при температурах выше 100°C [45], что удовлетворительно соотносится с полученными нами результатами.

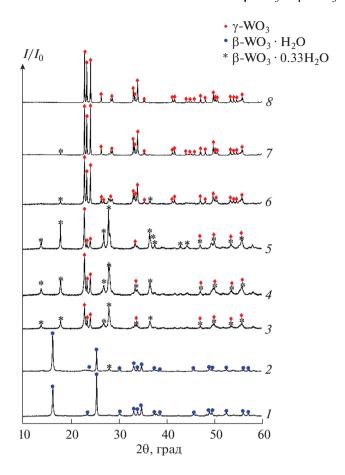


**Рис. 1.** Результаты термического анализа пероксовольфрамовой кислоты: I — термогравиметрический; 2 — дифференциальный термогравиметрический; дифференциальный термический анализ в режиме нагревания (3) и охлаждения (4).

На рентгенограммах порошков, полученных при температурах  $120-200^{\circ}$ С, присутствуют рефлексы, характерные как для  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O (орторомбическая сингония, PDF2 # 35-270), так и для  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> (моноклинная сингония, PDF2 #71-2141). Во всех случаях размер кристаллитов, оцененный по уравнению Шеррера, составил 30—40 нм для  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O и 50—60 нм для  $\gamma$ -WO<sub>3</sub>. Согласно данным PФA, увеличение температуры гидротермальной обработки до 250°С приводит к получению однофазного  $\gamma$ -WO<sub>3</sub>, размер кристаллитов которого составляет ~100 нм.

Формирование гидратированного оксида вольфрама  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O в ходе гидротермальной обработки суспензий пероксовольфрамовой кислоты при температуре  $80^{\circ}$ C, двухфазных смесей, содержащих  $\beta$ -WO $_3$  ·  $0.33H_2$ O и  $\gamma$ -WO $_3$  (при температуре  $140^{\circ}$ C), и безводного  $\gamma$ -WO $_3$  при более высоких температурах (180 и  $220^{\circ}$ C) наблюдалось в работе [54]. Схожие данные были получены в [44] — кратковременная (до 4 ч) гидротермальная обработка пероксовольфрамовой кислоты при температуре  $180^{\circ}$ C приводила к формированию  $\beta$ -WO $_3$  ·  $0.33H_2$ O, который при увеличении продолжительности обработки до 24 ч и более претерпевал превращение в  $\gamma$ -WO $_3$ .

Совокупность полученных нами данных позволяет предположить, что длительная (1 сут) выдержка водных суспензий пероксовольфрамовой кислоты при относительно низких температурах (<100°C) приводит к ее разложению и формированию  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O. При более высоких температурах происходит частичная дегидратация  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O с образованием  $\beta$ -WO $_3$  · 0.33 $H_2$ O, дегидратация которого приводит, в свою очередь, к формирова-

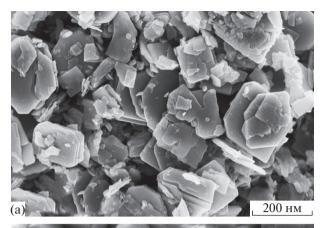


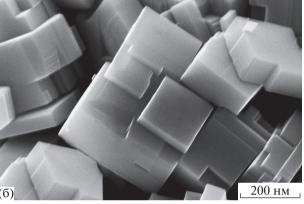
**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой пероксовольфрамовой кислоты в течение суток при 70 (*I*), 100 (*2*), 120 (*3*), 140 (*4*), 160 (*5*), 180 (*6*), 220 (*7*), 250°C (*8*).

нию  $\gamma$ -WO $_3$ . Возможность непосредственного превращения  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O в  $\gamma$ -WO $_3$  в литературе также не описана. Таким образом, наиболее вероятный механизм разложения пероксовольфрамовой кислоты в гидротермальных условиях включает в себя последовательное образование  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O,  $\beta$ -WO $_3$  · 0.33 $H_2$ O и  $\gamma$ -WO $_3$ .

Фазовый состав образцов, определенный по данным РФА, согласуется с результатами РЭМ (рис. 3). Действительно, для  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O характерны частицы пластинчатой формы с характерной огранкой [54], для  $\gamma$ -WO $_3$  форма кристаллов близка к кубической [54]. Отметим, что особенности формы кристаллов обеих фаз позволяют утверждать, что их рост происходит по механизму ориентированного присоединения и сращивания [55].

Согласно данным термического анализа, при нагревании  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O в диапазоне температур от 60 до 400°С наблюдается потеря массы ~7.5 мас. %, связанная с удалением воды. Найденная величина полностью соответствует теоретическому значению. Напротив, нагревание  $\gamma$ -WO $_3$  не сопро-





**Рис. 3.** Результаты РЭМ образцов  $\beta$ -WO $_3 \cdot 0.33H_2O$  (a) и  $\gamma$ -WO $_3$  (б), полученных гидротермальной обработкой суспензий пероксовольфрамовой кислоты при 70 и 250°C в течение 24 ч.

вождается выделением газообразных продуктов, что также подтверждает данные, полученные метолом  $P\Phi A$ .

Результаты ИК-спектроскопии образцов (рис. 4) также удовлетворительно согласуются с данными РФА, кроме того, они указывают на отсутствие полос поглощения, характерных для пероксовольфрамовых кислот ( $\sim$ 570, 890, 1700-100 см $^{-1}$ ) [42]. Таким образом, гидротермальная обработка пероксовольфрамовой кислоты в интервале температур 70-250 $^{\circ}$ С приводит к полному удалению пероксогрупп и формированию гидратированных и негидратированной форм оксида вольфрама.

ИК-спектры образцов содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям молекул воды ( $\nu$ (HOH),  $\nu$ (OH) 3400—3500 см $^{-1}$ ;  $\delta$ (HOH) 1600—1620 см $^{-1}$ ) и вольфрамоксидного каркаса ( $\nu$ (W=O) 1020—900 см $^{-1}$ ;  $\nu$ (W—O—W) 600—800 см $^{-1}$ ) [36, 56]. Отсутствие полос поглощения, характерных для молекул воды, в ИК-спектре  $\gamma$ -WO $_3$  дополнительно подтверждает состав данного соединения.

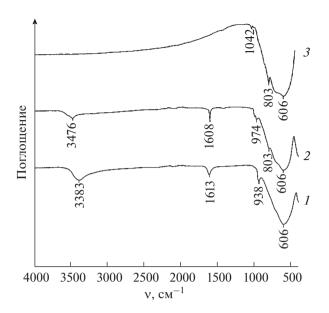


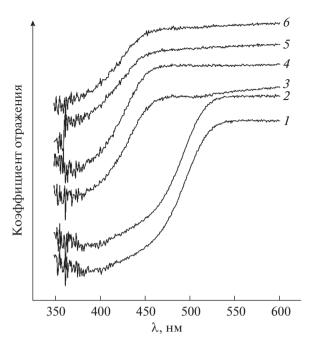
Рис. 4. ИК-спектры образцов β-WO $_3$  · H $_2$ O ( I), β-WO $_3$  · 0.33H $_2$ O +  $\gamma$ -WO $_3$  (2) и  $\gamma$ -WO $_3$  (3), полученных гидротермальной обработкой суспензий пероксовольфрамовой кислоты при 70, 140 и 250°C в течение 24 ч.

На рис. 5 приведены результаты анализа полученных образцов методом СДО в УФ-видимом диапазоне. Из приведенных данных следует, что для порошков  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O характерно поглощение видимого света в более широком диапазоне длин волн (до ~500 нм), чем для  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> и смесей  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> и  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O (до ~450 нм).

Значения оптической ширины запрещенной зоны (ШЗЗ), рассчитанные с использованием функции Кубелки-Мунка, составили 2.5 эВ для порошков  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O и 2.8 эВ для порошков  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> и двухфазных образцов  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> и  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O. Найденные значения ШЗЗ согласуются с литературными данными [57, 58]. Оценка фотокаталитической активности (ФКА) однофазных образцов  $\beta$ -WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O и  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> была проведена с использованием модельной реакции фотодеградации кристаллического фиолетового по методике, подробно описанной нами ранее [59]. Было показано, что проанализированные образцы характеризуются крайне низкой величиной ФКА, что может быть связано с низкой удельной поверхностью порошков, которая, по данным низкотемпературной адсорбции азота, во всех случаях не превышала  $2 \text{ M}^2/\Gamma$ .

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Предложен селективный метод получения  $\beta$ -WO $_3$  ·  $H_2$ O и  $\gamma$ -WO $_3$ , основанный на гидротермальной обработке пероксовольфрамовой кислоты. Проведен анализ влияния температуры гидротермальной обработки пероксовольфрамовой кислоты в диапазоне от 70 до  $250^{\circ}$ C на фазовый



**Рис. 5.** Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области образцов  $\beta$ -WO $_3$  · H $_2$ O (I),  $\beta$ -WO $_3$  ·  $\cdot$  0.33H $_2$ O +  $\gamma$ -WO $_3$  (2, 3, 4, 5) и  $\gamma$ -WO $_3$  (6), полученных гидротермальной обработкой суспензий пероксовольфрамовой кислоты при 70, 100, 120, 140, 180 и 250°C в течение 24 ч.

состав получаемых при этом оксидов вольфрама. Установлены диапазоны температур, при которых происходит формирование однофазных образцов  $\beta$ -WO $_3$  · H $_2$ O и  $\gamma$ -WO $_3$ , а также двухфазных смесей  $\beta$ -WO $_3$  · 0.33H $_2$ O и  $\gamma$ -WO $_3$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-73-10150) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cong S., Geng F., Zhao Z. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 47. P. 10518. https://doi.org/10.1002/adma.201601109
- 2. *Yu-De W., Zhan-Xian C., Yan-Feng L. et al.* // Solid State Electron. 2001. V. 45. № 5. P. 639. https://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00126-5
- 3. *Wang J., Liu C.* // ChemBioEng. Rev. 2015. V. 2. № 5. P. 335. https://doi.org/10.1002/cben.201500014

- Gillet M., Delamare R., Gillet E. // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 34. P. 291. https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00161-2
- 5. *Sawada S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. P. 1237. https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.1237
- Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 12. P. 2175. https://doi.org/10.1002/adfm.201002477
- 7. *Morales W., Cason M., Aina O. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 20. P. 6318. https://doi.org/10.1021/ja8012402
- 8. *Granqvist C.G.* // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 1789. https://doi.org/10.1002/adma.200300378
- Svensson J.S.E.M., Granqvist C.G. // Sol. Energy Mater. 1984. V. 11. №1–2. P. 29. https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90025-X
- 10. *Ghashghaee M., Ghambarian M. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1570. https://doi.org/10.1134/S0036023618160015
- 11. *Li X.L.*, *Lou T.J.*, *Sun X.M.*, *Li Y.D.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 17. P. 5442. https://doi.org/10.1021/ic049522w
- 12. *Polleux J., Gurlo A., Barsan N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 45. № 2. P. 261. https://doi.org/10.1002/anie.200502823
- Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 1758. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1668-3
- 14. *Liu F., Li L., Mo F. et al.* // Cryst. Growth Des. 2010.
   V. 10. № 12. P. 5193. https://doi.org/10.1021/cg100995f
- 15. *Granqvist C.G.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2000. V. 60. № 3. P. 201. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4
- Popov A.L., Han B., Ermakov A.M. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 108. P. 110494. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110494
- 17. Popov A.L., Balko O.B., Baranchikov A.E. et al. // J. Photochem. Photobiol., B. 2017. V. 178. P. 395. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.021
- Perri J.A., Banks E., Post B. // J. Appl. Phys. 1957.
   V. 28. P. 1272. https://doi.org/10.1063/1.1722631
- Howard C.J., Luca V., Knight K.S. // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 377. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/3/308
- Nagy D., Nagy D., Szilágyi I.M., Fan X. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 33743. https://doi.org/10.1039/c5ra26582g
- Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 717. https://doi.org/10.1134/S003602361906007X
- Takács M., Pap A.E. // Procedia Eng. 2016. V. 168.
   P. 289.
   https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.197
- Chai Y., Ha F.Y., Yam F.K., Hassan Z. // Procedia Chem. 2016. V. 19. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.123

- 24. *Kida T., Nishiyama A., Yuasa M. et al.* // Sens. Actuators, B. 2009. V. 135. № 2. P. 568. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.056
- Shinde P.A., Lokhande A.C., Patil A.M., Lokhande C.D. // J. Alloys Compd. 2019. V. 770. P. 1130. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.194
- Yao S., Qu F., Wang G., Wu X. // J. Alloys Compd. 2017.
   V. 724. P. 695.
   https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.123
- Wang Z., Wang D., Sun J. // Sens. Actuators, B. 2017.
   V. 245 P. 828.
   https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.038
- 28. Ahmadian H., Tehrani F.S., Aliannezhadi M. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 10. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3826
- Wang Z., Hu M., Qin Y. // Mater. Lett. 2016. V. 171. P. 146. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.040
- Wang Z., Hu M., Wang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 665. P. 173. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.056
- 31. *Houx N.Le, Pourroy G., Camerel F. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 1. P. 155. https://doi.org/10.1021/jp908669u
- 32. Han B.Y., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09345-z
- 33. *Pang H.F., Xiang X., Li Z.J. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. № 3. P. 537. https://doi.org/10.1002/pssa.201127456
- Song K., Liu X., Tian C. et al. // Surf. Interfaces. 2019.
   V. 14. P. 245.
   https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.002
- 35. *Nanba T., Takano S., Yasui I., Kudo T.* // J. Solid State Chem. 1991. V. 90. № 1. P. 47. https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90170-M
- 36. *Muresan L., Popovici E.J., Tomsa A.R. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. V. 10. № 9. P. 2261.
- De Moura D.S., Pazinato J.C.O., Pereira M.B. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 92. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.015
- 38. *Kudo T., Okamoto H., Matsumoto K., Sasaki Y.* // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 111. № 2. P. L27. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84626-5
- 39. *Okamoto H., Ishikawa A., Kudo T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62 № 8. P. 2723. https://doi.org/10.1246/bcsj.62.2723
- 40. *Wang W., Pang Y., Hodgson S.N.B.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 54. P. 19. https://doi.org/10.1007/s10971-010-2152-6
- 41. *More A.J.*, *Patil R.S.*, *Dalavi D.S. et al.* // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 298. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.059
- 42. *Deepa M., Kar M., Agnihotry S.A.* // Thin Solid Films. 2004. V. 468. № 1–2 P. 32–42. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.056
- 43. Bica E., Popovici E.J., Ştefan M. et al. // Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem. 2010. V. 2. P. 169.
- 44. *Li J.*, *Huang J.*, *Wu J. et al.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 6. P. 4495. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.025

- 45. *Zhou L., Zou J., Yu M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 11. P. 3993. https://doi.org/10.1021/cg800609n
- Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Skogareva L.S. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 2667. https://doi.org/10.1039/C4CE02303J
- Gavrilov A.I., Afanas'ev D.R., Churagulov B.R. et al. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 1058. https://doi.org/10.1023/b:inma.0000046468.73127.f5
- 48. Pecquenard B., Castro-Garcia S., Livage J. et al. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 1882. https://doi.org/10.1021/cm980045n
- Nakajima H., Kudo T., Mizuno N. // Chem. Lett. 1997.
   V. 26. № 8. P. 693.
   https://doi.org/10.1246/cl.1997.693
- 50. *Yamanaka K., Oakamoto H., Kidou H., Kudo T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. № 9. P. 1420. https://doi.org/10.1143/JJAP.25.1420
- 51. *Howarth O.W., Pettersson L., Andersson I.* // Polyoxometalate Chem. 2001. P. 145. https://doi.org/10.1007/0-306-47625-8 11
- Kim C.Y., Lee M., Huh S.H., Kim E.K. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 53. P. 176. https://doi.org/10.1007/s10971-009-2074-3

- Choy J.H., Kim Y.I., Yoon J.B., Choy S.H. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1506. https://doi.org/10.1039/b009119g
- 54. *Wang L.*, *Hu H.*, *Xu J. et al.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 17. P. 2955. https://doi.org/10.1557/jmr.2019.189
- 55. *Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.Y., Osiko V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1204. https://doi.org/10.1070/RCR4453
- 56. *Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 2. P. 235. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8
- Anithaa A. C., Lavanya N., Asokan K., Sekar C. // Electrochim. Acta. 2015. V. 167. P. 294. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.160
- 58. *Liu Y., Li Q., Gao S., Shang J.K.* // CrystEngComm. 2014. № 16. P. 7493. https://doi.org/10.1039/C4CE00857J
- Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2015. V. 303–304 P. 36. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕЛИНЕНИЙ

УДК 546.96

# КОМПЛЕКСЫ Ru(III) ТИПА NAMI-A С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ЛОНИДАМИНА И БЕКСАРОТЕНА КАК АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ АГЕНТЫ

© 2021 г. И. А. Шутков<sup>а</sup>, А. А. Антонец<sup>а</sup>, В. Ю. Тюрин<sup>а</sup>, Е. Р. Милаева<sup>а</sup>, А. А. Назаров<sup>а, \*</sup>

 $^a$ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: nazarov@med.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.08.2020 г. После доработки 09.10.2020 г. Принята к публикации 12.10.2020 г.

В настоящее время активно ведется поиск новых металлосодержащих противоопухолевых агентов. Хотя препараты платины успешно применяются в клинической практике, они не лишены недостатков, таких как высокая общая токсичность и первичная или приобретенная резистентность. Наилучший потенциал среди неплатиновых противоопухолевых агентов показали соединения рутения, два из которых, NAMI-A и KP1019 (KP1339), проходили или проходят клинические испытания. В данной работе представлен синтез полных аналогов соединения-лидера NAMI-A, содержащих фрагменты биологически активных органических молекул, а именно лонидамин и бексаротен. Изучено электрохимическое поведение комплексов Ru(III) и показана легкость восстановления, которая указывает на перспективность их использования в качестве противоопухолевых соединений, механизм действия которых, вероятно, основан на активации реакцией восстановления атома металла. Цитотоксичность полученных комплексов изучена *in vitro*, определены значения IC<sub>50</sub>. Выбраны два соединения, перспективные для дальнейшего изучения.

*Ключевые слова:* комплексы рутения, антипролиферативная активность, циклическая вольтамперометрия, лонидамин, бексаротен

**DOI:** 10.31857/S0044457X2103017X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Введение в клиническую практику цисплатина привело к развитию нового направления в поиске противоопухолевых агентов [1-7]. Препараты платины успешно применяются в клинике и используются почти в половине всех химиотерапевтических схем [8, 9]. В настоящее время ведутся исследования по поиску новых противоопухолевых металлосодержащих соединений, лишенных таких недостатков цисплатина и его аналогов, как низкая избирательность и высокая токсичность, а также наличие первичной или приобретенной резистентности. Одной из основных стратегий поиска новых противоопухолевых соединений металлов является получение комплексов рутения, золота, осмия, галлия, титана, родия и др., которые будут обладать селективностью и отличным от платиновых лекарственных средств механизмом действия [10-13].

В ряду новых комплексов наиболее перспективными являются соединения рутения, два из которых, NAMI-A и KP1019 (KP1339 — натриевая соль соединения KP1019) (рис. 1), проходили или проходят клинические испытания [14—20]. Ос-

новное отличие противоопухолевых комплексов рутения от классических соединений платины — это отсутствие кросс-резистентности к платиновым препаратам, низкий уровень общей токсичности и белковые молекулярные мишени [21, 22].

В доклинических исследованиях препарат NAMI-A на основе Ru(III) показал низкую активность по отношению к основной опухоли, но оказался эффективным при воздействии на метастазы. В I стадии клинических испытаний NAMI-A способствовал остановке прогрессирующего метастазирующего рака легких у тяжелобольного пациента на 21 неделю. Установлено, что соединение обладает низким уровнем общей токсичности [15].

Механизм действия NAMI-A до сих пор до конца не ясен. Существуют две основные гипотезы: первая заключается в связывании с биологическими мишенями, например с молекулой ДНК, по аналогии с соединениями платины; показана также возможность связывания продуктов гидролиза NAMI-A с PHK. Второй подход заключается во внутриклеточном восстановлении до активной формы — комплекса Ru(II), чем и объ-

**Рис. 1.** Комплексы Ru(III), находящиеся в клинических испытаниях в качестве противоопухолевых агентов.

ясняется низкий уровень общей токсичности по сравнению с цисплатином [19, 23–26].

В отличие от NAMI-A, комплекс КР1019 индуцирует апоптоз опухолевых клеток [27, 28], блокирует электронно-транспортную цепь и деполяризует мембрану митохондрий, вызывает активацию каспазы-3 и нарушение функции антиапоптотического фактора bcl-2 [29]. Статус апоптотического белка р53 опухолевых клеток свидетельствует о том, что действие на ДНК не является основным механизмом, однако есть вероятность нарушения структуры ДНК образующимися активными метаболитами кислорода. Соединение КР1019 оказалось активным по отношению ко многим хеморезистентным видам рака [29, 30].

Одним из современных подходов к увеличению специфичности препаратов в неорганической медицинской химии является создание соединений двойного действия, когда с токсичным

фрагментом металла связана биологически активная молекула, которая селективно взаимодействует с молекулярными мишенями и обеспечивает действие на раковую клетку. Данный подход дает возможность одновременного влияния на несколько молекулярных особенностей злокачественных клеток с целью увеличения биологического ответа и эффективности соединений [31—43].

Ранее было показано, что введение биологически активных молекул в координационную сферу комплексов Ru(III) значительно влияет на противораковую активность. На основе этакриновой кислоты (ингибитор глутатион-S-трансферазы) получен аналог NAMI-A (рис. 2, 1), который проявляет меньшую цитотоксичность по сравнению с производным Ru(II), что характерно для комплексов Ru(III) [39, 44-46]. Модификацией бидентатного лиганда этилендиамина и имидазола в структуру был введен остаток гефитиниба (рис. 2, 2-3), который является ингибитором эпидермиального фактора роста (ЭФР). Наибольшую активность в ингибировании ЭФР проявил комплекс с имидазольным фрагментом, а комплекс с этилендиамином в присутствии эндогенного ЭФР оказался более активным, чем металлоорганические соединения Ru(II) [47, 48].

Исследования показывают, что в составе комплекса органический биологически активный фрагмент сохраняет свою активность и возможность связываться с молекулярной мишенью. Следовательно, данный подход предоставляет возможность создания мультитаргетных противоопухолевых соединений.

В данном сообщении мы представляем синтетический подход к получению координационных соединений Ru(III) — аналогов NAMI-A (рис. 3) с биологически активными лигандами на основе бексаротена и лонидамина, изучение их электро-

Рис. 2. Комплексы Ru(III) (аналоги NAMI-A) с биологически активными лигандами.

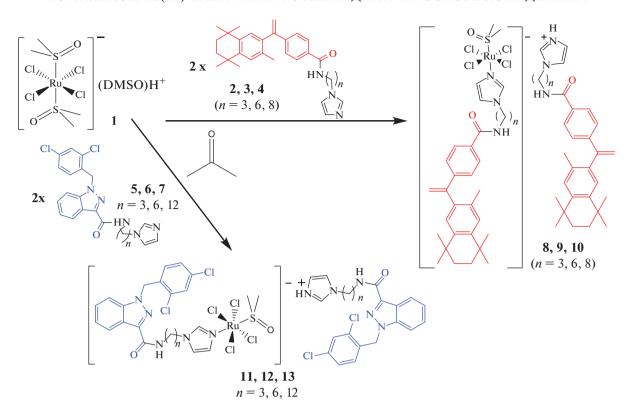


Рис. 3. Схема получения комплексов Ru(III) с биологически активными лигандами (бексаротен 8-10, лонидамин 11-13).

химического поведения и антипролиферативной активности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители были очищены и дегазированы перед использованием. Элементный анализ проводили в лаборатории биоэлементоорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на анализаторе MicroCube Elementar. Масс-спектры ИЭР получали на спектрометре Bruker LC/MS — Ion-trap amaZon SL.

Соединение **2** (61 мг, 0.1330 ммоль) в  $\sim$ 2 мл ацетона добавляли к раствору комплекса [Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(DMSO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (37 мг, 0.0665 ммоль) в ацетоне (8.0 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч. Раствор фильтровали, растворитель упаривали в вакууме, полученный оранжевый порошок высушивали в вакууме. Вы-

ход 42 мг (51.2%),  $t_{\text{разл}} > 250$ °C. МС-ИЭР (m/z): 777 [M – HL<sup>+</sup>]<sup>-</sup>, 1232 [M – H<sup>+</sup>], 456 [HL]<sup>+</sup>.

	C	Н	N
Найдено, %:	60.1;	6.7;	6.6.
Для $C_{62}H_{81}Cl_4N_6O_3RuS$			
вычислено, %:	60.4;	6.6;	6.8.

[Ru(ДМСО)(N-(3-(1H-имидазол-1-ил)гексил)-4-(1-(3,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8тетрагидронафтален-2-

ил)винил)бензамид) $Cl_4$ ][(N-(3-(1H-имидазолиум-1-ил)гексил)-4-(1-(3,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафтален-2-ил)винил)бензамид)] (9)

Соединение **9** получали аналогично **8** из лиганда **3** (66 мг, 0.1330 ммоль) и комплекса [Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(DMSO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (37 мг, 0.0665 ммоль) в ацетоне (10.0 мл). Выход 46 мг (52.5%),  $t_{\rm разл} > 250^{\circ}$ С. МС-ИЭР (m/z): 817 [M — HL<sup>+</sup>]<sup>-</sup>, 1316 [M — H<sup>+</sup>], 498 [HL]<sup>+</sup>.

	C	Н	N
Найдено, %:	62.0;	7.3;	6.1.
Для $C_{68}H_{93}Cl_4N_6O_3RuS$			
вычислено, %:	62.0;	7.1;	6.4.

[Ru(ДМСО)(N-(3-(1H-имидазол-1-ил)октил)-4-(1-(3,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8тетрагидронафтален-2-

ил)винил)бензамид) Cl<sub>4</sub>][(N-(3-(1H-имидазолиум-1ил)октил)-4-(1-(3,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8тетрагидронафтален-2-ил)винил)бензамид)] (10)

Соединение **10** получали аналогично **8** из лиганда **4** (120 мг, 0.2282 ммоль) и комплекса [Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(DMSO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (64 мг, 0.1141 ммоль) в ацетоне (12.0 мл). Выход 118 мг (75.3%),  $t_{\text{разл}} > 250$ °C. МС-ИЭР (m/z): 845 [М — HL<sup>+</sup>]<sup>-</sup>, 1372 [М — H<sup>+</sup>], 526 [HL]<sup>+</sup>.

	C	Н	N
Найдено, %:	63.1;	7.5;	6.2.
Для $C_{72}H_{101}Cl_4N_6O_3RuS$			
вычислено, %:	63.0;	7.4;	6.1.

 $[Ru(ДМСО)(N-(2-(1H-имидазол-1-ил)пропил)-1-(2,4-дихлорбензил)-1H-индазол-3-карбоксамид)Cl_4][(N-(2-(1H-имидазоиум-1-ил)пропил)-1-(2,4-дихлорбензил)-1H-индазол-3-карбоксамид)](11)$ 

Соединение **11** получали аналогично **8** из лиганда **5** (100 мг, 0.2335 ммоль) и комплекса [Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(DMSO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (65 мг, 0.1167 ммоль) в ацетоне (12.0 мл). Выход 89 мг (73.5%),  $t_{\text{разл}} > 250$ °C. МС-ИЭР (m/z): 749 [M — HL<sup>+</sup>]<sup>-</sup>, 1178 [M — H<sup>+</sup>], 428 [HL]<sup>+</sup>.

	C	H	N
Найдено, %:	44.9;	3.8;	11.7.
Для $C_{44}H_{45}Cl_8N_{10}O_3RuS$			
вычислено, %:	44.8;	3.9;	11.9.

[Ru(ДМСО)(N-(2-(1H-имидазол-1-ил)гексил)-1-(2,4-дихлорбензил)-1H-индазол-3-карбоксамид)Cl<sub>4</sub>][(N-(2-(1H-имидазоиум-1-ил)гексил)-1-(2,4-дихлорбензил)-1H-индазол-3-карбоксамид)](12)

Соединение **12** получали аналогично **8** из лиганда **6** (150 мг, 0.3190 ммоль) и комплекса [Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(DMSO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (89 мг, 0.1595 ммоль) в ацетоне (17.0 мл). Выход 111 мг (62.1%),  $t_{\text{разл}} > 250^{\circ}\text{C}$ . МС-ИЭР (m/z): 791 [М —  $HL^{+}$ ]<sup>-</sup>, 1262 [М —  $H^{+}$ ], 470 [HL]<sup>+</sup>.

	C	Н	N
Найдено, %:	47.6;	4.4;	10.9.
Для $C_{50}H_{57}Cl_8N_{10}O_3RuS$			
вычислено, %:	47.6;	4.6;	11.1.

 $[Ru(\mathcal{I}MCO)(N-(2-(1H-имидазол-1-ил)додецил)-1-(2,4-дихлорбензил)-1H-индазол-3-карбоксамид)Cl_4][(N-(2-(1H-имидазоиум-1-ил)додецил)-1-(2,4-дихлорбензил)-1H-индазол-3-карбоксамид)](13)$ 

Соединение **13** получали аналогично **8** из лиганда **7** (81 мг, 0.1460 ммоль) и комплекса [Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(DMSO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (41 мг, 0.0730 ммоль) в ацетоне (10.0 мл). Выход 81 мг (86.1%),  $t_{\text{разл}} > 250^{\circ}\text{C}$ . МС-ИЭР (m/z): 875 [M — HL<sup>+</sup>]<sup>-</sup>, 1430 [M — H<sup>+</sup>], 554 [HL]<sup>+</sup>.

	C	H	N
Найдено, %:	52.1;	5.7;	9.7.
Для $C_{62}H_{81}Cl_8N_{10}O_3RuS$			
вычислено, %:	52.0;	5.7;	9.8.

#### Электрохимические исследования

Приборы и электроды. Регистрацию циклических вольтамперограмм (ШВА) проводили с помощью цифрового потенциостата-гальваностата IPC-Pro M. Вольтамперограммы регистрировали на фоне 0.5 M n-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN при 20°C в трехэлектродной ячейке K0264 MICRO-CELL. Рабочими электродами служили платиновый и стеклоуглеродный, электродом сравнения хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе КСІ, вспомогательный электрод платиновый. Ацетонитрил марки "ч." предварительно перегоняли, собирая фракцию с  $t_{\text{кип}} = 81-82^{\circ}\text{C}/760$  мм рт. ст. Концентрация растворов исследуемых соединений составляла  $10^{-3}$  моль/л. Кислород из ячейки удаляли продуванием сухого аргона. Все образцы вносили в раствор после полного удаления кислорода из ячейки. Число переносимых электронов определяли путем сравнения с высотой пика окисления ферроцена.

# Определение цитотоксичности с использованием МТТ-теста

Клетки культивировали в стандартной среде DMEM (Gibco<sup>TM</sup>), содержащей 5%-ную эмбриональную сыворотку телят (Gibco<sup>TM</sup>) при 37°С и в 5%-ном  $CO_2$ . Для определения цитотоксичности клетки рассевали в 96-луночные планшеты ("Еррепdorf", Германия) (7 ×  $10^3$  клеток в 100 мкл культуральной среды) и инкубировали 24 ч. В день экспериментов готовили серийные разведения комплекса в диметилсульфоксиде (ДМСО) и вносили полученные растворы в культуру клеток в концентрациях 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.12, 1.56, 0.78 мкМ. Далее клетки инкубировали в течение 72 ч, затем добавляли 10 мкл раствора реагента МТТ (5 мг/мл) в культуральной среде и инкубировали 50 мин при 37 град/ $CO_2$  5% для образова-

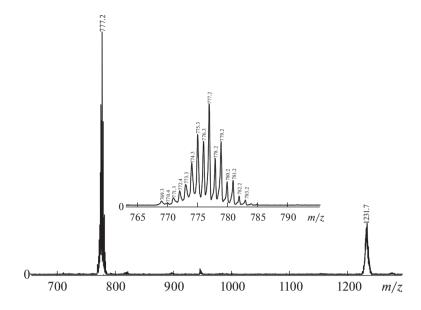


Рис. 4. Масс-спектры комплекса 8.

ния формазана. Среду удаляли, добавляли 100 мкл ДМСО и перемешивали. После полного растворения кристаллов формазана измеряли оптическую плотность содержимого лунок на мультилуночном спектрофотометре Zenith 200 rt при длине волны 570 нм. Данные представляли в виде оптической плотности экспериментальных образцов относительно контроля. За 100% принимали оптическую плотность в контроле, где клетки инкубировали в отсутствие комплекса, но в присутствии растворителя (ДМСО).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Новые соединения Ru(III) получены замещением молекул ДМСО в комплексе Ru 1 на имидазольные лиганды, при этом один лиганд координируется, замещая ДМСО во внутренней сфере комплекса, а второй в результате протонирования группы имидазола замещает протонированную молекулу ДМСО во внешней сфере комплекса. Используя полученные ранее модифицированные имидазольные лиганды с различной длиной линкера [49, 50], которые обладают собственными молекулярными мишенями, получили новые полные аналоги соединения-лидера NAMI-A, в которых содержатся два биологически активных органических фрагмента и рутениевый центр (рис. 3). Комплексы выделяли в виде оранжевых порошков, состав полученных соединений подтверждали данными элементного анализа и методом масс-спектрометрии ИЭР.

В масс-спектрах соединений в режиме регистрации отрицательных ионов наблюдаются два сигнала с молекулярной массой, соответствующей предполагаемому аниону и недиссоцииро-

ванному депротонированному комплексу с характерным изотопным распределением рутения, а в режиме регистрации положительно заряженных ионов наблюдается сигнал, который можно отнести к протонированному имидазольному лиганду (рис. 4). Наблюдаемые сигналы полностью соответствуют расчетным по массе и изотопному распределению.

С целью оценить возможность внутриклеточного восстановления была проведена оценка редокс-активности новых комплексов Ru(III). Электрохимическое поведение соединений 8–10 и 11–13 в ацетонитриле было изучено методом циклической вольтамперометрии с использованием платинового и стеклоуглеродного (СУ) рабочих электродов. Показано, что лиганды не проявляют электрохимической активности, а для всех синтезированных комплексов наблюдаются редокс-переходы в анодной и катодной областях. Потенциалы переходов соединений 8–10 и 11–13 приведены в табл. 1 и 2.

Электрохимическое поведение комплексов **8–13** во многом аналогично. В анодной области на платиновом электроде регистрируются одноэлектронные пики диффузионного характера в интервале 1.17–1.28 В для соединений **8–10** и 1.18–1.53 В для **11–13** и в диапазоне 1.17–1.28 В для комплексов **11–13** на СУ-электроде. В случае соединений **8–10** на Pt- и **11–13** на СУ-электродах пики на ЦВА имеют обратимый характер (рис. 5). Очевидно, данные переходы отвечают окислению Ru(III) в Ru(IV):

$$Ru^{3+} \xrightarrow{-1e} Ru^{4+}$$
.

**Таблица 1.** Редокс-потенциалы комплексов **8–10** (скорость развертки 200 мB/c,  $C = 10^{-3}$  моль/л, Ag/AgCl, фоновый электролит 0.5 М n-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Pt-электрод, CH<sub>3</sub>CN)

Соединение	$E^{\mathrm{red}}$ , B	$E_1^{\text{ox}}$ , B	$E_2^{\rm ox}$ , B	$E_3^{\text{ox}}$ , B
8	-0.65 (необратимо)	0.09/0.1	1.28/1.17	_
9	—0.82 (необратимо)	_	1.27/1.2	1.77
10	-0.59 (необратимо)	0.17/0.1	1.280/1.19	1.9

**Таблица 2.** Редокс-потенциалы комплексов **11**—**13**, определенные с помощью стеклоуглеродного (СУ) и Pt-рабочих электродов (скорость развертки 200 мВ/с,  $C = 10^{-3}$  моль/л, фоновый электролит 0.5 М n-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/AgCl)

	СУ-электрод			Рt-электрод			
Соединение	$E_{\rm l}^{\rm red},{ m B}$	$E_{\rm l}^{\rm ox},{ m B}$	$E_2^{\text{ox}}$ , B	$E_1^{\rm red}$ , B	$E_{\rm l}^{\rm ox},{ m B}$	$E_2^{\text{ox}}$ , B	
11	-0.27/-0.43	0.19/0.11	1.27/1.18	-0.12/-0.24	0.33/0.04	1.48/1.17*	
12	-0.29/-0.43	0.17/0.10	1.26/1.17	-0.8/-0.32	0.26/0.10	1.33/1.18*	
13	-0.33/-0.48	0.27/0,10	1.28/1.13		0.46/0.06	1.53/1.21*	

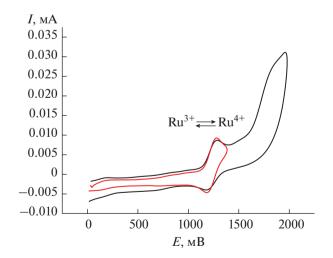
<sup>\*</sup> Пик на обратном скане.

Кроме того, в анодной области ЦВА для всех полученных соединений наблюдаются квазиобратимые пики низкой интенсивности в области от 40 до 460 мВ (рис. 6). Согласно данным [51], этот пик может быть обусловлен редокс-переходом Ru(II) в Ru(III) с измененным лигандным окружением (возможна замена одного или двух атомов хлора на молекулу растворителя).

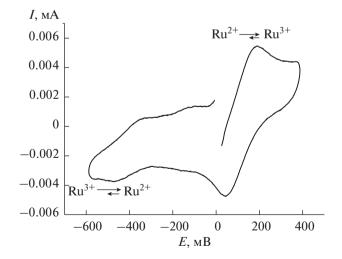
В катодной области потенциалов для соединений **11—13** наблюдаются одноэлектронные пики в интервале от —80 до —310 мВ при измерениях на платиновом электроде и от —135 до —410 мВ при измерениях на СУ-электроде соответственно. Данные значения потенциала, согласно литера-

турным данным, соответствуют процессу восстановления Ru(III) в Ru(II) [50–53]. Квазиобратимый характер перехода (разница потенциалов между катодным и анодным пиками составляет  $\Delta E = 150-260$  мВ) свидетельствует об изменении геометрии комплексов. В случае комплексов **8–10** восстановление протекает необратимо при более отрицательных потенциалах (в интервале от -0.59 до -0.82 В), что свидетельствует о протекании быстрой химической стадии, следующей за переносом электрона.

На основании данных, полученных методом ЦВА, можно сделать вывод, что длина углеводородного спейсера в лиганде незначительно ска-



**Рис. 5.** ЦВА соединения **10** на платиновом электроде ( $C=10^{-3}$  моль/л, скорость развертки 200 мВ/с, Ag/AgCl, фон 0.5 М n-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN).



**Рис. 6.** ЦВА комплекса **11** на СУ-электроде ( $C=10^{-3}$  моль/л, скорость развертки 200 мВ/с, Ag/AgCl, фон 0.5 М n-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN).

Соелинение	Линкер, п	IС <sub>50</sub> , мкМ					
Соединение	линкер, п	A549	HCT116	MCF7	SW480		
Цисплатин		20.1 ± 1.9*	$9.7 \pm 4.5$	15.2 ± 5*	17.6 ± 5*		
Бексаротен		85 ± 9*	_	67 ± 13*	80 ± 10*		
8	3	$0.5 \pm 0.1$	$27.1 \pm 1.1$	$40.1 \pm 6.1$	$52.8 \pm 4.4$		
9	6	>100	>100	>100	>100		
10	8	>100	>100	>100	>100		
Лонидамин		>90*	_	30 ± 10*	>90*		
11	3	$78.6 \pm 4.7$	>100	$39.9 \pm 1.6$	$52.5 \pm 9.8$		
12	6	$67.4 \pm 1.9$	$73.9 \pm 10.9$	$32.76 \pm 0.23$	$28.0 \pm 5.5$		
13	12	$66.9 \pm 13.5$	$60.8 \pm 3.2$	$16.3 \pm 3.1$	$16.5 \pm 1.7$		

Таблица 3. Значения цитотоксичности для комплексов 8-10 и 11-13 - аналогов NAMI-A

зывается на значениях редокс-потенциалов. Легкость восстановления комплексов указывает на перспективность их использования в качестве противоопухолевых соединений, механизм действия которых основан на активации реакцией восстановления атома металла.

Оценка антипролиферативной активности изучена методом МТТ в экспериментах *in vitro*. Для соединений **8–13** определена концентрация полумаксимального ингибирования (IC<sub>50</sub>) на клетках аденокарциномы толстой кишки человека SW480, аденокарциномы молочной железы человека МСF7, аденокарциномы легкого человека А549 и рака толстой кишки человека HCT116 (табл. 3). Оценку цитотоксичности проводили при сравнении с исходными органическими соединениями: бексаротеном, лонидамином, а также с клинически используемым цисплатином.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены новые координационные соединения рутения с двумя биологически активными органическими фрагментами (полные аналоги противоопухолевого соединения NAMI-A), изучены их редокс-свойства и определены значения *in vitro* цитотоксичности соединений на клеточных линиях рака человека. Показано, что соединение 8, в состав которого входит фрагмент бексаротена, перспективно для химиотерапии аденокарциномы легкого, а соединение 13, содержащее лонидамин, — для химиотерапии аденокарциномы толстой кишки и аденокарциномы молочной железы человека.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-33-90069) и РНФ (№ 19-13-00084, электрохимические исследования).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Siddik Z.H.* // Oncogene. 2003. V. 22. № 47. P. 7265. https://doi.org/10.1038/sj.onc.1206933
- Wang D., Lippard S.J. // Nat. Rev. Drug Discov. 2005.
   V. 4. № 4. P. 307.
   https://doi.org/10.1038/nrd1691
- 3. Whiteside M.A., Piyathilake C.J., Bushell T.M. et al. // Nutrition and Cancer. 2006. V. 54. № 2. P. 274. https://doi.org/10.1207/s15327914nc5402\_14
- 4. *Abu-Surrah A S., Kettunen M.* // Curr. Med. Chem. 2006. V. 13. № 11. P. 1337. https://doi.org/10.2174/092986706776872970
- Hannon M.J. // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. № 12.
   P. 2243. https://doi.org/10.1351/pac200779122243
- Florea A.-M., Büsselberg D. // Cancers. 2011. V. 3. № 1.
   P. 1351.
   https://doi.org/10.3390/cancers3011351
- 7. *Wilson J.J., Lippard S.J.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 8. P. 4470. https://doi.org/10.1021/cr4004314
- 8. *Giacchetti S., Perpoint B., Zidani R. et al.* // J. Clin. Oncol. 2000. V. 18. № 1. P. 136. https://doi.org/10.1200/jco.2000.18.1.136
- 9. *Galanski M., Jakupec M.A., Keppler B.K.* // Curr. Med. Chem. 2005. V. 12. № 18. P. 2075. https://doi.org/10.2174/0929867054637626
- 10. Shpakovsky D.B., Shtil A.A., Kharitonashvili E.V. et al. // Metallomics. 2018. V. 10. № 3. P. 406. https://doi.org/10.1039/C7MT00286F
- 11. *Simpson P.V., Desai N.M., Casari I. et al.* // Future Med. Chem. 2019. V. 11. № 2. P. 119. https://doi.org/10.4155/fmc-2018-0248
- Gonchar M.R., Matnurov E.M., Burdina T.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 919. P. 121312. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121312

<sup>\*</sup> Данные [43].

- Milaeva E.R., Tyurin V.Y. // Pure Appl. Chem. 2017.
   V. 89. № 8. P. 1065. https://doi.org/10.1515/pac-2016-1130
- 14. *Jakupec M.A.*, *Arion V.B.*, *Kapitza S. et al.* // Int. J. Clin. Pharmacol. Ther. 2005. V. 43. № 12. P. 595. https://doi.org/10.5414/cpp43595
- 15. Rademaker-Lakhai J.M., van den Bongard D., Pluim D. et al. // Clin. Cancer Res. 2004. V. 10. № 11. P. 3717. https://doi.org/10.1158/1078-0432.Ccr-03-0746
- 16. *Lentz F., Drescher A., Lindauer A. et al.* // Anti-Cancer Drugs. 2009. V. 20. № 2. P. 97. https://doi.org/10.1097/CAD.0b013e328322fbc5
- 17. *Henke M.M.*, *Richly H.*, *Drescher A. et al.* // Int. J. Clin. Pharmacol. Ther. 2009. V. 47. № 1. P. 58. https://doi.org/10.5414/cpp47058
- Vadori M., Pacor S., Vita F. et al. // J. Inorg. Biochem. 2013. V. 118. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.018
- 19. *Bergamo A., Gagliardi R., Scarcia V. et al.* // J. Pharmacol. Exp. Ther. 1999. V. 289. № 1. P. 559.
- 20. Hartinger C.G., Jakupec M.A., Zorbas-Seifried S. et al. // Chem. Biodiversity. 2008. V. 5. № 10. P. 2140. https://doi.org/10.1002/cbdv.200890195
- Pieper T., Borsky K., Keppler B.K. // Metallopharmaceuticals I: DNA Interactions / Eds. Clarke M.J., Sadler P.J. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. 199 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03815-4\_7
- Nazarov A.A., Hartinger C.G., Dyson P.J. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 751. P. 251. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.09.016
- 23. *Sava G.*, *Gagliardi R.*, *Bergamo A. et al.* // Anticancer Res. 1999. V. 19. № 2a. P. 969.
- 24. *Zorzet S.*, *Bergamo A.*, *Cocchietto M. et al.* // J. Pharmacol. Exp. Ther. 2000. V. 295. № 3. P. 927.
- 25. *Vacca A., Bruno M., Boccarelli A. et al.* // Br. J. Cancer 2002. V. 86. № 6. P. 993. https://doi.org/10.1038/sj.bjc.6600176
- 26. *Pluim D., van Waardenburg R.C.A.M., Beijnen J.H. et al.* // Cancer Chemother. Pharmacol. 2004. V. 54. № 1. P. 71. https://doi.org/10.1007/s00280-004-0773-6
- 27. *Kapitza S., Pongratz M., Jakupec M.A. et al.* // J. Cancer Res. Clin. Oncol. 2005. V. 131. № 2. P. 101. https://doi.org/10.1007/s00432-004-0617-0
- 28. *Galanski M., Arion V.B., Jakupec M.A. et al.* // Curr. Pharm. Des. 2003. V. 9. № 25. P. 2078. https://doi.org/10.2174/1381612033454180
- 29. *Kapitza S., Jakupec M.A., Uhl M. et al.* // Cancer Letters. 2005. V. 226. № 2. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.canlet.2005.01.002
- 30. *Heffeter P., Pongratz M., Steiner E. et al.* // J. Pharmacol. Exp. Ther. 2005. V. 312. № 1. P. 281. https://doi.org/10.1124/jpet.104.073395
- 31. *Barnes K.R., Kutikov A., Lippard S. J.* // Chem. Biol. 2004. V. 11. № 4. P. 557. https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2004.03.024
- 32. *Ang W.H., Khalaila I., Allardyce C.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 5. P. 1382. https://doi.org/10.1021/ja0432618
- 33. *Dhar S., Liu Z., Thomale J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 34. P. 11467. https://doi.org/10.1021/ja803036e

- 34. *Mukhopadhyay S., Barnés C.M., Haskel A. et al.* // Bioconjug. Chem. 2008. V. 19. № 1. P. 39. https://doi.org/10.1021/bc070031k
- 35. *Pathak R.K., Marrache S., Choi J.H. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2014. V. 53. № 7. P. 1963. https://doi.org/10.1002/anie.201308899
- 36. *Neumann W., Crews B.C., Sárosi M.B. et al.* // ChemMedChem. 2015. V. 10. № 1. P. 183. https://doi.org/10.1002/cmdc.201402353
- 37. Awuah S.G., Zheng Y.-R., Bruno P.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 47. P. 14854. https://doi.org/10.1021/jacs.5b10182
- 38. *Suntharalingam K., Song Y., Lippard S.J.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 19. P. 2465. https://doi.org/10.1039/C3CC48740G
- 39. *Agonigi G., Riedel T., Zacchini S. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 13. P. 6504. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00802
- 40. Raveendran R., Braude J.P., Wexselblatt E. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 3. P. 2381. https://doi.org/10.1039/C5SC04205D
- 41. *Nosova Y.N., Foteeva L.S., Zenin I.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 12. P. 1785. https://doi.org/10.1002/ejic.201600857
- 42. *Kenny R.G., Marmion C.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 2. P. 1058. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00271
- Okulova Y.N., Zenin I.V., Shutkov I.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 495. P. 119010. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119010
- 44. *Ang W.H.*, *De Luca A.*, *Chapuis-Bernasconi C. et al.* // ChemMedChem. 2007. V. 2. № 12. P. 1799. https://doi.org/10.1002/cmdc.200700209
- 45. *Ang W.H.*, *Parker L.J.*, *De Luca A. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. № 21. P. 3854. https://doi.org/10.1002/anie.200900185
- 46. *Nazarov A.A.*, *Gardini D.*, *Baquié M. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 7. P. 2347. https://doi.org/10.1039/C2DT31936E
- Ji L., Zheng W., Lin Y. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2014.
   V. 77. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.02.062
- 48. *Zheng W., Zhao Y., Luo Q. et al.* // Sci. China: Chem. 2016. V. 59. № 10. P. 1240. https://doi.org/10.1007/s11426-016-0178-7
- 49. *Nosova Y.N., Karlov D.S., Pisarev S.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 839. P. 91. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.031
- 50. Носова Ю.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2017. 171 с.
- 51. *Reisner E., Arion V.B., Guedes da Silva M.F.C. et al.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 22. P. 7083. https://doi.org/10.1021/ic049479c
- 52. *Schluga P., Hartinger C.G., Egger A. et al.* // Dalton Trans. 2006. № 14. P. 1796. https://doi.org/10.1039/B511792E
- 53. *Reisner E., Arion V.B., Keppler B.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 6. P. 1569. https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.12.005

### = ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ = ИССЛЕЛОВАНИЯ

УДК 539.183.3:546.23.815.654.656

# РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЕЛЕНАТОВ La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> И Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>

© 2021 г. Ю. А. Тетерин<sup>а, b, \*</sup>, К. И. Маслаков<sup>а</sup>, Д. О. Чаркин<sup>а</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>b</sup>, С. Н. Калмыков<sup>а, b</sup>, К. Е. Иванов<sup>b</sup>, В. Г. Петров<sup>а</sup>, О. И. Сийдра<sup>c, d</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>НИЦ "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия
 <sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия
 <sup>d</sup>Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр РАН", ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: Teterin\_YA@nrcki.ru
Поступила в редакцию 21.10.2020 г.
После доработки 18.11.2020 г.
Принята к публикации 20.11.2020 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены новые селенаты  $La_2O_2SeO_4$  и  $Pr_2O_2SeO_4$ , а также селенит  $PbSe^{4+}O_3$  и селенат  $PbSe^{6+}O_4$ . На основании характеристик структуры спектров валентных и остовных электронов подтвержден элементный и ионный состав новых селенатов, содержащих ионы  $Se^{6+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Pr^{3+}$ . Изучено восстановление ионов  $Se^{6+}$  на поверхности образцов селенатов до ионов  $Se^{4+}$  под действием рентгеновского излучения в вакууме спектрометра. Установлено, что в отличие от селената  $PbSe^{6+}O_4$  селенит  $PbSe^{4+}O_3$  устойчив по отношению к действию рентгеновского излучения. Показано, что  $La_2O_2SeO_4$  более устойчив на воздухе, чем  $Pr_2O_2SeO_4$ .

Ключевые слова: электронное строение, РФЭС-спектры, селенаты

DOI: 10.31857/S0044457X21040231

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В отличие от хорошо охарактеризованных редкоземельных оксидных сульфатов, аналогичные оксидные селенаты практически неизвестны. В работе [1] на основании результатов термогравиметрического анализа гидратов селената La и Nd обнаружено образование Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>. Образование этих соединений при разложении на воздухе отражается изломом при 600-650°C; они легко превращаются в более стабильный Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Между тем авторы [2] в несколько иных условиях не наблюдали образование оксидных селенатов и предположили, что их образование маловероятно. В работе [3] при термическом разложении редкоземельных селенатов также не наблюдали образование  $Ln_2O_2SeO_4$ . Однако в работе [4] с помощью реакций двойного обмена [5-7] удалось синтезировать три соединения  $Ln_2O_2SeO_4$  (Ln = La, Pr uNd) и изучить их кристаллическую структуру.

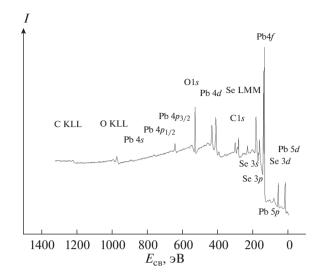
При изучении степени окисления селена и других элементов в соединениях используют метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) [8–10]. Поскольку валентная электронная конфигурация селена  $4s^24p^4$ , в соедине-

ниях селен может находиться в различных степенях окисления:  $Se^{6+}$ ,  $Se^{4+}$  и  $Se^{2-}$  [11–13]. За счет малой термической устойчивости селенаты РЗЭ, содержащие  $Se^{6+}$ , могут переходить в селениты, содержащие  $Se^{4+}$  [1]. Степень окисления селена в соединениях может быть определена методом РФЭС на основании величин энергий связи остовных электронов [14].

В настоящей работе методом РФЭС изучены новые селенаты  $Ln_2O_2SeO_4$  (Ln=La, Pr) с целью определения их ионного состава, в частности степени окисления селена, для подтверждения образования этих соединений. Исследованы также селенит  $PbSeO_3$  и селенат  $PbSeO_4$ , содержащие  $Se^{4+}$  и  $Se^{6+}$  соответственно,  $P\Phi$ ЭС-спектры которых, насколько нам известно, не изучены [14, 15].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Селенаты оксидов редкоземельных металлов  $La_2O_2SeO_4$  и  $Pr_2O_2SeO_4$  впервые были получены с помощью двухвалентных твердофазных реакций между соответствующими оксигалогенидами LnOCl и селенатом калия. Более подробно мето-



**Рис. 1.** Обзорный РФЭС-спектр поликристалла  $PbSeO_4$ .

дика получения этих селенатов описана в работе [4], где также приведены данные дифракционных исследований кристаллической структуры этих веществ и их термической стабильности до  $800^{\circ}$ С. Селенит  $PbSe^{4+}O_3$  и селенат  $PbSe^{6+}O_4$  были получены осаждением из водных растворов, содержащих  $Pb(NO_3)_2$  и  $Na_2SeO_3$  или  $(NH_4)_2SeO_4$  соответственно в мольном соотношении 1:1. Образовавшийся таким образом белый осадок промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили на воздухе. Оба образца, согласно данным рентгенофазового анализа [4], были однофазными.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры изученных образцов  $Ln_2O_2SeO_4$  (La и Pr),  $PbSeO_4$  и  $PbSeO_3$  были получены на электростатическом спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical UK) с использованием монохроматического  $AlK_{\alpha}$  (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (5 ×  $10^{-7}$  Па) при комнатной температуре. Образцы рассматриваемых соединений были приготовлены в виде порошков на непроводящем скотче. Спектры получены при I=12 мкA, U=15 кB и P=180 Вт на рентгеновской трубке.

Информационная поверхность представляла собой эллипс  $300 \times 700$  мкм². Разрешение прибора, измеренное как полная ширина на полувысоте ( $\Gamma$ , полуширина) линии  $\operatorname{Au4}f_{7/2}$ -электронов, составляло 0.7 эВ. Энергию связи  $E_b$  (эВ) измеряли относительно  $\operatorname{C1}s$ -электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, энергия связи которых была принята равной 285.0 эВ. Спектр  $\operatorname{C1}s$ -электронов на поверхности образцов наблюдался как линия слабой интенсивности. На поверхности пластины из золота

 $E_b({\rm Au4}f_{7/2})=84.0~{\rm эB},$  энергия связи C1s-электронов насыщенных углеводородов  $E_b({\rm C1}s)=284.1~{\rm эB}.$  Погрешность при определении энергии связи и ширины пиков не превышала  $\pm 0.05~{\rm эB},$  а относительной пиковой интенсивности —  $\pm 5\%$ . Полуширина линии C1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца  $\Gamma({\rm C1}s)=1.3~{\rm 3B}$  [16]. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [17].

Проведен количественный элементный анализ поверхности толщиной несколько нанометров (~3—5 нм [18]). Он основан на том, что интенсивность линий пропорциональна числу соответствующих атомов в исследуемом образце. Использовали следующее соотношение:  $n_i/n_j = (S_iS_j) (k_jk_i)$ , где  $n_in_j$  — относительная концентрация изученных атомов,  $S_iS_j$  — относительная интенсивность линий,  $k_jk_i$  — относительный экспериментальный коэффициент чувствительности. Использовали следующие коэффициенты чувствительности относительно C1s: 1.00 (C1s), 2.81 (O1s), 3.07 (Se3 $d_{5/2}$ ), 4.58 (Se3 $d_{5/2}$ ), 1.17 (Se3 $d_{5/2}$ ), 29.96 (Pb4 $d_{7/2}$ ), 19.69 (La3 $d_{5/2}$ ), 16.46 (Pr3 $d_{5/2}$ ).

Установлено, что в пределах ошибки измерений элементный состав, полученный на основании РФЭС-спектров, не отличается от стехиометрического состава изученных соединений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

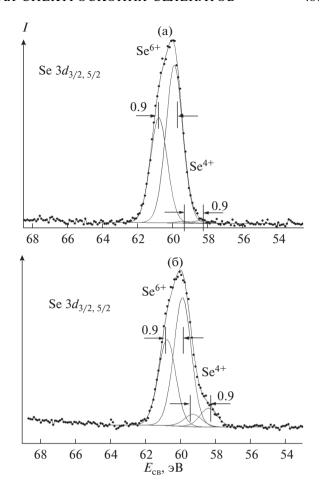
Обзорные РФЭС-спектры  $Ln_2O_2SeO_4$  (Ln = La, Pr), PbSeO<sub>4</sub> и PbSeO<sub>3</sub>, кроме линий элементов этих соединений и C1*s*-электронов насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности образцов, содержат С KLL, О KLL и Se LMM Оже-спектры (рис. 1). Значительное усложнение спектров наблюдается в области энергий связи 130—470 эВ, где наблюдается структура, связанная с Se LMM Оже-спектром.

Было замечено, что под действием  $AlK_{\alpha}$ -рентгеновского излучения происходит восстановление ионов  $Se^{6+}$  на поверхности образцов селенатов до ионов  $Se^{4+}$ . Это приводит к появлению плеча у линий РФЭС-спектров остовных электронов ионов  $Se^{6+}$  со стороны меньших энергий связи (рис. 2). Поэтому на первом этапе было изучено восстановление ионов  $Se^{6+}$ . Для этого был выбран спектр Se3d-электронов, линии которого являются относительно узкими и не перекрываются с линиями других элементов (рис. 2). Величина спин-орбитального расшепления  $\Delta E_{sl}(Se3d) = 0.9$  эВ, энергии связи  $E_b(Se3d_{5/2}) = 58.5$  и 59.8 эВ для эталонных селенита  $PbSe^{6+}O_4$  и селената  $PbSe^{6+}O_4$  соответственно (табл. 1).

Восстановление ионов  $Se^{6+}$  до  $Se^{4+}$ . При изучении восстановления под действием рентгенов-

ского излучения в вакууме спектрометра ионов  $Se^{6+}$  до  $Se^{4+}$  на поверхности образцов селенатов  $(La_2O_2SeO_4, Pr_2O_2SeO_4, PbSe^{6+}O_4)$  был получен 21  $P\Phi \ni C$ -спектр Se3d-электронов, спектры записывали последовательно через ~1 мин. При этом спектр Se3d-электронов PbSeO<sub>3</sub> не изменялся в течение 120 мин. Спектры PbSeO<sub>4</sub>, полученные в течение 1 мин для первого и 21-го скана, показаны на рис. 2. Полученные результаты приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что PbSeO<sub>3</sub> является устойчивым соединением и содержит только ионы  $Se^{4+}$ . На него практически не влияет рентгеновское излучение. Образец PbSeO<sub>4</sub> менее устойчив по отношению к такому излучению. Через 1 мин на его поверхности наблюдался 1 ат. % ионов  $Se^{4+}$ , через 21 мин – 13 ат. %, а через 120 мин — 31 ат. % ионов Se<sup>4+</sup>. Образец La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> также оказался неустойчивым. Через 1 мин на его поверхности наблюдалось 6 ат. % ионов Se<sup>4+</sup>, через 21 мин — 17 ат. %, а через 120 мин — 30 ат. %ионов Se<sup>4+</sup>. Аналогично на поверхности образца Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> через 120 мин наблюдалось 33 ат. % ионов Se<sup>4+</sup>. Из этих данных следует, что примерно через 120 мин образуются фазы с одинаковым относительным составом ионов селена. Устойчивость селенатов уменьшается в ряду PbSeO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, а исходные новые селенаты  $(La_2O_2SeO_4, Pr_2O_2SeO_4)$  в пределах погрешности измерения (±5%) содержат в основном ионы  $Se^{6+}$ . На поверхности образца  $Pr_2O_2SeO_4$  после 1 мин облучения наблюдалось 19 ат. % ионов Se<sup>4+</sup>, по-видимому, перед облучением на его поверхности уже присутствовали ионы Se<sup>4+</sup>. Это характеризует образец как наименее устойчивый селенат.

С учетом данных о частичном изменении ионного состава поверхности изученных веществ под действием рентгеновского излучения в настоящей работе была проведена идентификация структуры полученных РФЭС-спектров валент-



**Рис. 2.** РФЭС-спектры Se3d-электронов, записанные в течение 1 мин, для  $PbSeO_4$ : a-в течение 1 мин; 6-в течение 21 мин.

ных и остовных электронов селенита  $PbSeO_3$  и селенатов  $PbSeO_4$ ,  $La_2O_2SeO_4$ ,  $Pr_2O_2SeO_4$  (табл. 1, 2).

Данные об электронной структуре и степени окисления ионов металлов в соединениях могут

**Таблица 1.** Энергии связи  $E_b{}^a$  (эВ) и полуширина линий  $\Gamma^6$  (эВ) электронов соединений селена

Соединение	MO	Se 3s	Se $3p_{3/2}$	Se 3d <sub>5.2</sub>	Pb 4 <i>f</i> <sub>7/2</sub>	Ln 3d <sub>5/2</sub>	O 1s
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	4.0, 9.8, 13.6 17.0, 34.5	234.9 (3.7)	166.3 (2.2)	60.2 (1.1)		834.1 (2.4) 3.7 (2.4) sat	528.7 (1.1) 531.3 (1.6)
Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	2.4, 4.0, 9.7, 13.7 17.7, 37.5	234.8 (3.6)	166.3 (2.2)	60.2 (1.1)		928.5 (3.4) 4.4 (3.7) sat	528.7 (1.1) 531.2 (1.6)
PbSeO <sub>4</sub>	4.3, 8.5, 13.6 19.8, 22.4	235.0 (3.2)	166.0 (2.0)	59.8 (1.0)	138.9 (1.1)		531.0 (1.4) 533.1 (1.6)
PbSeO <sub>3</sub>	3.9, 8.3, 13.7 19.7, 22.3	233.7 (2.8)	164.7 (2.0)	58.5 (1.0)	138.7 (1.0)		530.5 (1.1) 531.8 (1.1)

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup>Энергии связи электронов измерены относительно энергии  $E_b(C1s) = 285.0$  эВ.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Полуширина линий приведена в скобках после  $E_b$  относительно полуширины  $\Gamma(C1s) = 1.3 \ \mathrm{эB}.$ 

**Таблица 2.** Энергии связи  $E_b^a$  (эВ) и полуширина линий  $\Gamma^6$  (эВ) Se3 $d_{5/2}$ -электронов, а также ионный состав (Se $^{n+}$ ) поверхности образцов (%) соединений селена в зависимости от времени  $\tau$  (мин) пребывания под пучком Al $K_{\alpha}$ -рентгеновского излучения

Образец	Se <sup>n+</sup>	$E_b(\mathrm{Se}3d_{5/2})$	Ионный состав при разных τ		
			1	21	120
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	Se <sup>4+</sup>	58.5 (1.1)	6	17	30
	Se <sup>6+</sup>	60.2 (1.1)	94	83	70
$Pr_2O_2SeO_4$	Se <sup>4+</sup>	58.5 (1.1)	19	24	33
	Se <sup>6+</sup>	60.2 (1.1)	81	76	67
PbSeO <sub>4</sub>	Se <sup>4+</sup>	58.4 (1.1)	1	13	31
	Se <sup>6+</sup>	59.8 (1.1)	99	87	69
PbSeO <sub>3</sub>	Se <sup>4+</sup> Se <sup>6+</sup>	58.5 (1.1)	100	100	100

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup>Энергии связи электронов измерены относительно энергии  $E_b(\text{C1}s) = 285.0 \text{ эВ}, E_b(\text{Se}3d_{5/2}) = 55.9 \text{ эВ для Se}.$ 

<sup>в</sup>Погрешность определения ионного состава  $\pm 5\%$ .

быть получены на основании параметров РФЭСспектров валентных и остовных электронов [16]. При обсуждении структуры спектров удобно использовать атомные и молекулярные спектральные обозначения.

Структура РФЭС-спектров валентных электронов. РФЭС-спектры валентных электронов (от 0 до ~45 эВ) с учетом сечений фотоионизации отражают полную плотность состояний таких электронов и служат критерием правильности результатов расчетов электронной структуры веществ [16]. Эти спектры полезны и тем, что в них проявляются линии большинства атомов изучаемых веществ, включая примеси.

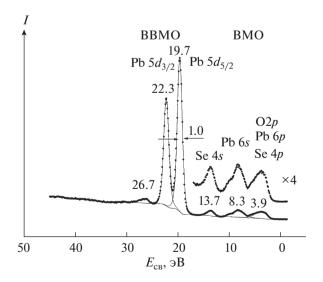


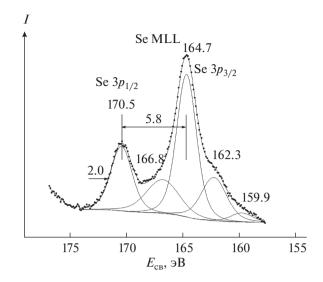
Рис. 3. РФЭС-спектр валентных электронов PbSeO<sub>3</sub>.

Для PbSeO<sub>3</sub> спектр валентных электронов приведен на рис. 3. Структура этого спектра качественно сравнима со структурой соответствующего спектра  $PbSeO_4$  (табл. 1). Этот спектр можно условно разделить на две части. В первой части спектра PbSeO<sub>3</sub> (от 0 до ~15 эВ) наблюдается структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО), которые частично образованы из Se4s, Se4p, Pb6s, Pb6p и O2p атомных орбиталей (рис. 3). Интенсивность этой части спектра увеличена в четыре раза из-за малой величины. Она отражает зонную структуру валентных электронов. Из-за отсутствия результатов расчета электронной структуры PbSeO<sub>3</sub> можно только на качественном уровне отметить, что в полосу при 3.9 эВ вносят вклад Pb6p-, Se4p- и O2p-электроны, а в полосу при  $8.3 \ \exists B - Pb6s$ -, Se4s- и O2p-электроны.

В области спектров от ~15 до ~35 эВ наблюдается структура, связанная с электронами внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). Такие МО образуются в основном из полностью заполненных атомных орбиталей (АО) Рь5*d* и О2*s*. Поэтому эти спектры не имеют атомного характера и не могут быть использованы при корректном количественном элементном анализе. Поскольку спектры Рь5*d*-электронов имеют черты атомной структуры, можно предположить, что степень участия этих АО в образовании ВВМО не слишком велика.

Структура РФЭС-спектров остовных электронов. На РФЭС-спектр Se3p-электронов  $PbSeO_3$ , состоящий из спин-дублета с  $\Delta E_{sl}(Se3p) = 5.8$  эВ и  $\Gamma(Se3p_{1/2}) = 2.0$  эВ, которая обычно используется при изучении соединений селена [14], накладывается структура, связанная с характеристически-

 $<sup>^{6}</sup>$ Полуширина линий приведена в скобках после  $E_{\rm b}$  относительно полуширины  $\Gamma({
m C1}s)=1.3$  эB, а  $\Delta E_{sl}({
m Se3}d)=0.9$  эВ.



**Рис. 4.** РФЭС-спектр Se3*p*-электронов PbSeO<sub>3</sub>.

ми потерями Pb4f-электронов, и структура Se LMM Оже-электронов (рис. 4). Это затрудняет корректное использование спектра Se3p-электронов для определения ионного состава селена (Se<sup>6+</sup> и Se<sup>4+</sup>) в образце. Линия Se3s-электронов в спектре PbSeO $_3$  имеет относительно большую полуширину  $\Gamma$ (Se3s) = 2.8 эВ (рис. 5), в отличие от величины  $\Gamma$ (Se3d) = 1.0 эВ (табл. 1), что также затрудняет ее использование при определении степени окисления селена в соединениях. Спектр Pb4f-электронов этого селенита содержит узкие линии дублета с величиной спин-орбитального расщепления  $\Delta E_{sl}$ (Pb4f) = 4.9 эВ и полушириной линий  $\Gamma$ (Pb4f<sub>7/2,5/2</sub>) = 1.0 эВ, что отражает химическую эквивалентность ионов свинца (рис. 6).

Структура спектра La3d-электронов селената La $_2$ O $_2$ SeO $_4$  состоит из спин-дублета с  $\Delta E_{\rm sl}$ (La3d) = = 16.8 эВ и полушириной линий  $\Gamma$ (La3 $d_{5/2,3/2}$ ) = 2.4 эВ, shake up сателлитов, связанных с переносом заряда от лиганда к металлу (sat $_1$ ), и shake up сателлитов, обусловленных переходами электронов с занятых на свободные MO (sat $_2$ ) в процессе фотоэмиссии La3d-электронов (рис. 7a). Аналогичная структура наблюдается в спектре Pr3d-электронов (рис. 7б). Такая структура спектров Ln3d-электронов характерна для ионов Ln $^{3+}$  (Ln = La, Pr).

РФЭС-спектр O1*s*-электронов PbSeO<sub>3</sub> наблюдается в виде линии с  $E_b({\rm O1s})=530.5$  эВ и полушириной  $\Gamma({\rm O1s})=1.1$  эВ (табл. 1, рис. 8а). Со стороны бо́льших энергий связи от линии O1*s*-электронов в виде плеча наблюдается линия при  $E_b({\rm O1s})=531.8$  эВ, связанная с гидроксильными группами. Соотношение площадей этих линий равно 87% (O<sup>2-</sup>) и 13% (OH<sup>-</sup>). Подобные результаты были получены для всех изученных образцов (табл. 1, рис. 8б).

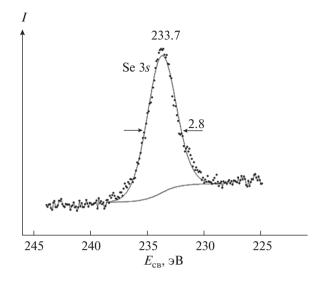
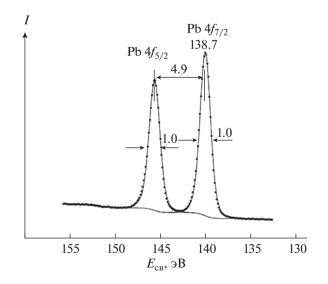


Рис. 5. РФЭС-спектр Se3s-электронов PbSeO<sub>3</sub>.

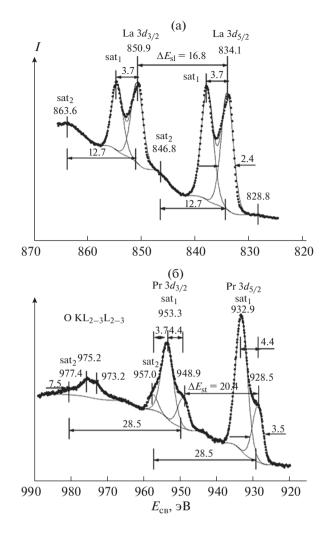
Поскольку, например, энергии связи O1*s*-электронов в PbSeO<sub>4</sub> равны 531.0 эВ (92% — основная линия) и 533.1 эВ (8% —  $H_2O$  на поверхности), с учетом выражения (1) [19] для длины связей  $R_{3-O}$  (нм) элемент—кислород:

$$R_{9-0}(\text{HM}) = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}$$
 (1)

можно оценить, что средние длины связей  $R_{\rm 3-O}$  для поверхности PbSeO<sub>4</sub> равны 0.196 и 0.166 нм. Экспериментально найденная длина связи для PbSeO<sub>4</sub> равна 0.163 нм для  $R_{\rm Se-O}$  [20], что заметно отличается от величины 0.196 нм. Значение 0.166 нм характеризует длину связи кислорода воды с металлами на поверхности.

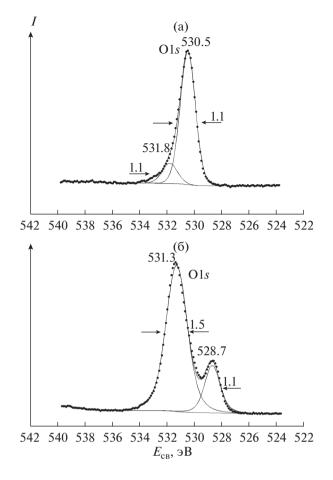


**Рис. 6.** РФЭС-спектры Pb4f-электронов PbSeO<sub>3</sub>.



**Рис. 7.** РФЭС-спектры Ln3d-электронов  $Ln_2SeO_6$ : а —  $La_2SeO_6$ ; б —  $Pr_2SeO_6$ .

Энергии связи O1s-электронов La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>  $(Pr_2O_2SeO_4)$  равны 528.7 и 531.3 эВ (528.7 и 531.2 эВ) соответственно (табл. 1, рис. 8б). Этим величинам соответствуют длины связи  $R_{9-0} = 0.244$  и 0.191 нм (0.244 и 0.192 нм). Экспериментально найденные длины связи ДЛЯ La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>  $(Pr_2O_2SeO_4)$  равны 0.273 нм (0.268 нм) для  $R_{Ln-O}$ (по отношению к  $SeO_4$ ); 0.242 нм (0.238 нм) для  $R_{\rm Ln-O}$  (по отношению к тетраэдру OLn<sub>4</sub>); 0.165 нм (0.166 нм) для  $R_{\text{Se-O}}$  [4]. Отметим, что длины связей, оцененные на основании уравнения (1), отражают средние величины. Например, величина 0.244 нм для  $La_2O_2SeO_4$  является средней величиной длин связи La-O и согласуется с соответствующей величиной 0.242 нм, найденной из рентгеноструктурных данных. Следует отметить, что в области 531.5 эВ могут наблюдаться линии O1sэлектронов гидроксильных групп, адсорбированных на поверхности образцов, что может привести к ошибке. Поэтому можно заключить, что в



**Рис. 8.** РФЭС-спектры О 1*s*электронов:  $a - PbSeO_3$ ;  $6 - La_2SeO_6$ .

результате оценки наиболее корректной средней величиной является  $R_{\rm Ln-O} = 0.244$  нм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС изучены селенаты  $La_2O_2SeO_4$  и  $Pr_2O_2SeO_4$ , а также соединения  $PbSeO_3$  и  $PbSeO_4$ , спектры которых ранее не изучали. На основании характеристик структуры спектров валентных и остовных электронов подтвержден стехиометрический и ионный состав ( $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Se^{6+}$ ) селенатов  $La_2O_2SeO_4$  и  $Pr_2O_2SeO_4$ .

Установлено, что селенит  $PbSeO_3$  устойчив по отношению к действию рентгеновского излучения мощностью 180 Ватт в течение 2 ч. Для селената  $PbSeO_4$  наблюдается восстановление ионов  $Se^{6+}$  до  $Se^{4+}$  с первой минуты, и через 2 ч концентрация  $Se^{4+}$  достигает 31%. Найдено, что на поверхности образцов селенатов  $La_2O_2SeO_4$  и  $Pr_2O_2SeO_4$  в первый момент наблюдается 6 и 19% ионов  $Se^{4+}$ , а после 2 ч выдержки под пучком рентгеновского излучения концентрация ионов  $Se^{4+}$  увеличивается до 30 и 33% соответственно.

Предполагается, что эти селенаты содержали на поверхности примесь ионов Se<sup>4+</sup> еще до облучения рентгеновским изучением, а селенат La<sub>2</sub>SeO<sub>6</sub> более устойчив на возлухе, чем селенат Pr<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00333) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Karvinen S., Lumme K., Niinistö L. // J. Therm. Anal. 1987. V. 32. P. 919. https://doi.org/10.1007/BF01913778
- 2. Nabar M.A., Paralkar S.V. // Thermochim. Acta. 1976. V. 15. P. 390. https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)85093-9
- 3. Hajek B., Novotna N., Hradilova J. // J. Less-Common. Met. 1979. V. 66. P. 121. https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90222-4
- 4. Charkin D.O., Karpov A.S., Kazakov S.M. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 163. https://doi.org/10.1016/j.issc.2019.06.007
- 5. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1455. https://doi.org/10.1021/cm010689m
- 6. Charkin D.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. Suppl. P. 1977. https://doi.org/10.1134/S0036023608130019

- 7. Charkin D.O., Grischenko R.O., Sadybekov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3065. https://doi.org/10.1021/ic701558m
- 8. Pawar S.T., Chavan G.T., Prakshale V.M. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 61. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.042
- 9. Kim Y.J., Yuan K., Ellis B.R., Becker U. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 199. P. 304. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.039
- 10. Zhong W., Tu W., Xu Y. et al. // J. Env. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4206. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.016
- 11. Han D.S., Batchelor B., Abdel-Wahab A. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 368. P. 496. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.065
- 12. *Oi X.*, *Wang J.-Y.*, *Kuo J.-C. et al.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 6350. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.054
- 13. *Chen T.-K.*, *Luo J.-Y.*, *Ke C.-T. et al.* // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 1540. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.002
- 14. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
- 15. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012. https://doi.org/10.18434/T4T88K
- 16. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. 2002. T. 71. № 5. C. 403.
- 17. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
- 18. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 c.
- 19. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 59. P. 111. https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O
- 20. Effenberger H., Pertlik F. // Z. Kristallogr, 1986, V. 176. P. 75.
  - https://doi.org/10.1524/zkri.1986.176.1-2.75

# \_ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ \_ ИССЛЕДОВАНИЯ

УЛК 536.36

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ErGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

© 2021 г. Л. Т. Денисова<sup>a, \*, М. С. Молокеев $^{a$ , b</sup>, В. В. Рябов $^{c}$ , Ю. Ф. Каргин $^{d}$ , Л. Г. Чумилина $^{a}$ , В. М. Денисов $^{a}$ 

<sup>a</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия
<sup>b</sup>Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия
<sup>c</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия
<sup>d</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия
\*e-mail: Idenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 21.10.2020 г. После доработки 23.11.2020 г. Принята к публикации 30.11.2020 г.

Титанат эрбия-галлия получен твердофазным методом путем последовательного обжига исходных оксидов в воздушной атмосфере при температурах 1273 и 1573 К. С помощью полнопрофильного анализа рентгенограммы полученного порошкообразного образца определена кристаллическая структура  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ : пр. гр. Pcnb; a=9.77326(15), b=13.5170(2), c=7.33189(11) Å, V=918.58(3) Å<sup>3</sup>,  $\rho=6.10\,\text{г/см}^3$ . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость титаната эрбия-галлия в интервале температур  $320-1000\,\text{K}$ . На основе этих данных рассчитаны основные термодинамические функции  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ .

*Ключевые слова:* титанат эрбия-галлия, твердофазный синтез, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические функции

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040085

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Титанаты редкоземельных элементов R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

(R = P39) длительное время привлекают внимание исследователей [1-7], что обусловлено возможностями их практического применения. Тем не менее многие свойства указанных соединений исследованы недостаточно, особенно это относится к сложным титанатам редкоземельных элементов  $(R'_x R''_{1-x}) Ti_2O_7, (R', R'' = P39) [8, 9] \text{ MRMTi}_2O_7 (R = P39) [8, 9] \text{ MRMTI}_2$ = Sm-Lu, Y; M = Ga, Fe) [10]). Так, например. в последней работе сообщается о получении всех указанных соединений, в то время как кристаллическая структура определена только для одного из них —  $GdGaTi_2O_7$ . Диаграммы состояния систем  $R_2O_3$ - $Ga_2O_3$ ( $Fe_2O_3$ )- $TiO_2$  полностью не построены. Для уточнения фазовых отношений в таких системах методами термодинамического моделирования требуются надежные данные о свойствах образующихся оксидных соединений.

В настоящем сообщении приведены данные о кристаллической структуре титаната  $ErGaTi_2O_7$  и его теплофизических свойствах (теплоемкость и основные термодинамические функции) в интервале температур 320-1000 K.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

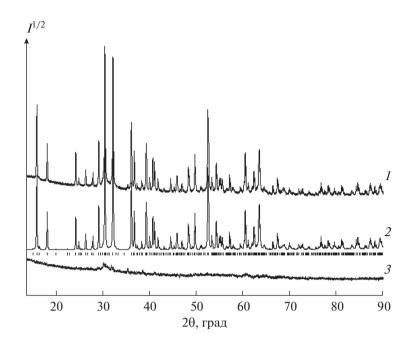
Оксидное соединение  $ErGaTi_2O_7$  получали из  $Er_2O_3$  (х. ч.),  $Ga_2O_3$  и  $TiO_2$  (ос. ч.) с помощью твердофазных реакций. Методика синтеза описана ранее [11]. Для контроля состава образцов использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker; линейный детектор Vantec;  $CuK_\alpha$ -излучение). Условия проведения дифракционного эксперимента аналогичны приведенным в [11].

Для измерения теплоемкости  $ErGaTi_2O_7$  использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 C Jupiter). Особенности проведения экспериментов описаны нами в работах [11—14].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма синтезированного поликристаллического  $ErGaTi_2O_7$  при комнатной температуре представлена на рис. 1.

Все рефлексы экспериментальной рентгенограммы проиндицированы в ромбической ячейке (пр. гр. Pcnb) с параметрами, близкими к значениям для  $GdGaTi_2O_7$  [10] (уточнение проведено



**Рис. 1.** Дифрактограмма  $ErGaTi_2O_7$  при комнатной температуре. Экспериментальный (*I*), расчетный (*2*) и разностный (*3*) профили рентгенограмм после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [15]). При этом ион Gd был заменен на ион Er. Согласно [10], в структуре GdGaTi $_2$ O $_7$  один ион Ga разупорядочен по двум позициям: 4c (Ga) и 8d (Gai) с заселенностями позиций 0.78 и 0.11 соответственно. Мы использовали уточнение структуры по порошку, которое является менее точным, поэтому указанные заселенности были зафиксированы.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $ErGaTi_2O_7$  и  $GdGaTi_2O_7$ 

Параметр	ErGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	GdGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Параметр	(наши данные)	[10]
Пр. гр.	Pcnb	Pcnb
a, Å	9.77321(15)	9.7804(3)
$b, \mathrm{\AA}$	13.5170(2)	13.605(1)
c, Å	7.33189(11)	7.4186(2)
V, Å <sup>3</sup>	968.58(3)	987.16
ρ, г/cм <sup>3</sup>	6.10	5.848
$R_{wp}$ , %	3.97	
$R_p$ , %	3.02	
$R_B$ , %	0.81	
$\chi^2$	1.62	

Примечание.  $a,b,c,\beta$  — параметры ячейки; V — объем ячейки;  $\rho$  — рассчитанная плотность; факторы недостоверности:  $R_{wp}$  — весовой профильный;  $R_p$  — профильный;  $R_B$  — интегральный;  $\chi^2$  — качество подгонки.

Принимали также во внимание, что в исходной модели GdGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> три позиции в независимой части ячейки заселены Ti/Ga. Это разупорядочение не включает в себя разупорядочения по нескольким позициям, как для случая Ga/Gai. Для повышения стабильности при уточнении заселенности позиций Ti/Ga на сумму количества ионов Ti и Ga в ячейке наложено ограничение в виде линейных уравнений. Полученные результаты приведены в табл. 1-3. Линейная зависимость объеэлементарной ячейки для соединений  $RGaTi_2O_7$  (R = Eu, Gd, Dy, Er, Lu) от радиуса редкоземельных ионов (рис. 2) подтверждает, по-видимому, что предполагаемый химический состав близок к теоретическому. Значения объемов элементарных ячеек для этих соединений получены нами, а величины ионных радиусов редкоземельных ионов взяты из работы [16].

Полученные экспериментальные результаты по изучению высокотемпературной теплоемкости титаната эрбия-галлия (рис. 3) показывают, что значения  $C_p$  при изменении температуры от 320 до 1000 К увеличиваются. Для описания зависимости  $C_p = f(T)$  использовано уравнение Майера—Келли [17]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$
. (1)

В нашем случае оно принимает следующий вид (коэффициент корреляции равен 0.9990, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой -0.65%):

Атом	x	у	z	$B_{\rm iso}$ , Å <sup>2</sup>	$O_{cc}$
Er	0.2451(5)	0.13430(14)	0.0025(10)	0.43(12)	1
Ti1	0.2535(14)	0.3861(4)	0.499(3)	1.00(17)	0.856(16)
Ga1	0.2535(14)	0.3861(4)	0.499(3)	1.00(17)	0.144(16)
Ti2	0.5	0.25	0.251(2)	1.0(4)	0.727(56)
Ga2	0.5	0.25	0.251(2)	1.0(4)	0.273(56)
Ti3	0.0047(1)	0.4873(5)	0.2533(15)	1.0(3)	0.781(32)
Ga3	9.0047(10)	0.4873(5)	0.2533(15)	1.0(3)	0.219(32)
Ga	0	0.25	0.3348(15)	2.1(3)	0.78
Gai	0.049(5)	0.290(4)	0.158(7)	2.1(3)	0.11
O1	0.1616(12)	0.3934(12)	0.236(4)	0.5(19)	1
O2	0.399(2)	0.1142(17)	0.257(4)	0.5(19)	1
O3	0.101(2)	0.1540(10)	0.238(5)	0.5(19)	1
O4	0.374(4)	0.282(3)	0.443(4)	0.5(19)	1
O5	0.367(3)	0.282(3)	0.055(4)	0.5(19)	1
O6	0.363(3)	0.494(3)	0.435(4)	0.5(19)	1
O7	0.381(3)	0.489(3)	0.063(4)	0.5(19)	1

**Таблица 2.** Координаты атомов и изотропные тепловые параметры ( $B_{iso}$ ) структуры ErGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

$$C_p = (255.85 \pm 0.43) + (30.9 \pm 0.5) \times 10^{-3} T -$$

$$- (39.11 \pm 0.42) \times 10^5 T^{-2}.$$
(2)

Из-за отсутствия других данных по теплоемкости ErGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> сравнение проведено с Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [18] (рис. 3). Для титаната эрбия и титаната эрбиягаллия наблюдаются разные зависимости  $C_p =$ = f(T). При низких температурах значения  $C_n$  для замещенного титаната ниже, а при высоких - выше, чем для Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Следует отметить, что замешение части эрбия на галлий приводит к изменению кристаллической структуры титаната (пр. гр.  $Fd3m \rightarrow пр. гр. Pcnb$ ). Таким образом, замещение половины атомов эрбия на галлий приводит к образованию соединения ErGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с новыми индивидуальными физико-химическими свойствами. Это приводит к различию как в абсолютных значениях  $C_p$ , так и к различным зависимостям  $C_p = f(T)$ .

Значения  $C_{p,298}$ , найденные по уравнению (2), можно сравнить с величинами, рассчитанными с помощью различных модельных представлений, а именно: аддитивным методом Неймана—Коппа (**HK**) [19, 20], инкрементным методом Кумока (**ИМК**) [21] и методом групповых вкладов (**МГВ**) [22] (для расчета методом Л.И. Ивановой [23] необходимы данные по температуре плавления  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ , которые в литературе отсутствуют) (табл. 4). Установлено, что лучшее согласие с экспериментом дает инкрементный метод Кумока. Необходимые значения теплоемкости простых оксидов ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ) при 298 К для расчетов методом НК взяты из работы [19].

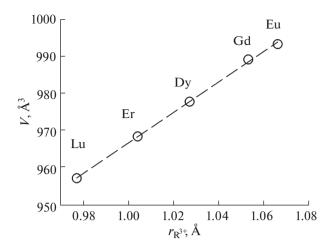
Метод групповых вкладов [22] позволяет прогнозировать температурную зависимость теплоемкости неорганических веществ. В этом методе коэффициенты температурной зависимости

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$$
 (3)

для конкретного соединения находятся путем суммирования ионных вкладов составляющих ионов, образующих это соединение (в [22] приве-

**Таблица 3.** Основные длины связей в структуре  ${\rm Er}\,{\rm GaTi}_2{\rm O}_7$ 

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Er-O2	2.41(3)	Ga-O3	1.78(2)
Er-O2i	2.31(3)	Ga-O5iv	2.12(3)
Er-O3	2.24(3)	Gai-O1	1.87(6)
Er-O3 <sup>i</sup>	2.47(3)	Gai-O3	2.00(6)
Er-O4 <sup>i</sup>	2.35(4)	Gai-O3 <sup>vi</sup>	1.75(6)
Er-O5	2.35(4)	Gai-O4 <sup>i</sup>	1.76(6)
Er-O6 <sup>ii</sup>	2.22(3)	(Ti2/Ga2)-O2	2.08(2)
Er-O7 <sup>iii</sup>	2.42(3)	(Ti2/Ga2)-O4	1.92(4)
(Til/Gal)-Ol	2.13(4)	(Ti2/Ga2)-O5	1.99(3)
(Ti1/Ga1)–O1 <sup>iv</sup>	1.92(4)	(Ti3/Ga3)-O1	1.995(16)
(Ti1/Ga1)-O4	1.88(4)	(Ti3/Ga3)-O2 <sup>v</sup>	1.96(2)
(Ti1/Ga1)–O5iv	1.88(4)	(Ti3/Ga3)-O3vi	2.176(18)
(Til/Gal)-O6	1.87(3)	(Ti3/Ga3)-O6 <sup>vii</sup>	1.97(3)
(Ti1/Ga1)–O7 <sup>iv</sup>	1.97(3)	(Ti3/Ga3)–O7 <sup>vii</sup>	1.84(3)



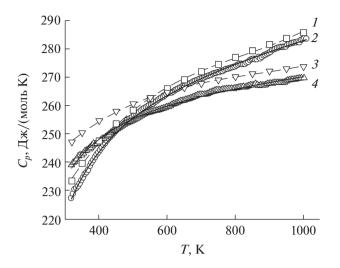
**Рис. 2.** Зависимость объема элементарной ячейки для соединений RGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = Eu, Gd, Dy, Er, Lu) от радиуса редкоземельных ионов.

дены табличные значения). С помощью этого метода нами рассчитаны температурные зависимости теплоемкости титанатов  $ErGaTi_2O_7$  и  $Er_2Ti_2O_7$  (рис. 3). Для  $ErGaTi_2O_7$  рассчитанные значения практически совпадают с экспериментальными величинами во всей области исследованных температур. В то же время для  $Er_2Ti_2O_7$  рассчитанные значения  $C_p$  несколько больше экспериментальных величин (рис. 3), хотя зависимости  $C_p = f(T)$  симбатны.

Анализ метода групповых вкладов, предложенный в [22] для прогнозирования теплоемкости твердых оксидов, проведен авторами работы [24]. Расчет  $C_{p,298}$  для 113 оксидов показал, что средняя ошибка равна 4.3%, а максимальная погрешность -26.3%. Отмечено, что этот метод не в состоянии различать структурные модификации. Кроме того, расчет теплоемкости на примере CaO,  $Al_2O_3$  и  $ThO_2$  в интервале температур 300— 2400 К показал, что при высоких температурах наблюдается снижение  $C_p$ . Последнее было связано с большим отрицательным значением коэффициента d из уравнения (3). Из общего числа (129) анализируемых катионов отрицательный вклад коэффициента d наблюдался в 25 случаях. На основании проведенного анализа авторы работы [24] заключили, что метод групповых вкладов [22] не всегда обеспечивает надежное прогно-

**Таблица 4.** Сравнение экспериментальных значений теплоемкости при 298 K с рассчитанными по модельным представлениям величинами для  $ErGaTi_2O_7$  (Дж/моль K)

$C_{p}(2)$	HK	Δ, %	ИМК	Δ, %	МГВ	$\Delta$ , %
221.0	211.4	-4.3	218.6	-1.1	228.0	+3.2



**Рис. 3.** Экспериментальные (2, 4) и рассчитанные методом групповых вкладов (1, 3) значения молярной теплоемкости  $ErGaTi_2O_7(1, 2)$  и  $Er_2Ti_2O_7(3, 4)$ .

зирование зависимости  $C_p = f(T)$ . Тем не менее, в ряде случаев этот метод может быть использован для расчета температурной зависимости теплоемкости твердых веществ: для сложных оксидных соединений, когда другая дополнительная информация отсутствует (в других методах такого прогнозирования требуются данные, например, о температуре плавления и значении  $C_{p,298}$  (метод Кубашевского) [25-28], одного экспериментального значения теплоемкости и температурного ряда теплоемкости вещества-эталона (метод Эрдоса и Черны) [25] и т.д.); для небольшого интервала температур (до 1000 К). Кроме того, этим методом с использованием таблиц [29] можно рассчитать  $\Delta_{\it f} H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta_{\it f} G_{298}^{\circ}$ . Они равны  $-3274.2~\pm~93.9$  и  $-3089.4 \pm 112.0$  кДж/моль соответственно. Погрешности вычислений определены по правилу сложения погрешностей.

По экспериментальным данным  $C_p = f(T)$  для  $ErGaTi_2O_7$  рассчитаны его основные термодинамические функции (табл. 5).

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Методом полнопрофильного анализа рентгенограммы синтезированного методом твердофазных реакций сложного оксида уточнена кристаллическая структура  ${\rm ErGaTi_2O_7}$ : пр. гр.  ${\it Pcnb}$ ; a=9.77326(15), b=13.5170(2), c=7.33189(11) Å, определены координаты атомов, заселенность позиций и изотропные тепловые параметры атомов в элементарной ячейке. Измерена его теплоемкость при высоких температурах (320–1000 K) и определены термодинамические свойства.

**Таблица 5.** Термодинамические свойства ErGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

<i>T</i> , K	$C_p$ , Дж/(моль K)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(320 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(320 \text{ K}),$ Дж/(моль K)	$-\Delta G/T^*,$ Дж/(моль K)
320	227.5	_	_	_
350	234.7	6.938	20.72	0.897
400	243.8	18.91	52.69	5.404
450	250.4	31.28	81.80	12.30
500	255.7	43.93	108.5	20.60
550	259.9	56.83	133.0	29.72
600	263.5	69.92	155.8	39.29
650	266.7	83.17	177.0	49.08
700	269.5	96.58	196.9	58.94
750	272.1	110.1	215.6	68.76
800	274.5	123.8	233.2	78.50
850	276.7	137.6	249.9	88.10
900	278.8	151.4	265.8	97.53
950	280.9	165.4	280.9	106.8
1000	282.8	179.5	295.4	115.9

<sup>\*</sup> $\Delta G/T = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(320 \text{ K})]/T - [S^{\circ}(T) - S^{\circ}(320 \text{ K})].$ 

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
- 2. *Щербакова А.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 423.
- 3. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
- Zhang W., Zhang L., Zhong H. et al. // Mater. Characteriz. 2010. V. 61. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.005
- Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.allcom.2014.03.153
- 6. *Liu C.G.*, *Chen L.J.*, *Yang D.Y. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 114. P. 233. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.12.024
- Shamblin J., Tracy C.L., Ewing R.C. et al. // Acta Mater. 2016. V. 117. P. 207. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.017
- 8. *Chen C., Gao Z., Yan H. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 523. https://doi.org/10.1111/jacs.13970

- Gao Z., Shi B., Ye H. et al. // Adv. Appl. Ceram. 2014.
   V. 144. № 4. P. 191. https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000221
- Генкина Е.А., Андрианов В.И., Белоконева Е.Л. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 6. С. 1408.
- 11. Denisova L.T., Molokeev M.S., Chumilina L.G. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 12. P. 1242. [Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Чумилина Л.Г. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1311. https://doi.org/10.31857/S0002337X20120052] https://doi.org/10.1134/S0020168520120055
- 12. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. Р. 93. [Денисова Л.Т., Иртиого Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.] https://doi.org/10.1134/S00201168517010046 https://doi.org/10.1134/S0036023617060043
- 13. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Belousova N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 3. P. 598. [Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476.] https://doi.org/10.1134/S004445371903004*X* https://doi.org/10.1134/S003602441903004
- 14. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. Р. 1161. [*Денисова Л.Т., Иртного Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 980. https://doi.org/10.1134/S0044457*X*19090071] https://doi.org/10.1134/S0036023619090079
- 15. Bruker AXS TOPAS 4V: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
- 16. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
- 17. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
- 18. Denisova L.T., Izotov A.D., Kargin Yu.F. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 475. Part 2. P. 139. [Денисова Л.Т.,

- *Изотов А.Д., Каргин Ю.Ф. и др. //* ДАН. 2017. Т. 475. № 4. С. 415.
- https://doi.org/10.7868/S0869565217220121] https://doi.org/10.1134/S0012501617080012
- Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2002. V. 395. P. 27. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6
- Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002
- Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
- 22. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
- 23. *Иванова Л.И.* // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 35. № 9. С. 1809.

- 24. *Leitner J.*, *Sedmidubský D.*, *Chuchvalec P.* // Ceramics-Silikaty. 2002. V. 46. № 1. P. 29.
- 25. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 2018 с.
- 26. Spencer P.J. // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 1.
- 27. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1987. 230 с.
- 28. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
- 29. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbro S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.

### \_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УЛК 544.31:546.6'24

### КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-BiI<sub>3</sub>

© 2021 г. Э. Дж. Ахмедов<sup>а</sup>, З. С. Алиев<sup>b</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>b, c</sup>, С. З. Имамалиева<sup>a</sup>, В. А. Гасымов<sup>a</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, Аz-1143 Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, Аz-1010 Азербайджан

<sup>c</sup>Азербайджано-французский университет, ул. Низами 183, Баку, Аz-1010 Азербайджан

\*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 24.11.2020 г.
Принята к публикации 30.11.2020 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии изучены фазовые равновесия в квазитройной системе  $Bi_2S_3-Bi_2Te_3-BiI_3$ . Построены изотермические сечения при 300, 750, 800 и 850 K, некоторые политермические разрезы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации и области гомогенности фаз, а также типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Показано, что система характеризуется образованием ограниченных областей твердых растворов на основе сульфида и теллурида висмута, а также тройных соединений  $Bi_2Te_2S$ , BiSI и BiTeI.

*Ключевые слова:* халькогениды висмута, халькоиодиды висмута, фазовая диаграмма, твердые растворы, поверхность ликвидуса

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040024

### **ВВЕДЕНИЕ**

Халькогалогениды элементов подгруппы мышьяка находятся в центре внимания исследователей с середины прошлого века как ценные сегнетоэлектрические, термоэлектрические, фотовольтаические, магнитные и оптические материалы [1–8]. В последние годы установлено, что теллурогалогениды висмута и фазы на их основе проявляют также свойства топологического изолятора и демонстрируют 3D спиновое расщепление Рашбы, что открывает возможности их использования при разработке спиновых электронных устройств [9–15].

Разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных соединений и фаз переменного состава связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем [16—19].

В работах [20—24] нами проведены подобные комплексные исследования тройных систем типа  $B^V$ —X—I ( $B^V$  = As, Sb, Bi; X = S, Se, Te), построены их полные фазовые диаграммы, определены термодинамические функции промежуточных фаз. Для получения твердых растворов на основе соединений типа  $B^V$ XI целесообразно изучить фазовые рав-

новесия в квазитройных  $B_2^V X_3 - B_2^V X_3^\prime - B^V I_3$  (X и X' — два разных халькогена) и взаимных  $Sb_2 X_3 + 2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2 X_3 + 2SbI_3$  системах. В [25] нами приведены данные по фазовым равновесиям в системе  $Bi_2 Se_3 - Bi_2 Te_3 - BiI_3$ . В работе [26] представлен политермический разрез BiSI - BiTeI фазовой диаграммы системы  $Bi_2 S_3 - Bi_2 Te_3 - BiI_3$  (рис. 1). Установлено, что этот разрез в целом неквазибинарный в силу инконгруэнтного характера плавления BiSI, но стабильный ниже солидуса и характеризуется образованием ограниченных областей гомогенности на основе исходных соединений.

В настоящей работе представлена полная фазовая диаграмма квазитройной системы  $Bi_2S_3$ —  $Bi_2Te_3$ — $BiI_3$  (A).

Исходные бинарные соединения системы  $\bf A$  являются ценными функциональными материалами, как и вышеуказанные тройные. Соединения  ${\rm Bi}_2{\rm S}_3$  и  ${\rm BiI}_3$ , благодаря уникальным оптическим свойствам, могут быть использованы в оптических транзисторах, широкополосных фотодетекторах и других фотоэлектрических приложениях [27–31], а известный термоэлектрик  ${\rm Bi}_2{\rm Te}_3$  проявляет также свойства топологического изолятора [32–35] и

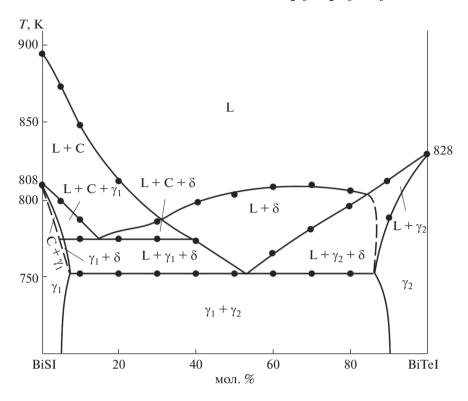


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BiTeI-BiSI [30].

чрезвычайно перспективен для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [36—38].

**Таблица 1.** Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы  $Bi_2Te_3-BiI_3-Bi_2S_3$ 

Соединение	Сингония, пр. гр., параметры, Å	Источник
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Орторомбическая, <i>Pbnm</i> , $a = 11.150, b = 11.300, c = 3.981$	[49]
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Гексагональная, $R3m$ , $a = 4.3849$ , $c = 30.4971$	[48]
$BiI_3$	Тригональная, $R\overline{3}$ , $a = 7.535$ , $c = 20.703$	[47]
BiSI	Орторомбическая, $Pnma$ , $a = 8.529$ , $b = 4.172$ , $c = 10.177$	[46]
$Bi_{19}S_{27}I_3$	Гексагональная, $6_3/m$ , $a = 15.640$ , $c = 4.029(2)$	[50]
BiTeI	Тригональная, $P3m1$ , $a = 4.3392(1)$ , $c = 6.854(1)$	[45]
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	Гексагональная, $R3m$ , $a = 4.326$ , $c = 30.07$	[44, 51]

Соединения  $BiI_3$ ,  $Bi_2Te_3$  и  $Bi_2S_3$  плавятся конгруэнтно при 681, 859 и 1048 К соответственно [39]. Их кристаллографические свойства приведены в работах [40—47] (табл. 1).

Граничные квазибинарные составляющие системы А подробно изучены. Согласно [47, 48], в системе  $Bi_2Te_3-Bi_2S_3$  образуется фаза переменного состава, область гомогенности которой включает минерал тетрадимит Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S. Это соединение плавится конгруэнтно при 898 К и имеет ромбоэдрическую структуру. Фазовая диаграмма системы Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub>-ВіІ<sub>3</sub> характеризуется образованием тройного соединения BiTeI с конгруэнтным плавлением при 828 К [24, 49, 50] и тригональной структурой. По данным [24, 51], существуют также теллуроиодиды висмута состава Bi<sub>2</sub>TeI и  $Bi_4TeI_{1.25}$ . В системе  $Bi_2S_3-BiI_3$  образуются два тройных соединения: BiSI и  $Bi_{19}S_{27}I_3$ , которые плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 808 и 990 К соответственно [22, 52]. Cоединение BiSI кристаллизуется в орторомбической структуре, а  $Bi_{19}S_{27}I_3$  имеет гексагональную решетку. Типы и параметры кристаллических решеток всех указанных тройных соединений приведены в табл. 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Исходные соединения  $Bi_2S_3$ ,  $Bi_2Te_3$ , BiI<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S, BiTeI и BiSI были синтезированы сплавлением высокочистых (не менее 99.999 ат. %) элементарных компонентов в условиях вакуума  $(\sim 10^{-2} \, \Pi a)$  при температурах на 30-50 K выше их температур плавления. Учитывая высокое давление паров элементарного иода и серы, иод- и серосодержащие соединения синтезировали в двухзонной печи. Температура "горячей" зоны была на 30-50 К выше температуры плавления синтезируемого соединения, а температура "холодной" зоны составляла 400 и 650 К (соответственно ниже температуры кипения иода и серы [53, 54]). Учитывая инконгруэнтный характер плавления соединения BiSI, после сплавления для его полной гомогенизации литой сплав отжигали при 750 К в течение 300 ч.

Индивидуальность всех синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА, результаты которых находились в соответствии с литературными данными [22, 24, 39, 47] (табл. 1).

Сплавлением синтезированных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах были получены две серии образцов различного состава (каждый по  $0.5 \, \mathrm{r}$ ). После сплавления образцы подсистемы  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3\mathrm{-BiSI}\mathrm{-BiTeI}\mathrm{-Bi}_2\mathrm{Te}_3$  подвергали термообработке при  $700 \, \mathrm{K}$ , а образцы подсистемы  $\mathrm{BiSI}\mathrm{-BiTeI}\mathrm{-BiI}_3$  — при  $650 \, \mathrm{K}$  в течение  $600 \, \mathrm{y}$ .

**Анализ.** Исследования проводили методами дифференциального термического (ДТА), рентгенфазового ( $P\Phi A$ ) анализа и сканирующей электронной микроскопии (C9M).

Кривые ДТА снимали на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch 404 F1 Pegasus system и на установке многоканального ДТА, собранной на основе электронного регистратора данных ТС-08 Thermocouple Data Logger. Скорость нагрева составляла 7–10 град/мин. При этом образцы находились в откачанных до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах (внутренний диаметр 0.5 см, длина 2.5–3 см), свободные объемы которых не превышали 0.5 см<sup>2</sup>. Поэтому, несмотря на летучесть  $\rm BiI_3$ , изменение состава при снятии термограмм незначительно и им можно пренебречь.

Порошковые рентгенограммы исходных соединений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре Bruker D8 с  $CuK_{\alpha 1}$ -излучением в интервале углов 20 5°—75° и индицировали с помощью программного обеспечения TopasV3.0.

СЭМ-картины снимали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных результатов, а также литературных данных по граничным квазибинарным системам [22, 24, 47, 48] и внутреннему сечению BiSI—BiTeI [26] (рис. 1) позволила получить полную взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе A.

### Твердофазные равновесия при 300 К

Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К (рис. 2) показывает, что в системе четверные соединения не образуются. Система характеризуется образованием ограниченных областей твердых растворов на основе бинарных  $Bi_2S_3$  ( $\beta_1$ -фаза),  $Bi_2Te_3$  ( $\beta_2$ ) и тройных соединений BiSI ( $\gamma_1$ ), BiTeI ( $\gamma_2$ ),  $Bi_2Te_2S$  ( $\delta$ ). Растворимость на основе соединений  $BiI_3$  и  $Bi_{19}S_{27}I_3$  (C) незначительна. Вышеуказанные фазы образуют ряд двухфазных ( $\beta_1$  + C,  $\beta_2$  +  $\gamma_2$ ,  $\delta$  + C,  $\beta_2$  +  $\delta$ ,  $\gamma_1$  +  $\delta$  и  $\gamma_2$  +  $\delta$ ,  $\gamma_1$  +  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$  +  $\gamma_2$  +  $\gamma_3$  +  $\gamma_4$  +  $\gamma_4$  +  $\gamma_5$  +  $\gamma_4$  +  $\gamma_5$  +  $\gamma_5$  +  $\gamma_6$  +

Из рис. 2 видно, что в области концентраций  $Bi_2S_3$ —BiSI—BiTeI— $Bi_2Te_3$  система A обратимо взаимна, т.е. не имеет стабильной диагонали. Определяющая роль в формировании фазовых полей в этой подсистеме принадлежит  $\delta$ -фазе на основе тетрадимита, которая образует конноды со всеми фазами подсистемы.

Все фазовые области на рис. 2 подтверждены методами РФА и СЭМ. В качестве примера на рис. 3 представлены порошковые дифрактограммы ряда сплавов из двух- и трехфазных областей (рис. 2, красные кружки 1—5). Видно, что дифрактограмма образца 1 состоит из совокупности линий отражения  $\gamma_1$  и  $\delta$ , а образца 2 — линий отражения  $\gamma_2$  и  $\delta$ . Остальные три дифрактограммы четко отражают их трехфазность и составы сосуществующих фаз:  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$  (сплав 3),  $C + \gamma_1 + \delta$  (сплав 4),  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$  (сплав 5).

СЭМ-картины (рис. 4) поверхностей образцов 1, 2 и 5 также находятся в полном соответствии с рис. 2: первые две состоят из двухфазных смесей  $\gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_2 + \delta$ , третья — из трехфазной смеси  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ .

### Проекция поверхности ликвидуса

Ликвидус системы **A** (рис. 5) состоит из 7 полей, отвечающих первичной кристаллизации следующих фаз: C,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta$ , BiI $_3$ . Наибольшей протяженностью обладают области 1-3, отражающие первичную кристаллизацию  $\beta_1$ -, C- и  $\delta$ -фаз.

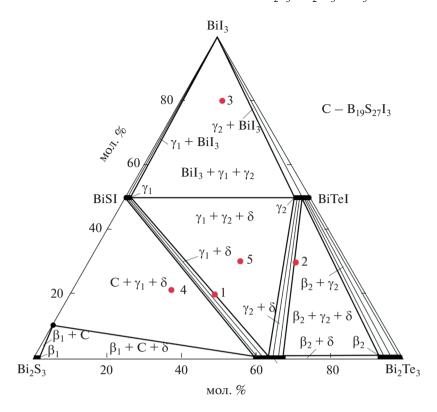


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы А при 300 К.

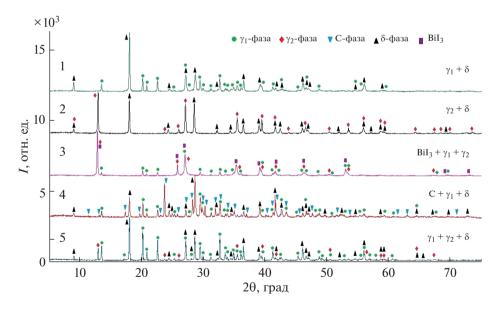


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы сплавов 1—5 на рис. 2.

Поверхность ликвидуса соединения  $BiI_3$  практически вырождена.

Поля первичной кристаллизации фаз разграничены двумя перитектическими ( $P_1U_1$ ,  $P_2U_2$ ) и девятью эвтектическими ( $e_1U_1$ ,  $U_1U_2$ ,  $e_2U_3$ ,  $e_3U_3$ ,

 $U_2U_4$ ,  $U_3U_4$ ,  $U_4E$ ,  $e_4E$ ,  $e_5E$ ) кривыми равновесия. Точки пересечения кривых моновариантных равновесий отвечают нонвариантным переходным ( $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  и  $U_4$ ) и эвтектическому (E) равновесиям (табл. 2, 3).

### Политермические сечения

Для уточнения областей гомогенности, хода кривых моновариантных равновесий и координат нонвариантных точек нами построено несколько политермических разрезов (рис. 6—10), которые обсуждаются ниже, с поверхностью ликвидуса (рис. 5) и диаграммой твердофазных равновесий (рис. 2).

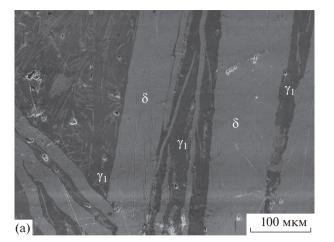
**Разрез Ві**<sub>2</sub>**Те**<sub>2</sub>**S**–**BiTeI** (рис. 6) является неквазибинарным, несмотря на конгруэнтное плавление обоих исходных соединений и наличие коннод, соединяющих твердые растворы ( $\gamma_2$ - и  $\delta$ -фазы) на их основе. Более того, он нестабилен в субсолидусе: линия, соединяющая стехиометрические составы соединений, проходит через трехфазную область  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ .

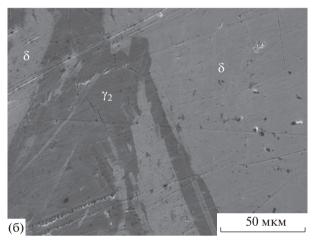
В области >20 мол. %  $\rm Bi_2Te_2S$  из расплава первично кристаллизуется  $\delta$ -фаза, а в области <15 мол. %  $\rm Bi_2Te_2S - \gamma_2$ -фаза. Первичная кристаллизация  $\beta_2$ -фазы на основе  $\rm Bi_2Te_3$  происходит в очень узкой области (~15–20 мол. %  $\rm Bi_2Te_2S$ ). Эвтектические кривые, исходящие из точек  $e_2$  и  $e_3$ , пересекаются в точке  $U_3$ , и в системе устанавливается нонвариантное переходное равновесие  $\rm L + + \beta_2 \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$ .

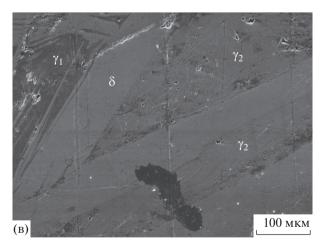
Ниже ликвидуса кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектическим реакциям  $e_2U_3$  (20—95 мол. %  $\mathrm{Bi_2Te_2S}$ ) и  $e_3U_3$  (5—15 мол. %  $\mathrm{Bi_2Te_2S}$ ). Горизонталь при 807 К отвечает нонвариантному переходному равновесию  $U_1$  (табл. 2, рис. 5). В области 10—80 мол. %  $\mathrm{Bi_2Te_2S}$  кристаллизация завершается этой реакцией и в субсолидусе образуется трехфазная область  $\beta_2+\gamma_2+\delta$ . В области 80—97 мол. %  $\mathrm{Bi_2Te_2S}$  кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектической реакции ( $U_2U_4$ ) и завершается образованием двухфазной области  $\gamma_2+\delta$ .

**Разрез BiSI—Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>** (рис. 7) проходит через поля первичной кристаллизации соединения  $Bi_{19}S_{27}I_3$ , а также δ- и β<sub>2</sub>-фаз. Точки пересечения кривых ликвидуса (25 и 85 мол. %  $Bi_2$ Te<sub>3</sub>) соответствуют моновариантным эвтектическим равновесиям (рис. 5, кривые  $U_1U_2$  и  $e_2U_3$ ), которые охватывают области концентраций 8—33 и 55—86 мол. %  $Bi_2$ Te<sub>3</sub> соответственно. В интервале составов 0—8 мол. %  $Bi_2$ Te<sub>3</sub> протекает моновариантная перитектическая реакция (рис. 5), а в интервалах составов 33—45, 45—55 и 85—97 мол. %  $Bi_2$ Te<sub>3</sub> — эвтектические реакции (кривые  $U_2U_4$ ,  $U_3U_4$  и  $e_3U_3$ ).

Горизонтальные линии при 807, 775 и 753 К относятся к нонвариантным переходным реакциям  $U_3$ ,  $U_2$  и  $U_4$  соответственно. После этих реакций в системе образуются трехфазные поля  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ ,  $L + \gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ . При завершении кристаллизации по различным моновариантным реакци-



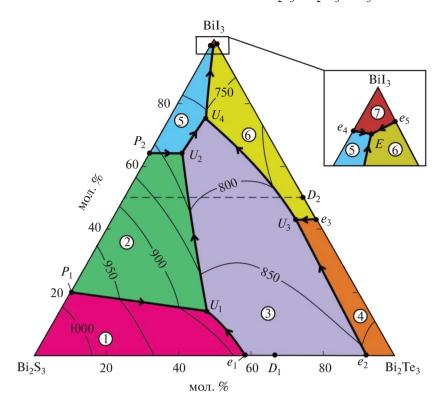




**Рис. 4.** СЭМ-картины сплавов 1 (а), 2 (б) и 5 (в) на рис. 2.

ям формируются двухфазные области  $\gamma_1 + \delta, \gamma_2 + \delta$  и  $\beta_2 + \gamma_2$  (рис. 7).

**Разрез Ві<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–ВіТеІ** (рис. 8) в субсолидусе проходит через трехфазные поля  $\beta_1 + C + \delta$ ,  $\gamma_1 + C + \delta$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ , пересекает области первичной кристаллизации четырех фаз ( $\beta_1$ , C,  $\delta$  и  $\gamma_2$ ) и отражает



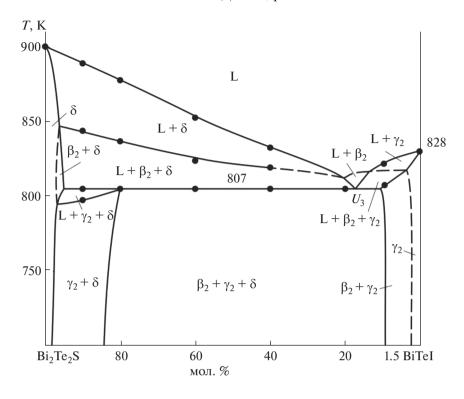
**Рис. 5.** Проекция поверхности ликвидуса системы **A.** Поля первичной кристаллизации:  $1 - \beta_1$ ; 2 - C;  $3 - \delta$ ;  $4 - \beta_2$ ;  $5 - \gamma_1$ ;  $6 - \gamma_2$ ;  $7 - \text{BiI}_3$ . Пунктирная прямая — разрез BiTeI—BiSI.

**Таблица 2.** Нонвариантные равновесия в системе  $Bi_{2}S_{3}$ — $Bi_{2}Te_{3}$ — $Bi_{3}$ 

Точка	Равновесие	Состан	<i>T</i> , K		
на рис. 5	Тавновесие	$BiI_3$	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1, K	
$\overline{D_1}$	$L \leftrightarrow Bi_2Te_2S$	_	66.67	898	
$D_2$	$L \leftrightarrow BiTeI$	50	50	828	
$P_1$	$L + \beta_1 \leftrightarrow C$	20	_	990	
$P_2$	$L + C \leftrightarrow \gamma_1$	63	_	808	
$U_1$	$L + \beta_1 \leftrightarrow \delta + c$	13		880	
$U_2$	$L + C \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	64		775	
$U_3$	$L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$	43		807	
$U_4$	$L + \delta \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	74		753	
$e_1$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	_	59	895	
$e_2$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \delta$	_	91	853	
$e_3$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	43	57	823	
$e_4$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + BiI_3$	97	_	670	
$e_5$	$L \leftrightarrow \gamma_2 + BiI_3$	~99	~1	680	
E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2 + BiI_3$	~99	1	668	

три переходные реакции ( $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_4$ ). Ниже кривой ликвидуса в интервалах составов 66—97, 34—77, 25—42 и 8—25 мол. %  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$  протекают моновариантные реакции  $P_1U_1$ ,  $U_1U_2$ ,  $U_2U_1$  и  $U_3U_4$ . По завершении кристаллизации в указанных интервалах образуются двухфазные ( $\beta_1$  + C, C +  $\delta$ ,  $\gamma_1$  +  $\delta$  и  $\gamma_2$  +  $\delta$ ), а по завершении переходных реакций  $U_1$ ,  $U_2$  и  $U_4$  — трехфазные поля ( $\beta_1$  + C +  $\delta$ ,  $\gamma_1$  +  $\delta$  + C и  $\gamma_1$  +  $\gamma_2$  +  $\delta$ ).

**Разрез Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S**-**BiI<sub>3</sub>** (рис. 9). Кривая ликвидуса состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации  $\delta$ - и  $\gamma_2$ -фаз. В очень узком интервале составов из жидкости первично кристаллизуется соединение ВіІ<sub>3</sub>. Ниже ликвидуса в интервалах составов 8-68 и 68-97 мол. % ВіІ<sub>3</sub> кристалпродолжается моновариантно эвтектическим кривым  $e_2U_3$  и  $U_3U_4$ . В результате на T—x-диаграмме образуются области  $L + \gamma_2 + \delta$  и  $L + \gamma_1 + \gamma_2$  соответственно. В области составов 8— 68 мол. % ВіІ<sub>3</sub> при 807 К протекает нонвариантная переходная реакция. В интервале 8–50 мол. % ВіІз эта реакция заканчивается избытком у2-фазы и образованием трехфазной области  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ , а в интервале 50-65 мол. %  $BiI_3$  — избытком жидкой фазы и образованием поля  $L + \gamma_1 + \gamma_2$ . В области >50 мол. % ВіІ<sub>з</sub> кристаллизация завершается по эвтектической реакции Е (668 К) и формируется трехфазное поле  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$ .



**Рис. 6.** Политермический разрез Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S-BiTeI фазовой диаграммы системы **A.** 

**Разрез "Bi<sub>2</sub>TeS<sub>2</sub>"—BiI<sub>3</sub>** (рис. 10) пересекает четыре из пяти трехфазных полей системы (рис. 2) и отражает четырехфазные равновесия  $U_1$ ,  $U_3$ ,  $U_4$  и E. Данный разрез проходит вблизи кривых моновариантных равновесий  $U_1U_2$ ,  $U_2U_4$ ,  $U_4E$  и пересекает прилегающие окрестности поверхностей ликвидуса C-,  $\delta$ - и  $\gamma_1$ -фаз. Поэтому слабые термические эффекты, отвечающие их первичной кристаллизации, перекрываются более интенсивными пиками моновариантных реакций. В этих областях кривые ликвидуса указаны пунктирными линиями (рис. 10).

Сопоставление рис. 5 и 10 показывает, что по этому разрезу протекает ряд моновариантных реакций (кривые  $e_1U_1$ ,  $P_1U_1$ ,  $U_1U_2$ ,  $U_2U_4$ ,  $U_4E$  и  $e_4E$ ). Процессы кристаллизации в различных областях составов заканчиваются нонвариантными реакциями  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_4$  и E, что приводит к образованию в системе трехфазных областей  $\beta_1 + \delta + C$ ,  $\gamma_1 + \delta + C$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$  и  $\gamma_1 + \gamma_2 + BiI_3$ .

### Изотермические разрезы

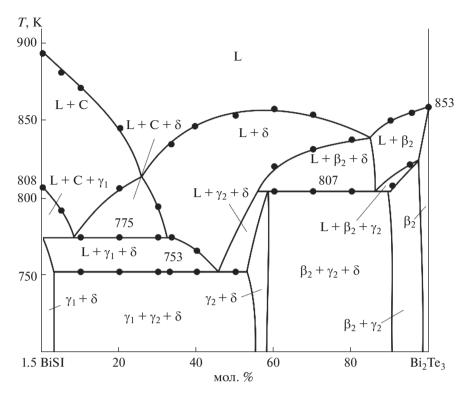
**Изотермический разрез при 850 К** (рис. 11a) отражает наличие широкой жидкой области (L), а также двух- (L + C, L +  $\delta$  и L +  $\beta_2$ ) и трехфазных (C +  $\beta_1$ , L + C +  $\delta$ , L + C +  $\delta$  и L +  $\beta_2$  +  $\delta$ ) полей.

**Изотермический разрез при 800 К** представлен на рис. 116, из которого видно, что по сравнению

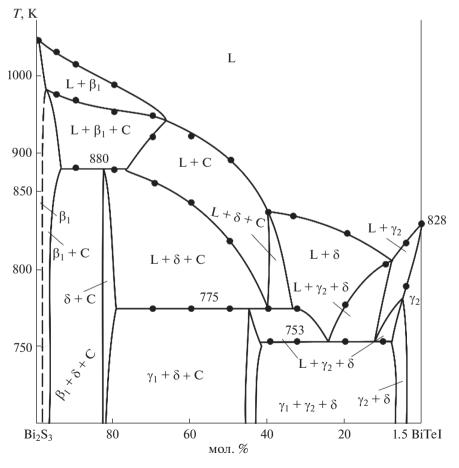
с рис. 11а площадь жидкости в системе значительно уменьшилась, в то время как площади двух- (L+C и  $L+\delta)$  и трехфазных областей  $(L+C+\delta)$  увеличились. Кроме того, исчезли гетерогенные области  $L+\beta_2$  и  $L+\beta_2+\delta$  и сформировались новые двух-  $(L+\gamma_1,L+\gamma_2,\gamma_2+\delta,\gamma_2+\beta_2)$  и трехфазные  $(L+C+\gamma_1,L+\gamma_2+\delta$  и  $\beta_2+\gamma_2+\delta)$  поля.

**Таблица 3.** Моновариантные равновесия в системе  $Bi_2S_3 - Bi_2Te_3 - BiI_3$ 

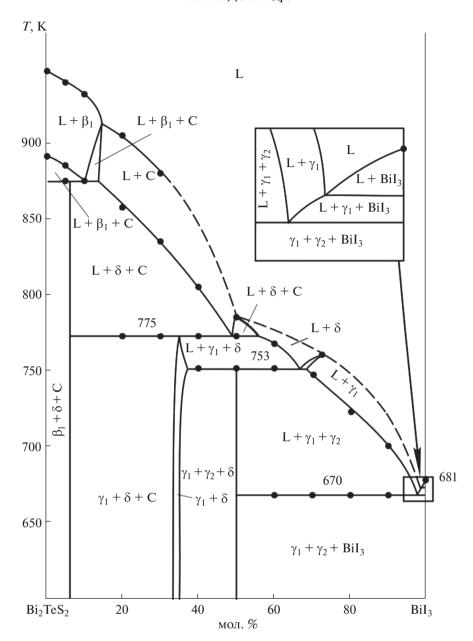
Кривая на рис. 5	Равновесие	<i>T</i> , K
$e_1U_1$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	895-880
$P_1U_1$	$L + \beta_1 \leftrightarrow C$	990-880
$U_1U_2$	$L \leftrightarrow C + \delta$	880-775
$P_2U_2$	$L + C \leftrightarrow \gamma_1$	808-775
$U_2U_4$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	775–753
$e_2U_3$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \delta$	853-807
$e_3U_3$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	823-807
$U_3U_4$	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$	807-753
$U_4E$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	753–668
$e_4E$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + BiI_3$	670–668
$e_5E$	$L \leftrightarrow \gamma_2 + BiI_3$	680-668



**Рис. 7.** Политермический разрез  $BiSI-Bi_2Te_3$  фазовой диаграммы системы **A.** 



**Рис. 8.** Политермический разрез  $Bi_2S_3$ —BiTeI фазовой диаграммы системы **A.** 

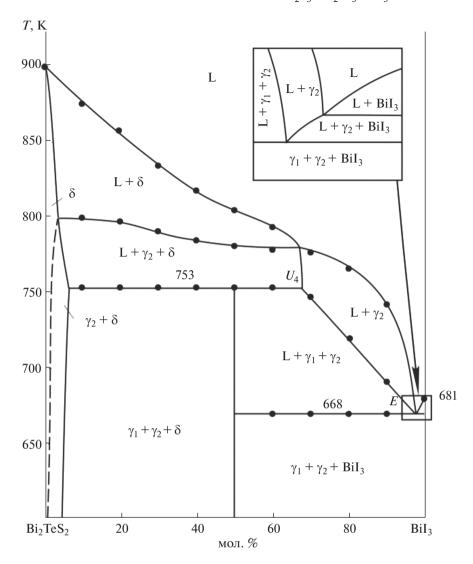


**Рис. 9.** Политермический разрез  $Bi_2Te_2S-BiI_3$  фазовой диаграммы системы **A.** 

Изотермический разрез при 750 К (рис. 11в) имеет ряд характерных особенностей, а именно: дальнейшее уменьшение площади жидкой фазы и сдвиг ее к вершине  $\mathrm{BiI}_3$  концентрационного треугольника, а также образование ряда новых гетерогенных полей по сравнению с изотермическим разрезом при 800 К. Видно, что при 750 К в подсистеме  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$ — $\mathrm{BiSI-BiTeI-Bi}_2\mathrm{Te}_3$  нет фазовых областей с участием жидкой фазы, и картина фазовых равновесий почти такая же, как на диаграмме твердофазных равновесий при комнатной температуре (рис. 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплекса экспериментальных данных получена полная взаимосогласованная картина фазовых равновесий в системе  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$ — $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Te}_3$ — $\mathrm{BiI}_3$ . Показано, что она является квазитройной плоскостью четверной системы  $\mathrm{Bi}$ — $\mathrm{Te}$ — $\mathrm{S}$ — $\mathrm{I}$ . Построены некоторые поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации и области гомогенности фаз, а также типы и координаты нон-



**Рис. 10.** Политермический разрез "Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S"-BiI<sub>3</sub> фазовой диаграммы системы **A.** 

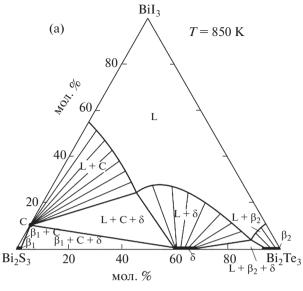
и моновариантных равновесий системы. В системе выявлены ограниченные области твердых растворов на основе сесквисульфида и сесквителлурида висмута, а также тройных соединений  $Bi_2Te_2S$ , BiSI и BiTeI. Установлено, что определяющая роль в формировании фазовых полей на диаграмме твердофазных равновесий принадлежит  $\delta$ -фазе на основе  $Bi_2Te_2S$ , которая находится в коннодной связи со всеми фазами системы, за исключением  $BiI_3$ . Полученные фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные топологические изоляторы, полупроводники Рашбы, термоэлектрические и оптические материалы.

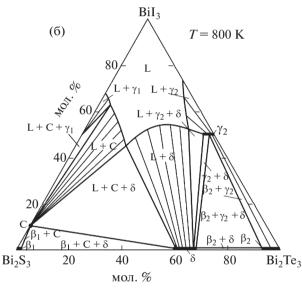
### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

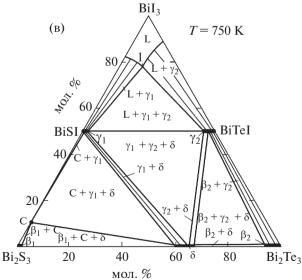
Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории "Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений", созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — грант EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.







**Рис. 11.** Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы **A** при 850 (а), 800 (б) и 750 K (в).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Герзанич Е.И.*, *Фридкин В.М*. Сегнетоэлектрики типа  $A^VB^{VI}C^{VII}$ . М.: Наука, 1982. 227 с.
- Koc H., Palaz S., Mamedov A.M. et al. // Ferroelectrics. 2017. V. 511. P. 22. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1332967
- 3. *Mistewicz K.* // J. Nanomaterials. 2018. P. 2651056. https://doi.org/10.1155/2018/2651056
- 4. *Mistewicz K.* // Nanomaterials. 2019. V. 4. № 9. P. 580. https://doi.org/10.3390/nano9040580
- Hahn N.T., Rettie A.J.E., Beal S.K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 24878. https://doi.org/10.1021/jp3088397
- 6. *Peng B., Xu K., Zhang H. et al.* // Adv. Theory Simul. 2018. V. 1. № 1. P. 1700005. https://doi.org/10.1002/adts.201700005
- 7. *Khan W., Hussain S., Minar J. et al.* // J. Electron. Mater. 2017. V. 47. № 2. P. 1131. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5884-z
- 8. *Ganose A.M., Butler K.T., Walsh A. et al.* // J. Mater. Chem. 2016. V. 4. № 6. P. 2060. https://doi.org/10.1039/C5TA09612J
- 9. *Ishizaka K., Bahramy M.S., Murakawa H. et al.* // Nat. Mater. 2011. V. 10. № 7. P. 521. https://doi.org/10.1038/nmat3051
- 10. Landolt G., Eremeev S.V., Koroteev Y.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 11. P. 116403. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116403
- 11. *Eremeev S.V., Nechaev I.A., Chulkov E.V.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. № 15. P. 155309. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155309
- 12. *Li X.*, *Sheng Y.*, *Wu L. et al.* // Npj. Comput Mater. 2020. V. 6. № 1. P. 107. https://doi.org/10.1038/s41524-020-00378-4
- 13. Wu L., Yang J., Zhang T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. № 8. P. 085801. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/085801
- Maa H., Bentmann H., Seibel C. et al. // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 11621. https://doi.org/10.1038/ncomms11621
- 15. *Gennep D.V., Maiti S., Graf D. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. № 34. P. 342202. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/34/342202
- Villars P., Prince A. Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. Materials Park, OH: ASM International, 1995
- 17. *Babanly M.B.*, *Chulkov E.V.*, *Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023617130034
- 18. *Babanly M.B.*, *Mashadiyeva L.F.*, *Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035
- 19. *Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrazhnov A.Y.* // InTech. Materials Science Advanced Topics. 2013. 103 p.
- 20. *Aliev Z.S.*, *Musayeva S.S.*, *Babanlı M.B.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. V. 38. № 6. P. 887. https://doi.org/10.1007/s11669-017-0601-4
- 21. *Aliev Z.S., Imamaliyeva S.Z., Babanlı M.B. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1115. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4

- 22. *Aliev Z.S., Musayeva S.S., Jafarli F.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 522. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015
- 23. *Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // Thermochim. Acta. 2019. V. 679. P. 178319. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319
- 24. *Babanly M.B.*, *Tedenac J.C.*, *Aliev Z.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 481. № 1–2. P. 349. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.139
- Aliev Z.S., Ahmadov E.C., Babanly D.M. et al. // Calphad. 2019. V. 66. P. 101650. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101650
- 26. Ahmadov E.J. // Az. Chem. J. 2020. № 1. P. 36. https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-1-36-40
- Riahi M., Tomas C.M., Agouram S. et al. // Thin. Solid. Films. 2017. V. 626. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.022
- Guo J., Lou Q., Qiu Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020.
   V. 520. P. 146341.
   https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146341
- 29. *Hamdeh U.H.*, *Nelson R.D.*, *Ryan B.J. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 6567. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02347
- Lehner A.J., Wang H., Fabini D.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 131109. https://doi.org/10.1063/1.4932129
- Coutinho N.F., Cucatti S., Merlo R.B. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 11785. https://doi.org/10.1038/s41598-019-48194-1
- 32. *Qiao J.*, *Chuang M.-Y.*, *Lan J.-C. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 7027. https://doi.org/10.1039/C9TC01885A
- 33. *Wang M., Fu Q., Yan L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 51. P. 47868. https://doi.org/10.1021/acsami.9b15320
- 34. *Wang Z.H., Gao X.P.A., Zhang Z.D.* // Chin. Phys. B. 2018. V. 27. № 10. P. 107901. https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/10/107901
- Sultana R., Neha P., Goyal R. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 428. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.011
- Le P.H., Liu P.T., Luo C.W. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 972. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.109

- Viti L., Aliev Z.S., Babanly M.B. et al. // Nano. Lett. 2016. V. 16. P. 80. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02901
- Pesin D., MacDonald A.H. // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 409. https://doi.org/10.1038/nmat3305
- Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990. XXII. V. 3. 3589 p.
- 40. Voroshilov Yu.V., Evstigneeva T.L., Nekrasov I.Ya. Crystal Chemical Tables for Ternary Chalcogenides. M.: Nauka, 1989.
- Shevelkov A.V., Dikarev E.V., Shpanchenko R.V. et al. // J. Solid State Chem. 1995. V. 114. P. 379. https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1058
- 42. *Haase-Wessel W.* // Naturwissenschaften. 1973. V. 60. № 10. P. 474.
- Ruck M. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1995. V. 210. P. 650.
- 44. *Adam A.* // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. P. 1986. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.02.027
- 45. *Lukaszewicz K.J.*, *Damm A.S.*, *Pietraszko A. et al.* // Polish J. Chem. 1999. V. 73. № 3. P. 541.
- 46. *Miehe G., Kupcik V. //* Naturwissenschaften. 1971. V. 58. № 4. P. 219.
- 47. Yusa K., Sugaki A., Kitakaze A. // J. Japan. Assoc. Min. 1979. V. 74. P. 162.
- 48. *Бегларян М.Л., Абрикосов Н.Х.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 1. С. 1529.
- 49. Valitova N.R., Aleshin V.A., Popovkin B.A., Novoselova A.V. // Inorg. Mater. 1976. V. 12. № 2. P. 225.
- 50. *Oppermann H., Petasch U.* // Z. Naturforsch. 2003. V. 58. № 8. P. 725.
- 51. Savilov S.V., Khrustalev V.N., Kuznetsov A.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 1. P. 87. https://doi.org/10.1007/s11172-005-0221-8
- 52. Ryazantsev T.A., Varekha L.M., Popovkin B.A., Novoselova A.V. // Inorg. Mater. 1970. V. 6. P. 1175.
- 53. *Leenson I.A.* // J. Chem. Edu. 2005. V. 82. № 2. P. 241. https://doi.org/10.1021/ed082p241
- 54. Emsley J. The Elements. Clarendon, 1998.

### \_\_\_\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ \_ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.12.012

# БИФУРКАЦИИ *T*—*x*-ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ С УПОРЯДОЧЕННЫМИ ФАЗАМИ

© 2021 г. П. П. Федоров\*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия
\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru
Поступила в редакцию 26.10.2020 г.
После доработки 18.11.2020 г.
Принята к публикации 20.11.2020 г.

С использованием методологии последовательных трансформаций фазовых диаграмм, сопровождающихся изменением их топологической структуры (бифуркациями), рассмотрены возможные варианты T—x- и p—t—x-фазовых диаграмм бинарных систем, содержащих твердые растворы, претерпевающие процессы упорядочения при повышении устойчивости упорядоченных фаз. Рассмотрено соответствие построенных схем реальным рядам фазовых диаграмм, таким как системы  $MF_2$ — $RF_3$  (M =  $RF_3$ ,  $RF_$ 

*Ключевые слова*: топологические трансформации фазовых диаграмм, твердые растворы, третий закон термодинамики, фториды редкоземельных элементов

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040103

### **ВВЕДЕНИЕ**

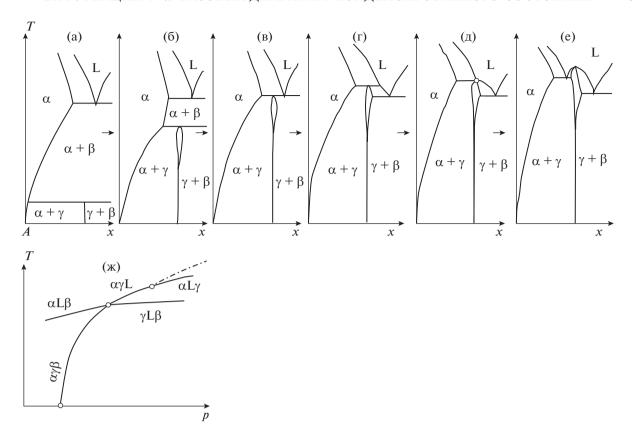
В данной статье в продолжение работ [1–8] используется методология последовательных трансформаций фазовых диаграмм, сопровождающихся изменением их топологической структуры — бифуркациями. Такие трансформации могут происходить при изменении действующих на систему обобщенных сил (в первую очередь давления), при математическом моделировании, а также при рассмотрении ряда фазовых диаграмм с одним постоянным компонентом, в то время как вторым компонентом являются аналоги по Периодической системе, в первую очередь соединения редкоземельных элементов.

В соответствии с третьим законом термодинамики (энтропия системы, находящейся в равновесии, стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю [9]), все фазы переменного состава (твердые растворы, нестехиометрические фазы) должны или распасться (на компоненты или другие фазы постоянного состава), или перейти в строго упорядоченное состояние [10—12]. Упорядочение твердых растворов с образованием новых фаз происходит в системах различного химического состава [13]: металлов [14, 15], оксидов [16—22], в том числе силикатов [23—26] и боратов [13], а также фторидов [27—34], карбидов, нитридов [35] и т.д. Упорядочение может происходить по механизмам первого или второго рода, а также через тем-

пературную область существования несоразмерных фаз [10]. В упорядоченных фазах в пределе различные атомы занимают строго определенные кристаллографические позиции с коэффициентами заполнения, равными единице [14]. Как правило, упорядочение носит последовательный характер, начинаясь с частичной дифференциации атомов по кристаллографическим позициям. Кристаллографическая группа симметрии упорядоченной фазы является подгруппой симметрии разупорядоченной фазы [36-38]. Упорядочение и изменение симметрии также могут быть связаны с изменением колебательных мод и заключаются в фиксации определенных кристаллографических ориентаций асимметричных фрагментов (тетраэдрических, треугольных группировок и т.д.).

Процессы распада и упорядочения твердых растворов, происходящие при низких температурах, часто сопровождаются образованием метастабильных фаз и затруднены для экспериментального изучения из-за медленной кинетики [10]. В справочниках по диаграммам состояния металлических систем эти области (начиная с некоторой критической температуры) изображены, как правило, в неравновесном состоянии, так как не экстраполируется стягивание однофазных полей в точки при  $T \rightarrow 0$  K.

При изменении обобщенных сил, действующих на систему, или при замене атомов (ионов)



**Рис. 1.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих образованию и повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (а—e) в случае, когда состав упорядоченной фазы лежит вне концентрационной области устойчивости неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , и соответствующая p—T-проекция (ж). Пунктир — метастабильные равновесия, штрих-пунктир — равенство составов сосуществующих фаз, кружки — точки бифуркации.

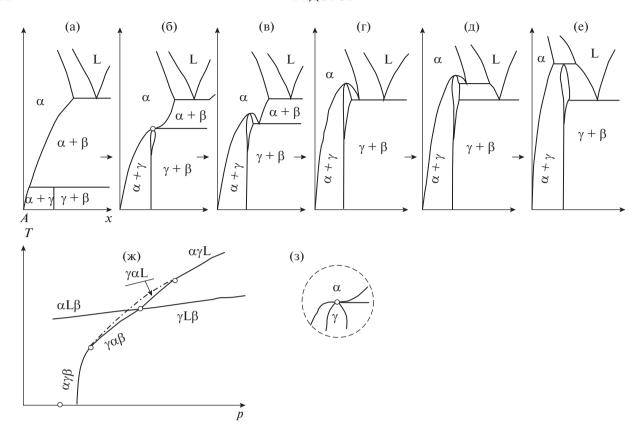
на их аналоги по Периодической системе может происходить повышение устойчивости упорядоченных фаз, в том числе выход их на равновесие с расплавом. Этот случай имеет принципиальное значение, поскольку позволяет получать (выращивать) монокристаллы упорядоченных фаз из рассматриваемой системы без добавления постороннего растворителя. При инконгруэнтном плавлении рост кристаллов проводится из нестехиометрического расплава с использованием техники выращивания из раствора в расплаве. При дальнейшем повышении устойчивости упорядоченных фаз может происходить их переход к конгруэнтному плавлению, что позволяет выбирать из всех известных методов выращивания кристаллов (методы Бриджмена, Чохральского и др.). Возможность выращивания монокристаллов важна как для проведения структурных исследований, так и для создания нового материала.

Обычно один неупорядоченный твердый раствор порождает несколько упорядоченных фаз (в случае несоразмерных фаз — бесконечно много). Для простоты рассмотрим образование только одной упорядоченной фазы. Будем рассматривать только фазовые переходы первого рода, хотя в

процессах упорядочения фазовые переходы часто идут как переходы второго рода или близкие к ним.

Рассмотрим сначала процессы возникновения упорядоченной  $\gamma$ -фазы при низких температурах. Возможные сценарии представлены на рис. 1—4. На всех рисунках L — расплав,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — твердые фазы ( $\alpha$  — неупорядоченный твердый раствор), пунктир — метастабильные равновесия, штрихпунктир — двухфазные равновесия при равенстве составов сосуществующих фаз. Упорядоченная  $\gamma$ -фаза всегда имеет узкую область гомогенности, быстро сходящую на нет при понижении температуры.

Возникновение упорядоченной фазы происходит при некотором критическом значении ионного радиуса переменного катиона, совместимом с соответствующим координационным полиэдром в структуре упорядоченной фазы, или при некотором критическом давлении, при котором соотношение размеров катиона и аниона достигает соответствующего значения. Возникновение фазы (или ее исчезновение, если рассматривать обратное направление изменения управляющего параметра) может происходить как бифуркация снижения температуры трехфазного равновесия



**Рис. 2.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих образованию и повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (а—e) в случае, когда состав упорядоченной фазы лежит в пределах концентрационной области устойчивости неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , и соответствующая p—T-проекция (ж). Обозначения те же, что и на рис. 1.

до абсолютного нуля (рис. 1, 2) [4]. При этом зависимость соответствующей температуры T(p) на T-p-проекции монотонна (рис. 1ж, 2ж) и имеет вертикальную касательную при  $T \to 0$ . Это следует из обобщенного уравнения Клаузиуса—Клапейрона для равновесия (k+1)-фаз в k-компонентной системе:

$$dT/dp = \Delta V/\Delta S \tag{1}$$

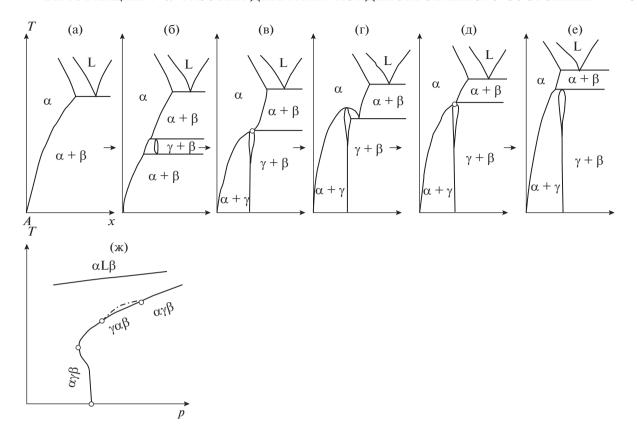
с учетом того, что  $\Delta S \to 0$  при  $T \to 0$ . Условие вертикальной касательной справедливо и для зависимостей T(r), если термодинамические функции сосуществующих фаз являются гладкими функциями r [39].

Возрастание устойчивости упорядоченной фазы проявляется в повышении верхней температуры ее существования. Возможны варианты этого процесса. В первом из них она достигает области существования жидкого состояния (рис. 1), переходя через бифуркацию равновесия четырех фаз  $A_1II$  (три твердые фазы и расплав, рис. 1в) к инконгруэнтному, а затем (через бифуркацию, рис. 1д) к конгруэнтному плавлению. Всего на рис. 1 имеют место три бифуркации, отвечающие видам  $B_3$ ,  $A_1II$ ,  $B_1II$  по классификации [5, 6]. Во втором вари-

анте (рис. 2) упорядоченная фаза "втыкается" и "врастает" в область неупорядоченного твердого раствора. Для корректного описания точки контакта (рис. 26) необходимо учитывать, что, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса, для каждой из сосуществующих фаз в бинарных системах [40] в случае постоянства давления справедливо уравнение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{p} = \frac{\Delta x \left(\frac{\partial^{2} G}{\partial x^{2}}\right)_{p,T}}{\Delta x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{p,T} - \Delta S}.$$
 (2)

Левая часть уравнения (2) отвечает тангенсу наклона граничных кривых,  $\Delta x$  и  $\Delta S$  равны разностям концентраций и энтропий сосуществующих фаз, производные изобарно-изотермического потенциала G и энтропии S взяты по концентрации x в одной и той же фазе. Из этого уравнения следует, что равенство составов сосуществующих фаз  $\Delta x = 0$  влечет за собой существование горизонтальной касательной к кривым равновесия двух фаз ( $\partial T/\partial x = 0$ ).



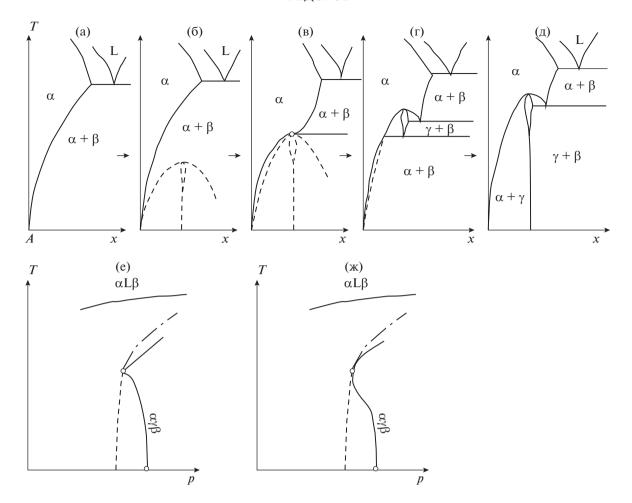
**Рис. 3.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих образованию и повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (a—e) в случае, когда образование происходит в двухфазной области  $\alpha$  +  $\beta$  при температуре  $T \neq 0$  K, и соответствующая p—T-проекция (ж). Обозначения те же, что и на рис. 1.

Схема трансформаций, изображенная на рис. 2, включает четыре бифуркации (рис. 2ж), отвечающие видам  $\mathbf{E}_3$ ,  $\mathbf{E}_1$ II,  $\mathbf{A}_1$ II,  $\mathbf{E}_1$ II по классификации [5, 6].

Возможно также возникновение фазы в двухфазной области при некоторой  $T \neq 0$  (рис. 3).  $\gamma$ -Фаза первоначально ограничена двумя трехфазными равновесиями одинакового типа, лежащими на одной кривой на T-p-проекции (рис. 3ж). Нижняя граница устойчивости упорядоченной фазы быстро достигает абсолютного нуля (бифуркация  $B_3$ ). Возрастание верхней температуры устойчивости может идти по сценарию рис. 16-1e или по сценарию рис. 26-2e. Процесс, представленный на рис. 26-2e. Процесс, представленный на рис. 26-2e. 26-2e. Процесс, представленный на рис. 26-2e. 
Еще один вариант возникновения упорядоченной фазы — это ее образование на краю неупорядоченного твердого раствора (рис. 4). Поскольку граница области гомогенности твердого раствора  $\alpha$  определяется, помимо его собственной устойчивости, наличием сосуществующей  $\beta$ -фазы, необходимо учитывать предварительное зарождение упорядоченной фазы в пределах метастабильного твердого раствора (при T=0 или на

границе спинодальной устойчивости) с последующим выходом равновесий в стабильную область. Соответствующая критическая точка (рис. 4в) отвечает бифуркации нового вида, не рассмотренного в [6]. Ей можно присвоить наименование Б<sub>1</sub>IX. Поскольку в момент касания имеет место равенство составов α- и γ-фаз, кривая растворимости α-фазы имеет горизонтальную касательную, следовательно, предварительно на ней должен был появиться перегиб. Эта бифуркация порождает два трехфазных равновесия одного типа (αβγ), являющихся двумя ветвями одной кривой на p-T-проекции (рис. 4e, 4ж). Для решения вопроса о том, имеется ли на этой кривой точка возврата (рис. 4e) или она является гладкой в окрестности точки бифуркации (рис. 4ж), необходимо рассматривать конкретные модели упорядочения.

Еще один вариант возникновения упорядоченной фазы — ее образование внутри области гомогенности неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$  (рис. 5). При этом возникает замкнутая область существования  $\gamma$ -фазы с точками максимума и минимума равновесий  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ . Такая бифуркация также ранее не рассматривалась, ей можно присвоить наименование  $B_2$ . При расширении поля устойчивости  $\gamma$ -фазы происходит низкотемпера-



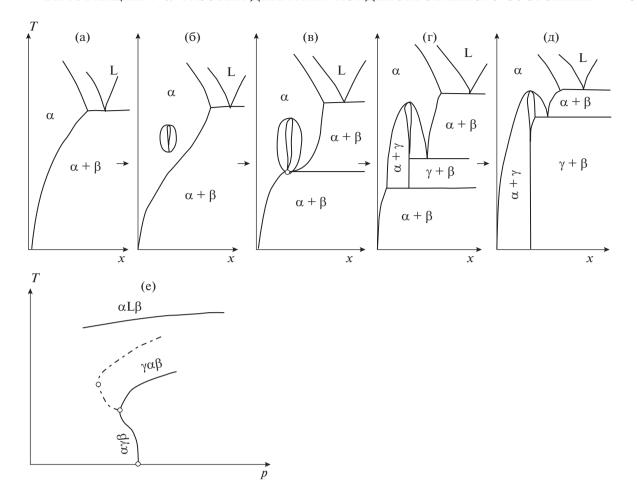
**Рис. 4.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих образованию и повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (а—д) в случае, когда образование происходит на краю области существования неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , и соответствующие p—T-проекции (e, ж). Обозначения те же, что и на рис. 1.

турный выход ее за область гомогенности  $\alpha$ -фазы с появлением двух трехфазных горизонталей  $\alpha$  + +  $\beta$  +  $\gamma$ , которые на T-p-проекции объединяются в одну кривую. На рис. 5в изображено касание точкой минимума кривой растворимости неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , что соответствует горизонтальной касательной к кривой насыщения  $\alpha$ -фазы (рис. 5в) и бифуркации  $B_1$ VIII. Таким образом, в процессе, изображенном на рис. 5, имеют место три бифуркации:  $B_2$ ,  $B_1$ VIII и  $B_3$ .

В процессе повышения термической устойчивости упорядоченной фазы, находящейся в области концентрационной и температурной устойчивости неупорядоченного твердого раствора, возможны два варианта. В первом случае она переходит на край устойчивости твердого раствора, что может происходить как в твердом состоянии (рис. 3г—3е), так и в контакте с расплавом (рис. 2д—2е). Дальнейшая эволюция с повышением устойчивости упорядоченной фазы протекает по схеме, представленной на рис. 1.

Второй весьма интересный вариант — это выход упорядоченной фазы на равновесие с расплавом за счет прорыва поля неупорядоченного твердого раствора и разрезания его на две части. Соответствующий сценарий представлен на рис. 6. При этом имеют место три бифуркации: контакт упорядоченной фазы с кривой солидуса (рис. 66, бифуркация Б<sub>1</sub>VII) с образованием двух трехфазных равновесий  $\alpha + \gamma + L$  (объединенных на p-T-проекции в одну кривую), разрезанием поля неупорядоченного твердого раствора а на два с образованием изолированной бертоллидной фазы α'; переход от инконгруэнтного к конгруэнтному плавлению ү-фазы (рис. 6в-6г, бифуркация  $B_1II$ ) и исчезновение  $\alpha'$ -фазы за счет стягивания верхней и нижней температурных границ ее устойчивости (рис.  $6\Gamma$ -6д, бифуркация  $A_2$ ).

На рис. 6б изображено касание кривой ликвидуса верхней точкой устойчивости  $\gamma$ -фазы (бифуркация  $B_1VII$ ). Поскольку в этой точке из-за равенства составов граничные кривые  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз



**Рис. 5.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих образованию и повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (а— $\alpha$ ) в случае, когда образование происходит внутри области существования неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , и соответствующая  $\alpha$ — $\alpha$ 0. Побозначения те же, что и на рис. 1.

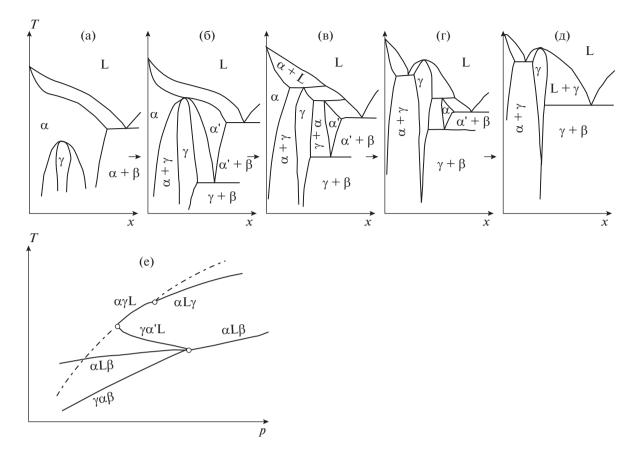
имеют общую горизонтальную касательную, геометрически и солидус также должен в точке касания становиться "горизонтальным". В общем случае этого не происходит. На рис. 7 изображена более детальная последовательность общего случая касания солидуса с у-фазой без точки с горизонтальной касательной. Сначала имеет место боковое касание двухфазных областей  $\alpha + \gamma \mu \gamma + L$ , которое образует две трехфазные горизонтали, отвечающие равновесиям  $\alpha + \gamma + L$  (бифуркация Б<sub>4</sub> по классификации [6]). В дальнейшем происходит еще одна бифуркация, отвечающая переходу ү-фазы к инконгруэнтному плавлению (бифуркация  $\mathbf{E}_1$ II [6]). На p-T-проекции рис. 7, в отличие от рис. 6, линия максимумов равновесия  $\alpha + \gamma$  пересекается с кривой  $\alpha \gamma L$  не в точке минимального значения р.

Таким образом, предложенная в [6] бифуркация  $B_1VII$  образуется при слиянии двух бифуркаций —  $B_4 + B_1II$ . Чтобы определить, в каких случаях осуществляется такое слияние, рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса (2). Поскольку ра-

венство составов жидкой и твердых фаз исключается, единственной возможностью реализации горизонтального солидуса является равенство нулю второй производной изобарно-изотермического потенциала по концентрации. Такое равенство соответствует границе устойчивости фазы по отношению к диффузии [41] и выполняется для множества точек, принадлежащих спинодалям или фазовым переходам второго рода. Таким образом, этот вариант бифуркации с горизонтальным солидусом имеет место, если упорядочение протекает как фазовый переход второго рода или как граничное состояние, переходное от фазового перехода первого рода к фазовому переходу второго рода (трикритическая точка [42, 43]).

Заметим, что рис. 1—4 отображают действие правила Юм-Розери [10, 44]: появление фазы с узкой областью гомогенности резко ограничивает область существования соседней фазы переменного состава.

Рассмотрим реальное осуществление этих сценариев. Процесс повышения устойчивости упо-



**Рис. 6.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (а— $\alpha$ ), находящейся внутри области неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , и соответствующая p—T-проекция (е). Обозначения те же, что и на рис. 1.

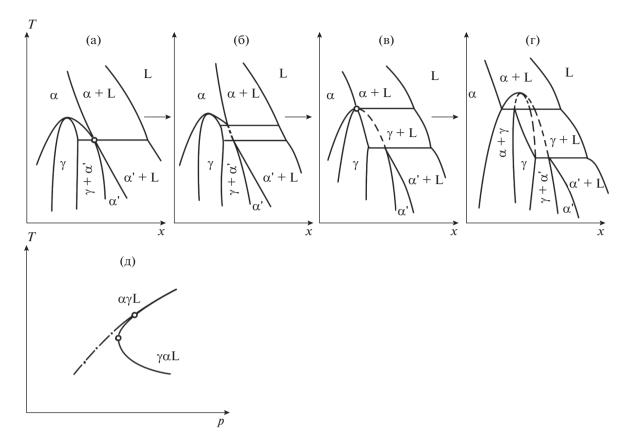
рядоченных фаз осуществляется в рядах систем  $MF_2$ – $RF_3$ , где M=Ca, Sr, Ba, Pb; R- редкоземельные элементы при уменьшении ионного радиуса  $R^{3+}$  (увеличение порядкого номера P39) [27, 29–31, 33]. В частности, переход от системы  $PbF_2$ – $TmF_3$  к системе  $PbF_2$ – $YbF_3$  соответствует переходу от схемы рис. 16 к рис. 1e: фаза  $Pb_4R_3F_{17}$  выходит на инконгруэнтное плавление [33]. Взаимоотношения неупорядоченного твердого раствора  $UO_{2+x}$  и упорядоченной фазы  $U_4O_9$  в системе U-O [16] очень близки к переходной точке на рис. 26 (бифуркация  $S_1II$ ).

Со сценарием, изображенным на рис. 3, можно сопоставить соотношения упорядоченных флюоритоподобных фаз  $Na_7R_{13}F_{46}$  (R=Ho-Lu,Y) и неупорядоченных твердых растворов  $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  флюоритовой структуры (R=Pr-Lu) в ряду систем  $NaF-RF_3$  [45, 46]. Порождение фазы  $Na_7R_{13}F_{46}$  происходит в системе с  $HoF_3$ , причем для R=Ho, Er,Y эти фазы существуют в узком температурном интервале (рис. 36). Нижняя граница устойчивости доходит до нуля температуры, начиная с R=Tm.

Прорыв упорядоченных фаз через область неупорядоченного твердого раствора имеет место в системах  $Bi_2O_3$ —MO [22, 47], а также  $ZrO_2$ — $R_2O_3$  и  $HfO_2$ — $R_2O_3$  [18]. В частности, в системах (Zr,Hf) $O_2$ — $R_2O_3$  устойчивость фаз со структурой пирохлора идеализированного состава (Zr,Hf) $_2R_2O_7$  повышается при увеличении ионного радиуса редкоземельного катиона. В системах  $HfO_2$ — $R_2O_3$  образование такой фазы в области флюоритового твердого раствора  $Hf_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$  отмечено для R = Tb (рис. 6a). Фаза выходит на инконгруэнтное плавление в системе с R = Sm (рис. 6b), разрезая область флюоритового твердого раствора на две части. Для R = Pr—La характер плавления таких фаз конгруэнтный (рис. 6д).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные теоретические случаи повышения устойчивости упорядоченных фаз находят соответствие среди фазовых диаграмм реальных бинарных систем. Можно полагать, что дальнейшие исследования низкотемпературных фазовых равновесий расширят знания о соответствующих процессах и позволят расширить ассортимент



**Рис. 7.** Последовательность участков T—x-фазовых диаграмм, отвечающих повышению устойчивости упорядоченной  $\gamma$ -фазы (а—r), находящейся внутри области неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ , в случае бокового касания кривой солидуса и соответствующая p—T-проекция (д). Обозначения те же, что и на рис. 1.

функциональных материалов на основе упорядоченных фаз.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Федоров П.И., Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 5. С. 1486.
- 2. Федоров П.П., Федоров П.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 12. С. 3319.
- 3. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 759.
- Федоров П.П., Медведева Л.В., Соболев Б.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1073.
- Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9.
   С. 1545. [Fedorov P.P. // Russ. J. Phys. Chem. 1999.
   V. 73. № 9. P. 1381.]
- Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9.
   С. 1551. [Fedorov P.P. // Russ. J. Phys. Chem. 1999.
   V. 73. № 9. P. 1387.]
- 7. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 10. С. 1724. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 10. P. 1567.]
- 8. Федоров П.П., Медведева Л.В., Соболев Б.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 1410. [Fedorov P.P., Medvedeva L.V., Sobolev B.P. // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 3. P. 337.]

- 9. *Nernst W.* The new heat theorem. London: Methuen and Co, 1917.
- 10. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. Р. 1722.] https://doi.org/10.1134/S0036023610110100
- Abriata J.P., Laughlin D.E. // Prog. Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 367.
- Laughlin D.E., Soffa W.A. // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037
- 13. *Филатов С.К., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Бубнова З.С.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 1. С. 142.
- 14. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
- 15. *Федоров П.П., Волков С.Н.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809. [*Fedorov P.P., Volkov S.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 772. https://doi.org/10.1134/S0036023616060061]
- 16. Hoekstra H.R., Siegel S., Gallagher F.X. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 3237.
- 17. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 989.
- 18. Андриевская Е.З. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами

- редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 2010. 472 с.
- 19. Spiridonov F.M., Popova L.N., Popilskii R.Ya. // Solid State Ionics. 1979. V. 2. P. 430.
- 20. Веселова В.О., Юрлов И.А., Рябочкина П.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1168. [Veselova V.O., Yurlov I.A., Ryabochkina P.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1298. https://doi.org/10.31857/S0044457X20090214] https://doi.org/10.1134/S0036023620090211
- Hirotaka Fujimori, Masatomo Yashima, Masata Kakihana, Masahiro Yoshimura // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 6493.
- Boivin J.-C., Thomas D.J. // Solid State Ionics. 1981.
   V. 5. P. 523.
- Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М.: Наука, 1987. 208 с.
- 24. Carpenter M.A. // Am. Mineral. 1981. V. 66. P. 553.
- Parsons I. // Mineralogical Magazine. 2010. V. 74. P. 529.
- Shiyun Jin, Huifang Xu, Xiaoping Wang al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2020. V. 76. P. 93. https://doi.org/10.1107/S2052520619017128
- 27. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona, 2000. 520 p.
- 28. Fedorov P.P., Izotova O.E., Alexandrov V.B., Sobolev B.P. // J. Solid State Chem. 1974. V. 9. № 4. P. 368. https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90096-6
- Sobolev B.P., Fedorov P.P. // J. Less-Common Met. 1978. V. 60. P. 33. https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90087-5
- 30. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.*// J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
- Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. P. 155.
- 32. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др. //* Кристаллография. 1996. Т. 41. С. 51.
- 33. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem.

2021. V. 66. № 2. P. 245. https://doi.org/10.1134/S0036023621020078] https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070

ФЕДОРОВ

- 34. *Greis O., Haschke J.M.* Rare earth fluorides. Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Eds. Gscheidner K.A., Eyring L. Amsterdam, New York, Oxford. 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
- Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides nitrides and oxides. Berlin: Springer, 2001.
- 36. *Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. 485 с.
- 37. Хачатурян Г.Б. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- 38. Санников Д.Г. // ЖЭТФ 1989. Т. 96. № 6. С. 2198.
- 39. *Федоров П.П.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 2. C. 308. [*Fedorov P.P.* // Crystallography Rep. 1995. V. 40. № 2. P. 278.]
- 40. Ван дер Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. Ч. 1. 452 с. Ч. 2, 440 с.
- 41. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1967.
- 42. *Стенли Г.* // Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 420 с.
- 43. *Aharony A*. Multicritical points // Critical Phenomena / Ed. Hahne F.J.W. Berlin: Springer, 1982. P. 210.
- 44. *Юм-Розери В., Рейнор Г.В.* Структура металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1959.
- 45. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. V. 44. № 11. Р. 1703.]
- Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 7. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7
- 47. *Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др.* Кристаллы  $\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{M}_x\mathrm{O}_{20\,\pm\,\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.

### \_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ <sub>-</sub> НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УЛК 544.31:546.65'24

## НОВЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ-ДИСПРОЗИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub>

© 2021 г. С. 3. Имамалиева<sup>а, \*</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>b, c</sup>, В. А. Гасымов<sup>a</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, Аz-1143 Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, Аz-1010 Азербайджан

<sup>c</sup>Французско-азербайджанский университет, ул. Низами 183, Баку, Азербайджан

\*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2020 г.
После доработки 23.10.2020 г.
Принята к публикации 26.10.2020 г.

На основании анализа структурных особенностей  $Tl_5Te_3$  спрогнозировано существование и проведен синтез тройных соединений  $Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_4DyTe_3$ . Показано, что оба соединения являются тройными структурными аналогами  $Tl_5Te_3$  (пр. гр. I4/mcm) и имеют следующие параметры тетрагональных решеток: a=8.8781(7), c=12.9762(14) Å, Z=2 ( $Tl_9DyTe_6$ ) и a=8.8588(9), c=13.0524(16) Å, Z=4 ( $Tl_4DyTe_3$ ). Для определения полей первичной кристаллизации и гомогенности этих соединений изучены фазовые равновесия системы Tl-Dy-Te в области составов  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$ . Построены фазовые диаграммы боковых составляющих  $Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$  и  $Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$ , некоторые внутренние политермические разрезы и изотермическое сечение при 300 K фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Установлено, что область гомогенности твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  включает стехиометрические составы соединений  $Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_4DyTe_3$  и занимает большую часть (более 90%) площади концентрационного треугольника  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$ .

*Ключевые слова:* теллуриды таллия-диспрозия, фазовые равновесия, поверхность ликвидуса, твердые растворы, кристаллическая решетка

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040127

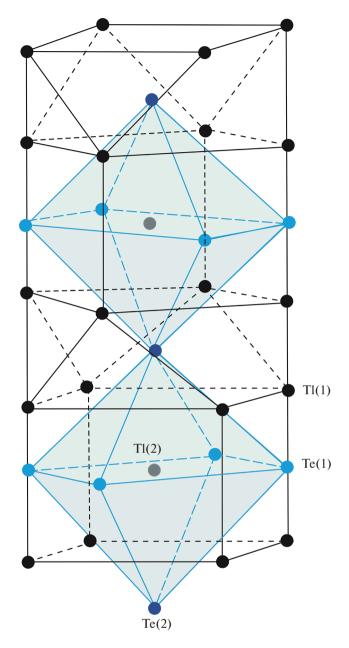
### **ВВЕДЕНИЕ**

Халькогениды редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающие высокой термостойкостью, устойчивостью к резким изменениям условий окружающей среды, уникальными магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами, являются важнейшими функциональными материалами современных высоких технологий [1—9].

Поиск и разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных халькогенидных фаз и материалов базируются на данных по фазовым равновесиям. Одним из рациональных путей разработки подобных материалов является поиск сложных структурных аналогов уже известных соединений, обладающих такими же свойствами, и оптимизация их характеристик направленным легированием [10—13].

К подобным матричным соединениям относится  $Tl_5Te_3$  [14], который в силу особенностей кристаллической структуры имеет ряд катион- и анионзамещенных структурных аналогов:  $Tl_4AX_3$ ,  $Tl_9BX_6$  и  $Tl_5X_2\Gamma$  (A=Sn, Pb; B=Sb, Bi; X=Se, Te;  $\Gamma=Cl$ , Br, I) [15–24]. Указанные соединения являются термоэлектриками с аномально низкой теплопроводностью [25–32], а некоторые из них изучаются как потенциальные материалы для применения в инфракрасной оптоэлектронике, светодиодах и фотодетекторах, работающих в среднем и дальнем ИК-спектральных диапазонах [33–36]. Кроме того, недавние исследования показали, что они проявляют свойства топологического изолятора [37–39].

Основными структурными элементами кристаллической решетки соединения  $Tl_5Te_3$  [13] (рис. 1) являются октаэдры теллура, в которых атомы теллура имеют две различные позиции: атомы Te(1) расположены в двух противополож-



**Рис. 1.** Основной структурный элемент кристаллической решетки  $Tl_5Te_3$  [13].

ных вершинах октаэдров вдоль оси c, а атомы Te(2) занимают остальные позиции. Атомы таллия по своим позициям в кристаллической решетке также подразделяются на два типа: часть катионов — Tl(1) — располагается в эквивалентных позициях с кратностью 16, а другая часть — Tl(2) — в позициях с кратностью 4. Учитывая условие электронейтральности, можно предположить, что в позициях с кратностью 16 находятся катионы  $Tl^+$ , а с кратностью 4 — они чередуются с  $Tl^{3+}$ .

Замещение половины атомов T1, расположенных в позициях с кратностью 4, катионами  $B^{3+}$  при-

водит к образованию соединений типа  $Tl_9BTe_6$ , а их полное замещение катионами  $A^{2+}$  — соединений типа  $Tl_4ATe_3$ . Соединения типа  $Tl_5X_2\Gamma$  образуются при замещении атомов Te(1) ионами галогена. При этом электронейтральность системы обеспечивается уменьшением степени окисления ионов  $Tl^{3+} \rightarrow Tl^+$  [12].

Используя вышеуказанные структурные особенности  $Tl_5Te_3$ , нами были синтезированы новые лантаноидсодержащие аналоги типа  $Tl_9LnX_6$  [40, 41]. Изучение фазовых диаграмм некоторых систем типа Tl-Ln-Te в области  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  (Ln=Gd, Tb, Tm) показало, что соединения типа  $Tl_9LnTe_6$  являются фазами переменного состава с широкой областью гомогенности [42–44]. По данным [45–48], соединения указанного типа проявляют одновременно высокую термоэлектрическую добротность и магнитное упорядочение.

Известно, что лантаноиды проявляют степени окисления +2 и +3. В соединениях типа  $Tl_9LnTe_6$  они имеют степень окисления +3. Учитывая существование соединений типа  $Tl_4A^{IV}X_3$ , мы предположили возможность образования также соединений состава  $Tl_4LnTe_3$ , в которых P39 будет проявлять степень окисления +2.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе соединений  $Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_4DyTe_3$  — новых структурных аналогов  $Tl_5Te_3$  и приводим результаты исследования фазовых равновесий в системе Tl-Dy-Te в области составов  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$  (A).

Соединения  $Tl_2$ Те и  $Tl_5$ Те<sub>3</sub> плавятся конгруэнтно при 695 и 723 К и образуют между собой эвтектику (693 К, ~34 ат. % Те) [49].  $Tl_5$ Те<sub>3</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. I4/mcm; a=8.930, c=12.598 Å; Z=4) [14], а моноклинная решетка  $Tl_2$ Те (пр. гр.  $C_2/C$ ) имеет параметры: a=15.662, b=8.987, c=31.196 Å,  $\beta=100.76$ °, Z=44 [50].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали высокочистые элементы, приобретенные у фирмы Alfa Aesar.

Для предотвращения окисления на воздухе таллий хранится в воде, поэтому его высушивали непосредственно перед использованием. Принимая во внимание токсичность таллия и его соединений, во время работы с ним были использованы защитные перчатки.

Конгруэнтно плавящиеся соединения  $Tl_5Te_3$  и  $Tl_2Te$  синтезировали сплавлением стехиометрических количеств указанных элементарных компонентов в эвакуированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых

ампулах при 750 K с последующим медленным охлаждением.

Учитывая предыдущий опыт по синтезу соединений Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>, а именно инконгруэнтный характер их плавления [41-43] и тугоплавкость РЗЭ, соединения Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub> и Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> были синтезированы керамическим методом по специально разработанной методике. При синтезе были использованы не элементарные компоненты, а стехиометрические количества теллурида таллия Tl<sub>2</sub>Te, лантаноида и теллура, поскольку лантаноиды с таллием образуют термодинамически стабильные соединения, препятствующие дальнейшей реакции синтеза тройных соединений. После сплавления при 1000 К для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые негомогенизированные образцы были перетерты в порошок, тщательно перемешаны, запрессованы в цилиндрическую таблетку и отожжены при 700 К в течение 1000 ч.

Однофазность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления и кристаллографические данные соединений  $Tl_5Te_3$  и  $Tl_2Te$  совпадали с литературными данными [14, 50]. Дифракционные картины полученных сплавов составов  $Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_4DyTe_3$  были аналогичны таковым для  $Tl_5Te_3$ . Индицированием дифрактограмм получены следующие параметры тетрагональных решеток:

Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub>: a = 8.8781(7), c = 12.9762(10) Å, Z = 2 (пр. гр. I4/mcm),

R-Bragg = 1.842;

Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub>: a = 8.8588(6), c = 13,0524(9) Å, Z = 4 (пр. гр. I4/mcm),

R-Bragg = 1.793.

На термограмме нагревания  $Tl_9DyTe_6$  в интервале температур от комнатной до 1400 К обнаружены эндотермические эффекы при 743 и 1190 К. Первый соответствует разложению по перитектической реакции, а второй — полному переходу в жидкое состояние. На термограмме же соединения  $Tl_4DyTe_3$  присутствовал лишь один эндоэффект при 766 К. Учитывая, что оба указанных образца были получены в гомогенном виде только после длительного термического отжига, этот эффект нельзя отнести к конгруэнтному плавлению. По-видимому, соединение  $Tl_4DyTe_3$  также плавится с разложением по перитектической реакции, и его полный переход в жидкое состояние происходит при температуре выше 1400 К.

Сплавы системы **A** готовили также сплавлением из предварительно синтезированных исходных соединений при 900 К в вакуумированных кварцевых ампулах. Принимая во внимание, что даже длительный (1000 ч) гомогенизирующий отжиг литых негомогенизированных сплавов подобных систем [42—44] не приводит к получению

равновесных образцов, образцы, полученные сплавлением, были перетерты в порошок в агатовой ступке, тщательно перемешаны, запрессованы в таблетки и отожжены при температуре 680 К в течение 1000 ч. Все эти операции были проведены в боксе, заполненном аргоном.

С целью предотвращения взаимодействия диспрозия с кварцевой ампулой синтез  $Tl_9DyTe_6$ ,  $Tl_4DyTe_3$  и сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных ампулах.

Исследования проводили методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенфазового ( $\mathbf{P}\mathbf{\Phi}\mathbf{A}$ ) анализа.

Кривые нагревания снимали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Netzsch 404 F1 Pegasus system и на собранной на основе электронного регистратора данных TC-08 Thermocouple Data Logge установке многоканального ДТА в интервале температур от комнатной до ~1400 К. Порошковые дифрактограммы исходных соединений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре Bruker D8 с  $CuK_{\alpha}$ -излучением в интервале углов  $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ . Индицирование дифрактограмм и уточнение параметров решетки проводили с помощью программного обеспечения Тораѕ 4.2 методом Le Bail.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка экспериментальных данных позволила получить комплекс взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям в системе A (табл. 1, рис. 2—9).

### Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы

На рис. 2 и 3 приведены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов по разрезам  $Tl_5Te_3$ — $Tl_4DyTe_3$ ,  $Tl_2Te-Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$ .

Видно, что по разрезу  $Tl_5Te_3$ — $Tl_4DyTe_3$  (рис. 2) исходные соединения и промежуточные сплавы имеют одинаковую дифракционную картину с некоторым смещением линий отражения, что указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов.

По разрезам  $Tl_2Te-Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$  сплавы, содержащие более 30 мол. %  $Tl_9DyTe_6$ , однофазны, а сплавы состава 20 мол. %  $Tl_9DyTe_6$  ( $Tl_4DyTe_3$ ) состоят из двухфазной смеси  $\alpha+\delta$  (рис. 3).

В табл. 1 приведены параметры кристаллических решеток  $\delta$ -твердых растворов по вышеуказанным разрезам.

Нами также был изучен ряд сплавов вне указанных разрезов и на основании всех данных РФА построена диаграмма твердофазных равно-

**Таблица 1.** Данные ДТА и РФА некоторых образцов системы TI-Dy-Te в области составов  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$ 

Состав	Термические эффекты нагревания, К	Типы и параметры кристаллической решетки, Å		
Система Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> —Tl <sub>4</sub> DyTe <sub>3</sub>				
Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	723	Тетрагональная, $I4/mcm$ , $a = 8.930$ (3), $c = 12.598$ (6)		
Tl <sub>4</sub> DyTe <sub>3</sub> , мол. %				
10	728	_		
20	725-732	a = 8.9131(8), c = 12.7556(13)		
30	727—737	_		
40	735–742, 1135	a = 8.8881(9), c = 12.9002(12)		
50	743, 1180	a = 8.8781(8), c = 12.9762(14)		
60	745–750, 1195	a = 8.8722(7), c = 12.9993(13)		
70	748-757, 1190	_		
80	752–760, 1185	a = 8.8624(8), c = 13.0291(14)		
90		_		
100	767	a = 8.8588(9), c = 13.0524(16)		
	•	Система 2.667Tl <sub>2</sub> Te —Tl <sub>4</sub> DyTe <sub>3</sub>		
Tl <sub>2</sub> Te	698	Моноклинная, $C2/c$ , $a=15.662(8)$ , $b=8.987(4)$ , $c=31.196(12)$ , $\beta=100.760^\circ$		
Tl <sub>4</sub> DyTe <sub>3</sub> , мол. %				
10	700-706	_		
20	706–740	Тетрагональная, $I4/mcm$ , $a = 8.9055(8)$ *, $c = 12.7593(13)$ *		
30	706–760	$a = 8.9051(8)^*, c = 12.7598(13)^*$		
40	725–767	a = 8.9044(7), c = 12.7712(15)		
60	748-767	a = 8.8859(7), c = 12.8793(15)		
80	760–767	a = 8.8727(9), c = 12.9636(14)		
	1	Гистема 5.333Tl <sub>2</sub> Te—Tl <sub>9</sub> DyTe <sub>6</sub>		
Tl <sub>9</sub> DyTe <sub>6</sub> , мол. %				
10	699-703			
20	703-722	$a = 8.9141(7)^*, c = 12.6995(15)^*$		
30	713-730	a = 8.9143(7), c = 12.6990(15)		
40	720-737	a = 8.9086(7), c = 12.7392(14)		
60	730–743	a = 8.8976(7), c = 12.8237(15)		
80	737—743, 1120	a = 8.8842(7), c = 12.9002(14)		
90	738–743, 1160	_		
100	743, 1190	a = 8.8781(8), c = 12.9762(14)		

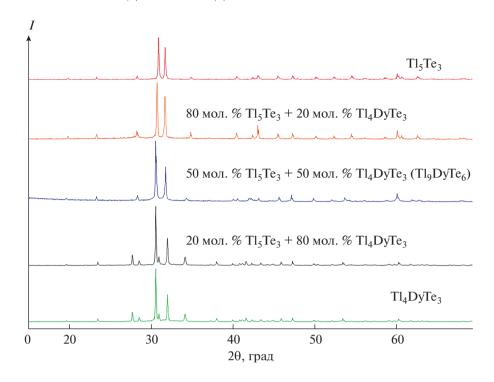
<sup>\*</sup> Параметры определены из дифрактограмм двухфазных сплавов  $\alpha + \delta$  соответствующих валовых составов.

весий при 300 K (рис. 4). Видно, что подсистема A состоит из трех фазовых полей:  $\alpha$ ,  $\delta$  и  $\alpha + \delta$ . Непрерывный ряд  $\delta$ -твердых растворов в боковой системе  $Tl_5Te_3$ – $Tl_4$ Dy $Te_3$  сильно проникает вглубь концентрационного треугольника и охватывает свыше 90% его площади. На основе  $Tl_2$ Те образуется узкая область гомогенности ( $\alpha$ -фаза). Эти однофазные области разделены двухфазным полем  $\alpha + \delta$ , в котором составы сосуществующих

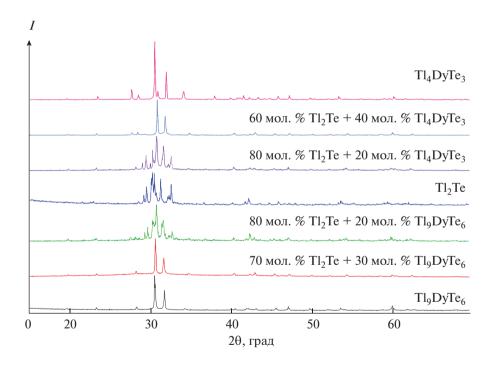
фаз находятся на плоскости элементарного треугольника А. Таким образом, изученная концентрационная область системы Tl—Dy—Te ниже солидуса является самостоятельной подсистемой.

### Поверхности ликвидуса и солидуса

Ликвидус системы **A** (рис. 5) состоит из четырех полей, отвечающих первичной кристаллиза-



**Рис. 2.** Порошковые дифрактограммы сплавов по разрезу  $Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$  системы **A.** 



**Рис. 3.** Порошковые дифрактограммы сплавов по разрезам  $Tl_2Te-Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$  системы **A.** 

ции  $\alpha$ -,  $\delta$ -фаз, а также соединений TIDyTe<sub>2</sub> и DyTe, существующих за пределами рассмотренной концентрационной области. Эти поля разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и нонвариантных точек. Типы и температуры этих равновесий приведены в табл. 2.

Кривая KU, разграничивающая поверхности ликвидуса  $TIDyTe_2$  и DyTe, является фрагментом эвтектической кривой, которая берет начало от точки нонвариантного переходного равновесия  $L + Dy_2Te_3 \leftrightarrow TIDyTe_2 + DyTe$ , находящейся за пределами данного концентрационного тре-

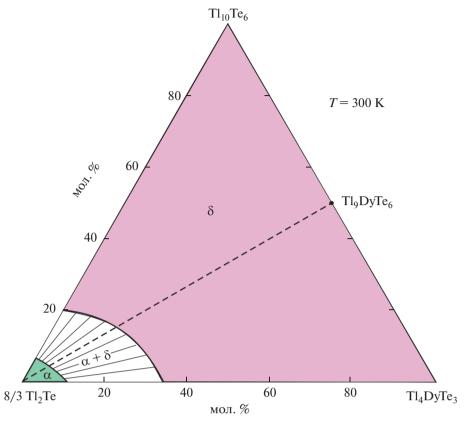
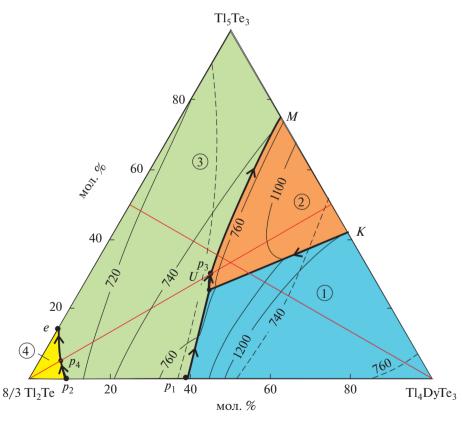
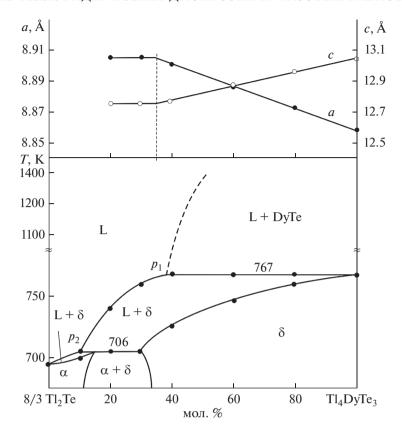


Рис. 4. Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы системы А.



**Рис. 5.** Проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы **A.** Поля первичной кристаллизации: 1- DyTe; 2- TlDyTe $_2$ ;  $3-\delta$ ;  $4-\alpha$ . Красные линии - изученные политермические разрезы.



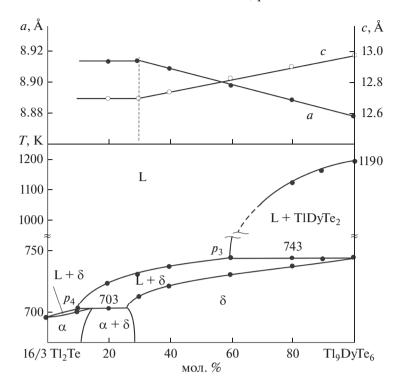
**Рис. 6.** Политермическое сечение  $Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$ .

угольника. Пересечение кривой KU с перитектической кривой  $p_1U$  приводит к установлению в системе нонвариантного переходного равновесия U (рис. 5, табл. 2). Другая перитектическая кривая разграничивает поверхности ликвидуса  $TIDyTe_2$  и  $\delta$ -фазы. Рис. 2 отражает фрагмент  $p_3M$  этой кривой, продолжающейся за пределами концентрационного треугольника  $\mathbf{A}$ .

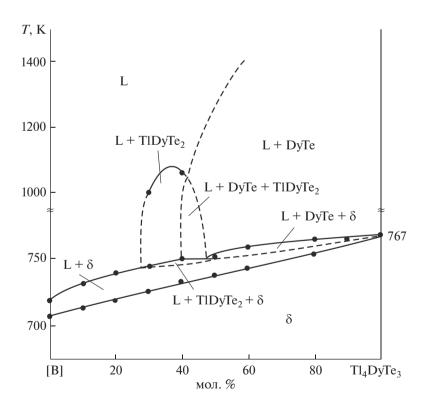
Таким образом, в отличие от диаграммы твердофазных равновесий (рис. 4), проекция объемной фазовой диаграммы системы Tl-Dy-Te в рассмотренной концентрационной области (рис. 5) не является самостоятельной подсистемой, так как в гетерогенных равновесиях участвуют твердые фазы  $TlDyTe_2$  и DyTe (табл. 2), находящиеся вне этой области.

**Таблица 2.** Нон- и моновариантные равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$ 

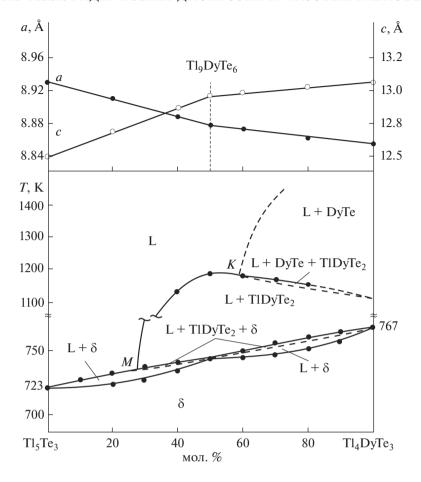
Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T, K
$p_1$	$L + DyTe \leftrightarrow Tl_4DyTe_3$	767
$p_2$	$L + \delta \leftrightarrow \alpha$	706
$p_3$	$L + TlDyTe_2 \leftrightarrow Tl_9DyTe_6$	743
$p_4$	$L + \delta \leftrightarrow \alpha$	703
e	$L \leftrightarrow \alpha + \delta$	693
U	$L + DyTe \leftrightarrow TlDyTe_2 + \delta$	750
KU	$L \leftrightarrow DyTe + TlDyTe_2$	1180—750
$p_2p_4; p_4e$	$L + \delta \leftrightarrow \alpha$	706–703, 703–693
$p_1U$	$L + DyTe \leftrightarrow \delta$	767—750
$Up_3; p_3M$	$L + TlDyTe_2 \leftrightarrow \delta$	750–743, 743–735



**Рис. 7.** Политермическое сечение  $Tl_2Te-Tl_9DyTe_6$ .



**Рис. 8.** Политермическое сечение [B]— $Tl_4DyTe_3$ . В — сплав состава 50 мол. %  $Tl_5Te_3$  боковой системы  $\frac{8}{3}Tl_2Te-Tl_5Te_3$ .



**Рис. 9.** Политермическое сечение  $Tl_5Te_3$ — $Tl_4DyTe_3$ .

### Политермические разрезы

Ниже в контексте с проекциями поверхностей ликвидуса и солидуса (рис. 5), а также диаграммой твердофазных равновесий (рис. 4) рассмотрены боковые составляющие и некоторые политермические разрезы фазовой диаграммы системы **A.** 

Разрез  $\frac{8}{3}$  Tl<sub>2</sub>Te—Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> (табл. 1, рис. 6) является частью квазибинарной системы Tl<sub>2</sub>Te—DyTe и характеризуется образованием  $\alpha$ - и  $\delta$ -твердых растворов по перитектическим реакциям при 706 и 767 К. Точки перитектики  $p_1$  и  $p_2$  имеют составы 10 и 40 мол. % Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> соответственно. Ликвидус состоит из трех кривых, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз, а также соединения DyTe. Предельная растворимость на основе Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> определена нами из графика зависимости параметров решетки от состава (рис. 5б). Видно, что в пределах области гомогенности  $\delta$ -фазы эти зависимости линейны и, претерпевая излом при предельном составе  $\delta$ -фазы (35 мол. % Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub>), остаются постоянными.

Разрез  $\frac{16}{3}$ Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub> (табл. 1, рис. 7), являющийся частью квазибинарной системы Tl<sub>2</sub>Te-Dy<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, также характеризуется образованием широкой области  $\delta$ -твердых растворов. На T-x-диаграмме помимо кривых, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз, нашла отражение также кривая ликвидуса соединения TlDyTe<sub>2</sub>. Горизонтали при 703 и 743 К отвечают нонвариантным перитектическим равновесиям (табл. 2), точки перитектики  $p_3$  и  $p_4$  имеют составы 60 и 10 мол. % Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub>, предельная растворимость на основе Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub>, определенная из концентрационных зависимостей параметров решетки, составляет 30 мол. % Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub> (рис. 7).

**Разрез [B]—Tl\_4DуTe\_3** (рис. 8), где [B] — сплав состава 50 мол. %  $Tl_5Te_3$  боковой системы  $\frac{8}{3}Tl_2Te$ — $Tl_5Te_3$ . Из-за отсутствия необходимых термических эффектов фазовые области при температурах выше 800 K определены на основании общей картины фазовых равновесий (рис. 5) и разграни-

чены пунктиром. Солидус состоит из одной кривой, отвечающей концу кристаллизации δ-фазы.

**Разрез ТІ<sub>5</sub>Те<sub>3</sub>-ТІ<sub>4</sub>DуТе**<sub>3</sub> (табл. 1, рис. 9) интересен в связи с образованием непрерывного ряда твердых растворов ( $\delta$ ) со структурой  $Tl_5Te_3$  и тем, что тройное соединение Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub> — второй структурный аналог Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> - по своему составу находится в пределах области гомогенности δ-фазы. Как видно из рис. 9, ликвидус состоит из кривых первичной кристаллизации δ-фазы, TlDyTe<sub>2</sub> и DyTe. На кривых ДТА не обнаружены термические эффекты, отвечающие ликвидусу DyTe. Область L + DyTe разграничена нами пунктиром в соответствии с рис. 5. Пунктиром также обозначена трехфазная область  $L + DyTe + T1DyTe_2$ , которая разграничивает две двухфазные области (рис. 9). Анализ кривых ДТА отожженных сплавов показал, что, в отличие от других составов δфазы, плавящихся в интервале температур, сплав состава 50 мол. % Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> (состав Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub>) плавится с разложением при постоянной температуре (767 К). С другой стороны, на графике концентрационной зависимости параметров тетрагональной решетки δ-фазы четко фиксируются точки излома при данном составе.

В области составов 0-50 мол. % ТІ<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> наблюдается резкое уменьшением параметра а и увеличение параметра с. Это связано с тем, что замещение половины атомов Tl(2) катионами Dy<sup>3+</sup> приводит к усилению химической связи между атомами  $Dy^{3+}$  и Te(2) и уменьшению соответствующих межатомных расстояний. В области составов >50 мол. % ТІ<sub>4</sub>DуТе<sub>3</sub> наблюдаются менее выраженные изменения параметров (уменьшение параметра a и увеличение параметра c). По-видимому, в этой области составов одновременно с замещением второй половины атомов Tl(2) со степенью окисления +1 на диспрозий происходит также переход ионов  $Dy^{3+}$  в  $Dy^{2+}$  с несколько большим кристаллографическим радиусом [51]. В совокупности это приводит к менее выраженным изменениям параметров решетки, чем в области составов 0-50 мол. %  $Tl_4DyTe_3$ .

Таким образом, составы  $Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_4DyTe_3$   $\delta$ -фазы отличаются от других тем, что в них все атомы, включая Dy, имеют строго определенные кристаллографические позиции, что характерно для химического соединения. Кроме того, в  $Tl_9DyTe_6$  диспрозий имеет степень окисления +3, а в  $Tl_4DyTe_3 - +2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы тройные соединения  $Tl_9DyTe_6$  и  $Tl_4DyTe_3$  — структурные аналоги  $Tl_5Te_3$ . Показано, что они плавятся с разложением по перитектическим реакциям и кристаллизуются в тетрагональной структуре. Для определения полей первичной кристаллизации и гомогенности этих соединений изучены фазовые равновесия в системе Tl-Dy-Te в области составов  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$ . Построены фазовые диаграммы боковых составляющих Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>—Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> и Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub>, некоторые внутренние политермические разрезы и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Установлено, что область гомогенности твердых растворов со структурой Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> включает стехиометрические составы соединений Tl<sub>9</sub>DyTe<sub>6</sub> и Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> и занимает более 90% площади концентрационного треугольника  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$ . На основе Tl<sub>2</sub>Te образуется узкая область твердых растворов. Полученные соединения и твердые растворы представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории "Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений", созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EİF/MQM/Elm—Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И.* Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. 272 с.
- 2. *Рустамов П.Г., Алиев О.М., Алиев И.П., Эйнуллаев А.В.* Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989. 284 с.
- 3. *Ярембаш Е.И.*, *Елисеев А.А*. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 250 с.
- 4. *Balaram V.* // Geoscience Frontiers. 2019. V. 10. № 4. P. 1285. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005

- Huang H., Zhu J.-J. // Analyst. 2019. V. 144. P. 6789. https://doi.org/10.1039/C9AN01562K
- 6. *Muthuselvam I.P., Nehru R., Babu K.R. et al.* // J. Physics: Condens. Matter. 2019. V. 31. № 28. P. 285802. https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab1570
- Cheikh D., Hogan B.E., Vo T. et al. // Joule. 2018. V. 2. P. 698. https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.013
- Patil S.J., Lokhande A.C., Lee D.W. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 490. P. 147. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.020
- 9. *Zhou X.Z., Zhang K.H.L., Xiog J. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 19. P. 192001. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/19/192001
- 10. *Villars P., Prince A., Okamoto H.* Handbook of ternary alloy phase diagrams. Materials Park, OH: ASM International, 1995 (10 Volume Set).
- 11. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023617130034
- 12. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023618130041
- 13. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg.Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035
- Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. // Z. Kristallogr. 1989. B. 188. S. 287.
- 15. *Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 1051. [*Babanly M.B., Akhmadyar A., Kuliev A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. P. 1051.]
- 16. Wacker K. // Z. Kristallogr. Supple. 1991. V. 3. P. 281.
- 17. *Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 9. С. 2356. [*Babanly M.B., Akhmadyar A., Kuliev A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. № 9. Р. 2356.]
- 18. *Doert T., Böttcher P.* // Z. Kristallogr. 1994. V. 209. P. 95.
- 19. *Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Неорган. материалы. 1979. V. 15. № 8. P. 1062. [*Gotuk A.A., Babanly M.B., Kuliev A.A.* // Inorg. Mater. 1979. V. 15. № 8. P. 1062.]
- 20. *Bradtmöller S., Böttcher P.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. P. 1155.
- 21. *Blachnik R., Dreibach H.A.* // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 53.
- Doert Th., Asmuth R., Böttcher P. // J. Alloys Compd. 1994. V. 290. P. 151.
- 23. Бабанлы Д.М., Алиев З.С., Джафарлы Ф.Я. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 483. [Babanly D.M., Aliev Z.S., Dhafarly F.Ya. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 3. P. 442]. https://doi.org/10.1134/s0036023611030065

- 24. *Babanly D.M., Tagiyev P.D.B.* // Chem. Probl. 2018. № 2. P. 1538.
- 25. *Shah W.H., Khan W.M.* Thermoelectric Properties of Chalcogenide System. In. Electromagnetic Field Radiation in Matter. Intech Open. 2020. https://doi.org/10.5772/intechopen.93248
- 26. *Kurosaki K., Takagiwa Y., Shi X.* Thermoelectric Materials. Principles and Concepts for Enhanced Properties. Walter de Gruyter GmbH. 2020.
- Shi Y., Sturm C., Kleinke H. // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. P. 273. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.049
- 28. *Heinke F., Eisenburger L., Schlegel R. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 447. https://doi.org/10.1002/zaac.20160044952
- Guo Q., Assoud A., Kleinke H. // Materials Aspect of Thermoelectricity. 2016. P. 405. https://doi.org/10.1201/9781315197029-13
- Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., Kleinke H. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 183702. https://doi.org/10.1063/1.4901460
- Kuropatwa B.A., Guo Q., Assoud A., Kleinke H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 774. https://doi.org/10.1002/zaac.201300577
- 32. *Kurosaki K., Yamanaka S.* // Phys. Status Solidi A. 2013. V. 210. № 1. P. 82. https://doi.org/10.1002/pssa.201228680
- 33. *Piasecki M., Brik M.G., Barchiy I.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 710. P. 600. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280
- 34. *Barchij I.E., Sabov M., El-Naggar A.M. et al.* // J. Mater Sci: Mater Electron. 2016. V. 27. P. 3901. https://doi.org/10.1007/s10854-015-4240-4
- Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I.E. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 102173. https://doi.org/10.1039/C5RA20956K
- Plucinski K.J., Sabov M., Fedorchuk A.O. et al. // Opt. Quant. Electron. 2015. V. 47. P. 185. https://doi.org/10.1007/s11082-014-9899-x
- 37. *Arpino K.E., Wasser B.D., McQueen T.M.* // APL Mat. 2015. V. 3. № 4. P. 041507. https://doi.org/10.1063/1.4913392
- 38. *Niu C., Dai Y., Huang B. et al.* Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Dresden, Germany, 30 Mar 2014–4 Apr 2014.
- 39. *Isaeva A., Doert Th., Autes G., Yazyev O.V.* Search for new topological insulators among halogen-containing Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> structural derivatives. New Trends in Topological Insulators. 6–10 July 2015, Donostia-San Sebastian.
- 40. *Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 9. С. 1054. [*Imamaliyeva S.Z., Sadygov F.M., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 9. P. 935.] https://doi.org/10.1134/s0020168508090070

- 41. *Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Сады-гов Ф.М.* // Азерб. хим. журн. 2009. № 1. С. 122.
- 42. *Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М. и др. //* Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 251. [*Imamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Sadygov F.M. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. Р. 262.] https://doi.org/10.1134/S0036023618020079
- 43. *Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Зломанов В.П., Ба-банлы М.Б.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 354. [*Imamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Zlomanov V.P., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 4. P. 361.] https://doi.org/10.1134/S0020168517040069
- 44. *Imamaliyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Amiraslanov I.R., Babanlı M.B.* // J. Phase Equilibria Diffus. 2017. V. 38. № 5. P. 764. https://doi.org/10.1007/s11669-017-0564-5
- Isaeva A., Schoenemann R., Doert T. // Crystals. 2020
   V. 10. P. 277. https://doi.org/10.3390/cryst10040277

- 46. *Guo Q., Kleinke H.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 630. P. 37. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.025
- Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Dube P.A. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 389. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.229
- 48. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Schlender P., Kleinke H. // J. Alloys Compd. 2013. V. 549. P. 126. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.023
- 49. *Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 8. С. 1407. [*Asadov M.M., Babanly M.B., Kuliev A.A.* // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1977. V. 13. № 8. Р. 1407.]
- 50. *Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y. //* Acta Crystallogr., Sect. C. 2002. V. 58. № 5. P. 163. https://doi.org/10.1107/S0108270102005085
- Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541/123

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАЗРЕЗАХ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ КАЛИЯ—ГЛИЦЕРИН—ВОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0...—62°C

© 2021 г. Е. А. Фролова<sup>а</sup>, Д. Ф. Кондаков<sup>а</sup>, Л. Б. Свешникова<sup>а</sup>, В. П. Данилов<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия \*e-mail: vpdanilov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г. После доработки 26.10.2020 г. Принята к публикации 05.11.2020 г.

Методом визуально-политермического анализа исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия—глицерин—вода при температурах  $0...-62^{\circ}$ С. Соотношение ацетата калия и глицерина в разрезах варьировалось от 3:1 до 1:3. Выявлены композиции, перспективные в качестве новых противогололедных реагентов с хорошей плавящей способностью по отношению ко льду, образующие низкотемпературные эвтектики.

Ключевые слова: противогололедные реагенты, плавящая способность, низкотемпературные эвтектики

### **DOI:** 10.31857/S0044457X21040115

### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в России и в других странах в качестве противогололедных реагентов применяются композиции, состоящие из солей щелочных и щелочноземельных металлов [1—19]. Включение в состав солевой композиции глицерина представляет интерес в связи с возможностью разработки новых противогололедных реагентов, поскольку глицерин, как и солевые компоненты, обладает хорошими противогололедными свойствами. Водный раствор глицерина концентрации 66.7% (эвтектика) замерзает при температуре —46.7°С [20].

Нами исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия—глицерин—вода при температурах ниже 0°C с целью выявления противогололедных композиций, образующих низкотемпературные эвтектики со льдом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в разрезах указанной системы изучали методом визуально-политермического анализа [6] в специальном лабораторном приборе, снабженном низкотемпературным термометром. Охлаждение проводили в сосуде Дьюара жидким азотом. В качестве исходных веществ использовали ацетат калия и глицерин квалификации "ч. д. а". По экспериментальным данным строили политермы кристаллизации. Плавящую способность композиций различного состава в

**Таблица 1.** Температуры кристаллизации растворов системы  $KCH_3COO-C_3H_5(OH)_3-H_2O$  (разрез с соотношением  $KCH_3COO:C_3H_5(OH)_3=3:1$ ) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политерма кристаллизации)

Концентрация $KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °С	Твердая фаза
5.0	-1.5	Лед
10.0	-3.0	»
20.0	-8.0	»
30.0	-16.0	»
40.0	-28.0	»
50.0	-47.0	»
55.0	-62.0	Лед + $KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$ (эвтектика)
57.0	-53.0	$KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$
60.0	-13.0	»

**Таблица 2.** Температуры кристаллизации растворов системы  $KCH_3COO-C_3H_5(OH)_3-H_2O$  (разрез с соотношением  $KCH_3COO:C_3H_5(OH)_3=1:1$ ) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политерма кристаллизации)

Концентрация $KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °С	Твердая фаза
10.0	-3.0	Лед
20.0	-7.0	»
30.0	-12.5	»
40.0	-21.0	»
50.0	-32.5	»
60.0	-49.0	»
64.0	-58.0	Лед + $KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$ (эвтектика)
65.0	-54.0	$KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$
70.0	-43.0	»

**Таблица 3.** Температуры кристаллизации растворов системы  $KCH_3COO-C_3H_5(OH)_3-H_2O$  (разрез с соотношением  $KCH_3COO:C_3H_5(OH)_3=1:3$ ) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политерма кристаллизации)

Концентрация $KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °С	Твердая фаза
10.0	-2.5	Лед
20.0	-6.0	»
30.0	-11.0	»
40.0	-17.0	»
50.0	-25.5	»
60.0	-37.5	»
65.0	-46.0	
69.0	-52.0	Лед + $KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$ (эвтектика)
70.0	-46.0	$KCH_3COO + C_3H_5(OH)_3$
80.0	-34.0	»

**Таблица 4.** Противогололедные свойства композиций в системе  $KCH_3COO - C_3H_5(OH)_3 - H_2O$ 

Состав композиции КСН <sub>3</sub> СОО : С <sub>3</sub> Н <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	Параметры эвтектики в системе соли-вода		Плавящая способность композиции ко льду при температуре, °C	
KC113COO. C3115(O11)3	температура, °С	концентрация, мас. %	-5.0	-10.0
3:1 (75% KCH <sub>3</sub> COO +	-62.0	55.0	6.4	3.3
$+25\% C_3H_5(OH)_3$				
2:1	-59.0	57.0	6.4	3.3
1:1	-58.0	64.0	5.5	2.8
1:2	-56.0	68.0	4.9	2.6
1:3	-52.0	69.0	4.9	2.6
KCH₃COO	-62.0	47.5	7.3	4.3
$C_3H_5(OH)_3$	-46.7 [2]	66.7	4.0	2.0

равновесных условиях рассчитывали по политермам кристаллизации по формуле:

$$A = (100 - C_t)/C_t,$$

где A — плавящая способность композиции при температуре t,  $C_t$  — концентрация раствора при температуре [21]. Соотношение глицерина и ацетата калия в изучаемых разрезах варьировалось от 3:1 до 1:3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1-3 приведены данные по фазовым равновесиям в разрезах системы ацетат калия—глицерин—вода с соотношениями КСН $_3$ СОО:  $C_3$ Н $_5$ (ОН) $_3$  = 3:1,1:1 и 1:3. Данные по всем разрезам, а также по системам ацетат калия—вода и глицерин—вода представлены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, с увеличением содержания глицерина в составе композиции температура эвтектики в системе  ${\rm KCH_3COO-C_3H_5(OH)_3-H_2O}$  повышается от -62 до  $-52^{\circ}{\rm C}$ , оставаясь довольно низкой. Все композиции с соотношением ацетата калия и глицерина в пределах от 3:1 до 1:3 характеризуются хорошей плавящей способностью по отношению кольду и могут быть использованы в качестве противогололедных реагентов. Низкие температуры эвтектик, образуемых этими композициями, позволяют применять их в широком температурном интервале вплоть до  $-40...-45^{\circ}{\rm C}$ .

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия—глицерин—вода с соотношением  $KCH_3COO: C_3H_5(OH)_3$  от 3:1 до 1:3 при температурах  $0...-60^{\circ}C$ . Выявлены новые противогололедные композиции с хорошими противогололедными свойствами, эффективные при низких температурах вплоть до  $-40...-45^{\circ}C$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Борисюк Н.В.* Зимнее содержание городских дорог. М.: Инфра-Инженерия, 2019. 148 с.
- 2. *Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н., Шестачен-ко А.Ю.* // Дороги и мосты. 2016. № 2 (36). С. 69.
- 3. *Frolova E.A., Kondakov D.F., Orlova V.T. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 422. https://doi.org/10.1134/S0040579513040076

- 4. *Achkeeva M.V., Romanyuk N.V., Frolova E.A. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 4. P. 481. https://doi.org/10.1134/S0040579515040028
- Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 193.
- 6. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 5. P. 528. https://doi.org/10.1134/S0040579512050028
- 7. *Achkeeva M.V., Romanyuk N.V., Avdyushkina L.I. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 4. P. 461. https://doi.org/10.1134/S0040579514040022
- 8. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 6. С. 321.
- 9. Frolova E.A., Kondakov D.F., Nikolaev V.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 5. P. 719. https://doi.org/10.1134/S004057951505005X
- 10. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 4. P. 480. https://doi.org/10.1134/S0040579516040084
- 11. Frolova E.A., Kondakov D.F., Avdyushkina L.I. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 524. https://doi.org/10.1134/S0040579517040066
- 12. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдюшкина Л.И. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 15. https://doi.org/10.1134/S004057951805007X
- 13. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 3. С. 98.
- Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Фролова Е.А. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 2. С. 61.
- 15. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 7. С. 296. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-7-296-302
- 16. Данилов В.П. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 13. С. 589. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-13-589-595
- 17. *Орлов В.А.* Теория и практика борьбы с гололедом. М.: Воздушный транспорт, 2010. С. 117.
- Розов Ю.Н., Розов С.Ю., Френкель О.В. // Автомобильные дороги и мосты: обзор. информ. 2006. Вып. 4. 104 с.
- Беззубов Л.П. Химия жиров. М.: Пищепромиздат, 1962. 307 с.
- 20. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. https://doi.org/10.1134/S0036023619090067

#### \_ ФИЗИКОХИМИЯ \_ PACTBOPOB

УЛК 542.61: 546.442

## ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) ИЗ ХЛОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ДИФЕНИЛФОСФИНИЛАЦЕТАМИДАМИ

© 2021 г. А. Н. Туранов<sup>а, \*</sup>, В. К. Карандашев<sup>b</sup>, А. Н. Яркевич<sup>c</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия <sup>b</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

> <sup>c</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: turanov@issp.ac.ru
Поступила в редакцию 19.10.2020 г.
После доработки 05.11.2020 г.
Принята к публикации 09.11.2020 г.

Установлено, что объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов  $Ph_2P(O)CH_2C(O)N(Alk)$ — через амидный атом азота алкиленовым мостиком приводит к заметному увеличению экстракции P39(III) из хлорнокислых растворов. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента, концентрации  $HClO_4$  в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов P39(III) в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, РЗЭ(III), хлорная кислота, карбамоилметилфосфиноксиды

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040243

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Экстракционные методы широко используются для извлечения и концентрирования ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) из растворов минеральных кислот [1-4]. Известно, что бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС), в частности диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксиды (КМФО), обладают в азотнокислых средах существенно более высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и РЗЭ(III), чем монодентатные фосфорорганические соединения [5]. Влияние строения КМФО на их экстракционную способность и селективность изучено достаточно подробно [6-10]. В последнее время возрос интерес к использованию в экстракционной практике полифункциональных фосфорорганических реагентов [11–15]. Показано, что лиганды, полученные присоединением нескольких КМФО-групп к пространственно предорганизованной структурной основе, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и РЗЭ(III), чем сами КМФО [16].

Отмечена определенная зависимость экстракционной способности соединений с двумя КМФО-фрагментами от характера и способа соединения этих фрагментов. Показано, что в азотнокислых средах 1,7-бис(дибутилкарбамоил)-1,7-

(дифенилфосфинил) гептан, молекула которого содержит лве координирующие Ph<sub>2</sub>P(O)CHC(O)NBu<sub>2</sub>, соединенные через метиновые группы пентаметиленовой цепочкой, мало отличается по своей экстракционной способности по отношению к Am(III) [17] и РЗЭ(III) [18] от  $KM\Phi O Ph_2P(O)CH_2C(O)NBu_2$ . С другой стороны, объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов  $Ph_2P(O)CH_2C(O)NH$ — через амидный атом азота ди- или триэтиленгликолевой цепочкой [19], а также алкиленовым [20] или ариленовым мостиком [21] приводит к заметному увеличению экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

При переходе от азотнокислых к хлорнокислым средам экстракция U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) растворами БНФОС [22–27], а также замещенных дигликольамидов [28] и дипиколинамидов [29] значительно возрастает. Возможные причины такого "перхлоратного" эффекта обсуждались в работах [22, 23, 30, 31]. Этот эффект использован для увеличения эффективности концентрирования U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) из растворов азотной и фосфорной кислот при добавлении небольших количеств HClO<sub>4</sub> или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [24, 25].

Сведения об экстракции ионов РЗЭ(III) из перхлоратных сред соединениями, содержащими два КМФО-фрагмента, ограничены [20, 32].

Цель настоящей работы — исследование влияния характера соединения КМФО-фрагментов в молекуле экстрагента на эффективность экстракции РЗЭ(III) из хлорнокислых растворов. Для этого рассмотрено межфазное распределение РЗЭ(III) между растворами HClO<sub>4</sub> и органической фазой, содержащей соединения I—III, различающиеся длиной алкиленового мостика между координирующими фрагментами, а также со-

единение V с пиперазиновым фрагментом между фрагментами КМФО и соединение VI, молекула которого содержит две координирующие КМФО-группы, соединенные через метиновые группы пентаметиленовой цепочкой. Эффективность экстракции ионов РЗЭ(III) этими экстрагентами сопоставлена с эффективностью их экстракции монофосфорильным аналогом VII, а также с литературными данными по экстракции ионов РЗЭ(III) соединением IV [33] в сопоставимых условиях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I-III, V [34], VI, VII [35] получены известными методами.

Распределение РЗЭ(III) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.03-5.0 моль/л  $HClO_4$ . Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента  $2 \times 10^{-6}$  моль/л готовили растворением соответствующих перхлоратов в воде с последующим добавлением  $HClO_4$  до требуемой концентрации. Используемые реактивы соответствовали марке "х. ч.". В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол, хлороформ и o-ксилол марки "х. ч." без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре  $21 \pm 1$ °C и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин

в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения ( $D_{\rm Ln}$ ).

Содержание РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом массспектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием массспектрометра X-7 (Thermo Electron, США). Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HClO<sub>4</sub> в равновесных водных фазах находили потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

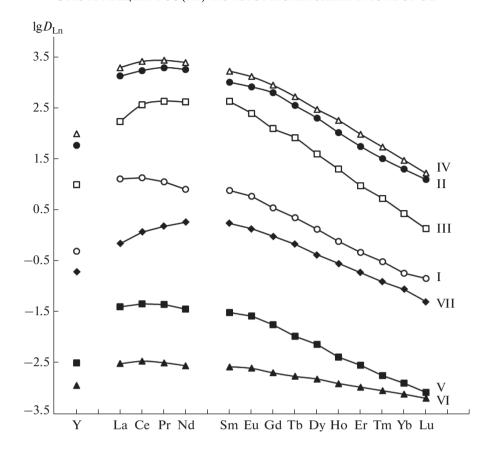
Изучена экстракция РЗЭ(III) растворами соединений I–VII в дихлорэтане с одинаковой концентрацией КМФО-групп из раствора 1 моль/л HClO<sub>4</sub>. Результаты сравнительного анализа величин коэффициентов распределения РЗЭ(III)  $(D_{\rm Ln})$  для изученных соединений представлены на рис. 1. Видно, что характер объединения координирующих фрагментов в молекуле экстрагентов I–VI существенно влияет на эффективность экстракции РЗЭ(III). Реагент VI, в молекуле которого две координирующие КМФО-группы соединены через метиновые группы пентаметиленовой цепочкой, практически не экстрагирует РЗЭ(III) в этих условиях ( $\lg D \le -2$ ). Это может быть связано с увеличением конформационной жесткости метиновых мостиков между Р=О- и С=О-группами, препятствующим бидентатной координации с ионами РЗЭ(III) [17]. Высказывалось также предположение, что уменьшение числа атомов водорода в мостике между Р=О- и С=О-группами лиганда препятствует образованию системы водородных связей с молекулами органического растворителя, сольватирующего экстрагируемый комплекс [36]. Экстракционная способность бис-КМФО V, в молекуле которого координирующие карбамоильные группы заблокированы жестким пиперазиновым фрагментом, значительно снижается по сравнению с его моноаналогом VII. Coединения I-IV экстрагируют РЗЭ(III) более эффективно, чем их моноаналог VII. Одной из причин этого может быть участие дополнительной координирующей группы в комплексообразовании с ионами Ln<sup>3+</sup>. Однако это предположение требует подтверждения путем проведения структурных исследований экстрагируемых комплексов. Зависимость  $D_{1,n}$  от числа метиленовых групп (п) в алкиленовом мостике между двумя координирующими группами  $Ph_2P(O)CH_2C(O)NAlk$  носит немонотонный характер. Наибольшие значения  $D_{\rm Ln}$  наблюдаются при n=4 и 5 (соединения II и IV). Уменьшение длины алкиленового мостика в молекуле соединения I сопровождается снижением  $D_{In}$  (рис. 1). Это может быть связано как с наличием стерических препятствий для комплексообразования с участием связанных через атом азота карбамоильных фрагментов, так и со снижением донорной способности координирующих групп экстрагента I вследствие действия индукционного эффекта. С увеличением n от 2 до 4 это действие ослабляется, и величина  $D_{\rm Ln}$  резко возрастает. Снижение  $D_{\rm Ln}$  при увеличении n от 5 до 6 (соединение III) может быть связано как с увеличением расстояния между координирующими центрами молекулы экстрагента, что препятствует полидентатной координации с ионом металла, так и с увеличением размера алкильного радикала R.

При экстракции соединениями I-VII из растворов HClO<sub>4</sub> наблюдается тенденция уменьшения  $D_{\rm Ln}$  с увеличением атомного номера (Z) РЗЭ (рис. 1). Положение Y(III) в ряду РЗЭ(III) между Ho(III) и Er(III) соответствует близости их ионных радиусов [37]. Такой же характер зависимости  $D_{\operatorname{Ln}}$ -Z отмечался ранее при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО из азотнокислых растворов [8, 38] и был объяснен увеличением энергии гидратации ионов Ln<sup>3+</sup> вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [8]. Величины фактора разделения La(III) и Lu(III) ( $\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$ ) при экстракции соединениями I-IV в дихлорэтане ( $\beta_{La/Lu} = 89.1, 107,$ 129, 120 для соединений I, II, III и IV соответственно) существенно выше, чем при экстракции КМФО VII ( $\beta_{\text{La/Lu}} = 13.8$ ). Это свидетельствует о значительном повышении селективности экстракции РЗЭ(III) из хлорнокислых растворов растворами бис-КМФО I-IV по сравнению с их моноаналогом VII.

Рассмотрено влияние концентрации  $HClO_4$  в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения P39(III) при экстракции растворами соединений I-III и VII в дихлорэтане. Увеличение концентрации  $HClO_4$  сопровождается ростом  $D_{Ln}$  во всем исследованном интервале концентраций  $HClO_4$  (рис. 2), несмотря на значительную соэкстракцию  $HClO_4$ , приводящую к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Высказывалось предположение, что протонирование экстрагента в системе с  $HClO_4$  приводит к образованию предорганизованной структуры лиганда, что способствует увеличению его экстракционной способности [31].

Методом сдвига равновесия определено стехиометрическое соотношение Ln(III): экстрагент I–III в экстрагируемых комплексах, свидетельствующее о том, что соединения I–III в дихлорэтане экстрагируют РЗЭ(III) из хлорнокислых растворов в форме дисольватов. В частности, на рис. 3 представлен угловой наклон зависимости  $\lg D_{\rm Ln} - \lg[{\rm L}]$  для соединения II, который равен  $2.0 \pm 0.1$ . В аналогичных условиях БНФОС экстрагируют РЗЭ(III) в форме три- и тетрасольватов [23, 27].

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗ $\Theta$ (III) соединениями I—III из хлорнокислых растворов. Так, при экстракции из раствора 1 моль/л HClO<sub>4</sub> растворами 0.001 моль/л соединения III значения  $\lg D_{\rm Eu}$  возрастают в ряду o-ксилол (1.77) < дихлорэтан (2.38) < нитробензол (>3.7) по мере увеличения их полярности и сольватирующей способности. Подобные зависимости наблюдались и при экстракции РЗ $\Theta$ (III) рас-



**Рис. 1.** Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) растворами 0.001 моль/л соединений I-III, IV [30], V и 0.002 моль/л соединения VII в дихлорэтане из растворов 1 моль/л HClO<sub>4</sub>.

творами БНФОС [36, 39]. При использовании хлороформа в качестве разбавителя экстракция РЗЭ(III) резко снижается ( $\lg D_{Eu} < -1.2$ ), что может быть связано с уменьшением активности экстрагента в органической фазе вследствие образования водородных связей  $P=0...HCCl_3$  [36].

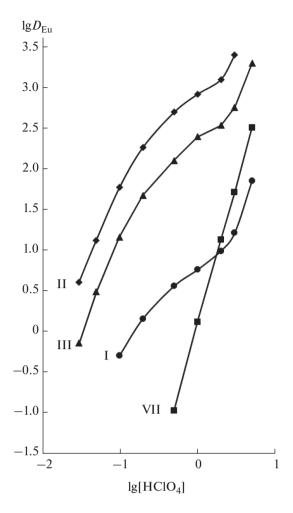
Сопоставление значений  $D_{\rm Ln}$  при экстракции  ${\rm P39(III)}$  соединениями  ${\rm I-III}$  из растворов  ${\rm HClO_4}$  и  ${\rm HNO_3}$  (табл. 1) показало, что из растворов хлорной кислоты  ${\rm P39(III)}$  экстрагируются более эффективно, чем из растворов азотной кислоты. Величина "перхлоратного" эффекта, обычно выражаемая как отношение коэффициентов распределения ионов

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения Eu(III) при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений I-III в дихлорэтане из растворов 3 моль/л  $HClO_4$  и  $HNO_3$ 

Соединение	$D_{\mathrm{Eu}}(\mathrm{HClO_4})$	$D_{\mathrm{Eu}}(\mathrm{HNO_3})$		
I	15.8	0.0095		
II	2400	0.035		
III	549	0.013		

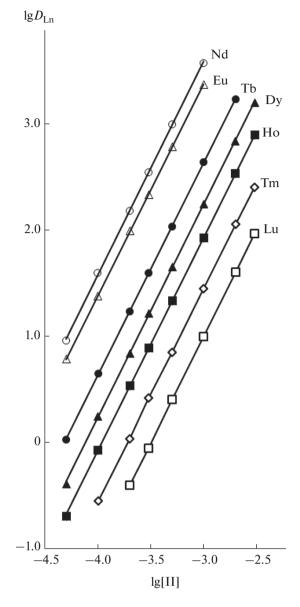
металлов при экстракции из растворов, содержащих ионы  $ClO_4^-$  и  $NO_3^-$ , в сопоставимых условиях ( $K_{ClO_4^-/NO_3^-} = D_{Ln}(ClO_4^-)/D_{Ln}(NO_3^-)$ ), составляет  $6.8 \times 10^4$  при экстракции Eu(III) растворами 0.001 моль/л соединения II в дихлорэтане из растворов 3 моль/л  $HClO_4$  и  $HNO_3$ . Кроме того, при переходе от азотнокислых сред к хлорнокислым значительно повышается селективность экстракции P39(III): величины  $\beta_{La/Lu}$  составляют 18.2 и 245 соответственно.

Поскольку ионы РЗЭ(III) практически не экстрагируются соединениями I—III из растворов соляной, серной и фосфорной кислот, исследовано влияние добавки  $HClO_4$  в водную фазу на эффективность экстракции. Установлено, что добавка 0.1 моль/л  $HClO_4$  в растворы 3 моль/л HCl,  $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$  позволяет практически количественно извлекать микроколичества P3Э(III) раствором 0.01 моль/л соединения II в дихлорэтане. Это позволяет использовать данное соединение для концентрирования ионов P3Э(III) из растворов сложного солевого состава в присутствии перхлорат-ионов.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации  $HClO_4$  в водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений I-III и 0.002 моль/л соединения VII в дихлорэтане.

Полученные результаты показали, что объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>C(O)NAlk- через амидный атом азота алкиленовым мостиком приводит к заметному увеличению эффективности и селективности экстракции РЗЭ(III) из хлорнокислых растворов. Экстракционная способность соединения V, в молекуле которого координирующие группы соединены жестким пиперазиновым фрагментом, значительно снижается по сравнению с его моноаналогом VII. Зависимость  $D_{In}$  от числа метиленовых групп (п) в алкиленовом мостике между двумя координирующими группами  $Ph_2P(O)CH_2C(O)N(R)$  носит немонотонный характер и может зависеть также от природы алкильного заместителя R. Максимальные значения  $D_{\rm Ln}$  наблюдаются при n=5. Ионы РЗЭ(III) экстрагируются соединениями I—III из растворов хлорной кислоты более эффективно и селективно, чем из растворов азотной кислоты.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов распределения P3Э(III) от концентрации соединения II в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л  $HClO_4$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2020 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИФАВ РАН (тема № 0090-2019-0008).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschnedner K.A., Eyring L. Elsevier Scince B.V., 2000. V. 28. P. 311.

- 2. Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 430. [Safiulina A.M., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 536. https://doi.org/10.1134/S0036023619040181] https://doi.org/10.1134/S0044457X19040184
- 3. *Торгов В.Г., Ткачёв С.В., Ус Т.В.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 438. [*Torgov V.G., Tkachev S.V., Us T.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. Р. 543. https://doi.org/10.1134/S0036023619040193] https://doi.org/10.1134/S0044457X19040196
- 4. *Иванова И.С., Криворотько Е.С., Илюхин А.В. и др. //*Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 538. [*Ivanova I.S., Krivorot'ko E.S., Ilyukhin A.B. et al. //*Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. Р. 666. https://doi.org/10.1134/S0036023619050097] https://doi.org/10.1134/S0044457X1905009X
- 5. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
- Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1981. № 9. С. 2121.
- 7. Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 1. P. 61.
- 8. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 3. P. 449. https://doi.org/10.1080/07366298608917877
- Чмутова М.К., Иванова Л.А., Кочеткова Н.Е. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 422.
- Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 430.
- 11. *Leoncini A.*, *Huskens J.*, *Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. P. 7229. https://doi.org/10.1039/c7cs00574a
- Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 123. https://doi.org/10.1039/c3cs60275c
- 13. Werner E.J., Biros S.M. // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. № 12. P. 2067.
- 14. *Аляпышев М.Ю.*, *Бабаин В.А.*, *Устынюк Ю.А.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 9. С. 943. [*Alyapyshev M.Yu.*, *Babain V.A.*, *Ustynyuk Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 9. Р. 943. https://doi.org/10.1070/RCR4589]
- 15. *Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г.* // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 2. С. 86.
- 16. Arnand-New F., Bohmer V., Dozol J.F. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1996. V. 2. P. 1175.
- 17. *Кочеткова Н.Е., Койро О.Э., Нестерова Н.П. и др. //* Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 338.
- 18. *Туранов А.Н.*, *Карандашев В.К.*, *Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 439. [*Turanov A.N.*, *Karandashev V.K.*, *Yarkevich A.N.* // Radiochemistry. 2012. V. 54. № 5. P. 477. https://doi.org/10.1134/S1066362212050104]
- 19. *Туранов А.Н.*, *Карандашев В.К.*, *Бондаренко Н.А.* // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 158. [*Turanov A.N.*, *Karandashev V.K.*, *Bondarenko N.A.* // Radiochemistry. 2006. V. 48. № 2. P. 175. https://doi.org/10.1134/S1066362206020147]
- 20. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. //* Радиохимия. 2010. Т. 52. № 3. С. 219. [*Turanov A.N.*,

- *Karandashev V.K.*, *Sharova E.V. et al.* // Radiochemistry. 2010. V. 52. № 3. P. 258. https://doi.org/10.1134/S1066362210030069]
- 21. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 47. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Radiochemistry. 2012. V. 54. № 1. P. 48. https://doi.org/10.1134/S1066362212010067]
- 22. *Mrochek J.E.*, *Banks C.V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 589.
- 23. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Большакова А.С.* // Радиохимия. 1978. Т. 20. № 5. С. 725.
- 24. *Smirnov I.V., Babain V.A., Shadrin A.Yu. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. V. 23. P. 1. https://doi.org/10.1081/SEI-200044381
- 25. *Чмутова М.К., Юссонуа М., Литвина М.Н. и др. //* Радиохимия. 1990. Т. 32. № 4. С. 56.
- 26. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Нестерова Н.П. и др. //* Радиохимия. 1990. Т. 32. № 5. С. 88.
- 27. *Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. № 3. P. 439. https://doi.org/10.1080/07366299208918114
- Tachimori S., Sasaki Y., Suzuki S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. V. 20. P. 687. https://doi.org/10.1081/SEI-120016073
- 29. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Антонов Н.Г., Смирнов И.В. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1827. [Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Antonov N.G., Smirnov I.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 11. P. 1808. https://doi.org/10.1134/S1070427206110139]
- 30. Nash K. // Sep. Sci. Technol. 1999. V. 34. P. 911.
- 31. *Смирнов И.В.* // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 1. С. 40. [*Smirnov I.V.* // Radiochemistry. 2007. V. 49. № 1. P. 44. https://doi.org/10.1134/S1066362207010080]
- 32. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А. //* Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1923. [*Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. Р. 1801. https://doi.org/10.1134/S0036023608110223]
- 33. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. V. 30. P. 604. https://doi.org/10.1080/07366299.2012.671117
- 34. Яркевич А.Н., Брель В.К., Махаева Г.Ф. и др. // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 7. С. 1120. [Yarkevich A.N., Brel V.K., Makhaeva G.F. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 7. P. 1644. https://doi.org/10.1134/S1070363215070129]
- 35. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В. и др. //* Журн. общей химии. 1999. Т. 69. № 7. С. 1109. [*Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N. et al. //* Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. № 7. P. 1068.]
- 36. Розен А.М., Никифоров А.С., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 667.
- 37. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- 38. Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 6. С. 525.
- 39. *Шадрин А.Ю.*, *Бабаин В.А.*, *Киселева Р.Н.* // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45. [*Shadrin A.Yu.*, *Babain V.A.*, *Kiseleva R.N.* // Radiochemistry. 1993. V. 35. № 1. Р. 30.]

#### \_\_ ФИЗИКОХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УЛК 544.726+546.571

# ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДИНАМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНОСТИРОЛАМИ

© 2021 г. Л. М. к. Алифханова<sup>а, \*</sup>, Ю. С. Петрова<sup>а</sup>, С. Н. Босенко<sup>а</sup>, Л. К. Неудачина<sup>a</sup>, А. В. Пестов<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: alifkhanova@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.08.2020 г. После доработки 17.10.2020 г. Принята к публикации 20.10.2020 г.

Изучена селективность сорбции ионов серебра(I) сульфоэтилированными полиаминостиролами в динамических условиях. Показано, что селективность извлечения ионов серебра(I) в присутствии ионов меди(II) максимальна при рН 6.0 и скорости пропускания раствора 2 мл/мин. Получены динамические выходные кривые сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфоэтилированными полиаминостиролами при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе. Установлено, что с увеличением степени модифицирования полиаминостирола увеличивается селективность сорбции ионов серебра(I) из растворов сложного состава. Проведена математическая обработка полученных динамических кривых моделями Томаса, Адамса—Бохарта и Юна—Нельсона. Определены значения динамической емкости сорбентов, константы скорости реакции, время выхода 50% сорбата. Показано, что для количественной десорбции ионов серебра(I) с поверхности сорбентов достаточно 20.0 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л.

*Ключевые слова:* ионы металлов, селективная сорбция, сульфопроизводные, динамическая емкость **DOI:** 10.31857/S0044457X21040036

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Серебро – металл, который широко используется в промышленности для изготовления ювелирных изделий, контактов, припоев, проводников, кино-, фотоматериалов и т.д. Применение в различных областях находят и соединения серебра: галогениды серебра(І) используются для изготовления фотографических пленок; дисцианоаргентат(I) натрия применяется в процессе серебрения гальваническим методом для изготовления столовых изделий, нитраты серебра(I) используются при изготовлении зеркал, получении токопроводящего слоя, в составе медицинских препаратов, таких как протаргол, колларгол и др. [1, 2]. Наночастицы серебра применяют для распознавания биологических объектов, а также в медицинской диагностике и биотехнологии [3]. С другой стороны, серебро является ферментным ядом и способно накапливаться в различных объектах окружающей среды и оказывать отрицательное влияние на ее состояние [1].

Предварительное сорбционное концентрирование серебра(І) при его определении в различных объектах позволяет значительно понизить предел его определения, осуществить "сброс" матрицы при анализе многокомпонентных проб, избежать спектральных наложений при использовании спектроскопических методов анализа. За последние 5 лет для извлечения серебра(I) предложены различные материалы природного происхождения [4-6], функционализированные сорбенты на основе неорганических [7–10] и органических матриц [11-13]. Однако многие из них характеризуются относительно невысокой селективностью: на извлечение серебра(I) оказывают мешающее влияние ионы свинца [14], меди(II), никеля(II), кобальта(II) [15, 16] и др. В ряде случаев сорбция исследуется из индивидуальных [17, 18], бинарных [19, 20], трехкомпонентных [11] растворов, что не позволяет достаточно полно охарактеризовать селективные свойства сорбентов.

Ранее [21, 22] изучены сорбционные свойства сульфоэтилированных полиаминостиролов с различными степенями модифицирования по отношению к ряду ионов переходных и щелочноземельных металлов в статических условиях. Показано, что сорбенты селективно извлекают ионы серебра(I), наибольшим мешающим влиянием обладают ионы меди(II). Значительный интерес представляет исследование сорбции в динамическом режиме, который во многих случаях обеспечивает более высокую эффективность разделения ионов металлов, не требует разделения фаз после сорбции и позволяет автоматизировать процесс разделения и концентрирования [23].

Целью настоящей работы является оптимизация условий селективного извлечения серебра(I) из растворов сложного состава материалами на основе сульфоэтилированного полиаминостирола в динамических условиях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфоэтилированный полиаминостирол со степенями замещения атомов водорода аминогруппы 0.5, 0.7 и 1.0 (СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7 и СЭПАС 1.0 соответственно) получали и идентифицировали по методикам, описанным в работах [21, 22].

### Исследование сорбции ионов металлов СЭПАС в динамических условиях

Для выявления закономерностей влияния различных факторов (рН и скорости пропускания раствора, массы сорбента) на селективность сорбции ионов серебра(I) относительно меди(II) СЭПАС в динамических условиях использовали фракцию сорбента с диаметром зерна <0.071 мм. Исследование влияния кислотности среды на селективность сорбции ионов металлов СЭПАС проводили путем пропускания аммиачно-ацетатного буферного раствора с фиксированным значением рН (5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0), содержащего медь(II) и серебро(I) в концентрациях  $5 \times 10^{-4}$  моль/л, через концентрирующий патрон, в который предварительно помещали 0.0500 г сорбента с определенной степенью модифицирования. На выходе из патрона отбирали раствор порциями по 10.0 мл. Аналогично проводили исследование влияния скорости пропускания раствора (1, 2 и 5 мл/мин) и массы сорбента (50, 100 мг) на селективность сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС. Влияние степени сульфоэтилирования полиаминостирола на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов проводили при следующих условиях: рН 6.0, скорость пропускания раствора 2 мл/мин, масса сорбента

0.1000 г. После проведения сорбции осуществляли десорбцию ионов металлов путем пропускания через концентрирующий патрон с сорбентом 1 М раствора азотной кислоты.

Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции и десорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивносвязанной плазмой (iCAP 6500 Duo Thermo Electron).

По результатам экспериментов строили динамические выходные кривые в координатах  $C/C_0 = f(V)$ .

Полную динамическую обменную емкость ( $\mathbf{ДOE}$ , мкмоль/г) сорбентов рассчитывали по формуле:

$$ДОЕ = \frac{V_0 C_0 - \Sigma(VC)}{gM}, \tag{1}$$

где  $V_0$  — общий объем выходящего раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций выходящего и исходного раствора, мг/л; V — объем порции выходящего раствора, 10.0 мл; C — концентрация в порции выходящего раствора, мг/л; g — масса навески сорбента, r; M — молярная масса определяемого металла, r/моль.

Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра(I) по отношению к меди(II) ( $K_{\rm Ag(I)/Cu(II)}$ ) рассчитывали как отношение коэффициентов распределения ионов меди(II) и серебра(I) между раствором и сорбентом [24].

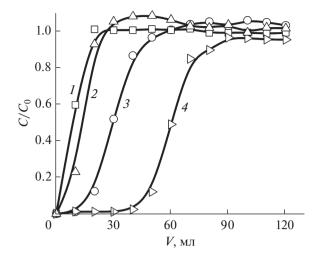
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) СЭПАС 1.0 в динамическом режиме

Ранее [22] показано, что в статических условиях возрастание степени модифицирования полиаминостирола приводит к увеличению селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II). Поэтому для оптимизации условий избирательного извлечения серебра(I) выбран сорбент с максимальной степенью модифицирования — СЭПАС 1.0.

Первым этапом исследования свойств СЭПАС 1.0 было изучение влияния кислотности среды на сорбцию ионов серебра(I) в присутствии меди(II) в динамических условиях. Получены динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭПАС 1.0 при различных значениях кислотности. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости, полученные при рН 5.0 и 6.0 (рис. 1). В табл. 1 приведены значения ДОЕ сорбента по ионам меди(II) и серебра(I) и коэффициентов селективности  $K_{\rm Ag(I)/Cu(II)}$ .

Из полученных результатов, представленных в табл. 1, видно, что из аммиачно-ацетатного буферного раствора в наибольшей степени ионы се-



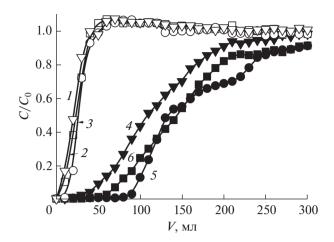
**Рис. 1.** Динамические выходные кривые сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС 1.0 в зависимости от кислотности среды. Скорость пропускания раствора 2 мл/мин, масса сорбента 0.0500 г. Аммиачноацетатный буферный раствор: Cu(II): I-pH 5.0, 2-pH 6.0; Ag(I): 3-pH 5.0, 4-pH 6.0.

ребра(I) извлекаются СЭПАС 1.0 при рН 6.5, однако селективность их извлечения из бинарного раствора выше при рН 6.0. Низкие значения ДОЕ СЭПАС при рН 5.0-5.5 связаны с высокой степенью протонирования аминогрупп сорбента, а при рН 7.0-7.5 - с образованием устойчивых аммиачных комплексов серебра(I) в растворе. По сравнению со статическим режимом [22] в динамических условиях сорбция серебра(I) в значительно большей степени зависит от кислотности раствора, однако наибольшая селективность сорбшии данного иона в обоих случаях реализуется при рН 6.0. В этих условиях на динамических кривых сорбции серебра(I) наблюдается участок, соответствующий его количественному извлечению, что определяет перспективность использования сорбента для предварительного селективного концентрирования данного иона.

Влияние скорости пропускания раствора на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) СЭПАС 1.0 в динамическом режиме

Исследование скорости пропускания на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) СЭПАС 1.0 проводили при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе с рН 6.0, полученные зависимости приведены на рис. 2.

Рассчитаны значения динамической обменной емкости и коэффициентов селективности  $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$  СЭПАС 1.0 для различных скоростей пропускания раствора (табл. 2).



**Рис. 2.** Влияние скорости пропускания раствора на сорбцию ионов меди(II) и серебра(I) СЭПАС в динамическом режиме. Масса сорбента 0.0500 г. Скорость пропускания раствора: 5 мл/мин (1 - Cu(II), 4 - Ag(I)), 2 мл/мин (2 - Cu(II), 5 - Ag(I)), 1 мл/мин (3 - Cu(II), 6 - Ag(I)).

Установлено, что с увеличением скорости пропускания раствора сорбция серебра(I) и меди(II) СЭПАС 1.0 изменяется немонотонно. Наибольшие значения ДОЕ по исследуемым ионам металлов и коэффициентов селективности наблюдаются при скорости пропускания раствора 2 мл/мин. Меньшие значения ДОЕ при скорости пропускания раствора 5 мл/мин связаны с меньшим временем взаимодействия сорбента и сорбата. При наименьшей скорости пропускания (1 мл/мин) значительный вклад в механизм сорбции вносит комплексообразование функциональных групп СЭПАС с медью(II) и серебром(I). В этом случае один ион металла координирует несколько функциональных групп сорбента (в соответствии со своим координационным числом), что определяет меньшие значения ДОЕ по сравнению со скоростью пропускания раствора 2 мл/мин, в случае которой вклад комплексообразования по сравнению с ионным обменом может быть несколько меньше.

Из рис. 2 видно, что на начальном участке динамических выходных кривых сорбции меди(II) СЭПАС 1.0 (при V = 50-130 мл) количество ме-

**Таблица 1.** Влияние кислотности среды на значения ДОЕ и коэффициентов селективности  $K_{\mathrm{Ag(I)/Cu(II)}}$  СЭПАС 1.0

Парамет	pН							
Параметр		5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
ДОЕ, мкмоль/г	икмоль/г Ag(I)		314	460	501	346	345	
	40	45	48	89	66	88		
$K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$		10.0	93	28.6	53	19.5	10.4	

**Таблица 2.** Влияние скорости пропускания раствора на значения ДОЕ (мкмоль/г) СЭПАС 1.0 по ионам серебра(I) и меди(II) и коэффициентов селективности  $K_{\rm Ag(I)/Cu(II)}$ 

Ион	Скорость пропускания раствора, мл/мин						
металла	1	2	5				
Ag(I)	667	734	510				
Cu(II)	71.2	100	50.5				
$K_{Ag(I)/Cu(II)}$	2.04	2.69	2.51				

ди(II) в фильтрате превышает ее концентрацию в исходном растворе (на соответствующих кривых сорбции данного иона значение  $C/C_0$  превышает 1). Очевидно, это связано с вытеснением меди(II) ионами серебра (I), образующего с функциональными группами сорбента более устойчивые комплексы.

Влияние массы сульфоэтилированного полиаминостирола на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) в динамических условиях

Исследование влияния массы СЭПАС 1.0 на сорбцию ионов серебра(I) и меди(II) проводили при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе в диапазоне массы сорбента 50-100 мг. Значения динамической емкости и коэффициентов селективности  $K_{\rm Ag(I)/Cu(II)}$  СЭПАС 1.0 для различных масс сорбента приведены в табл. 3.

Установлено, что с увеличением массы СЭПАС 1.0 увеличивается ДОЕ по ионам меди(II) и серебра(I) и коэффициент селективности  $K_{\rm Ag(I)/Cu(II)}$ . Влияние массы на сорбцию ионов серебра(I) и меди(II) объясняется с точки зрения теории тарелок: согласно основному уравнению данной теории, эффективность разделения компонентов возрастает с увеличением длины колонки (высоты сорбционного слоя) [24].

Исследование влияния степени сульфоэтилирования полиаминостирола на селективность сорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе в динамических условиях

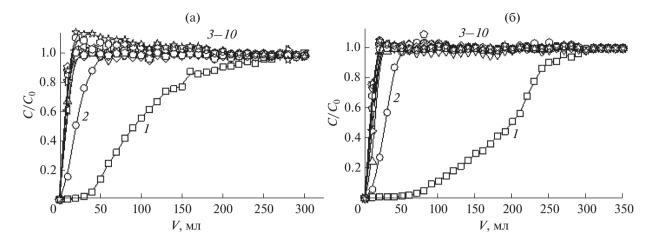
Исследование влияния степени сульфоэтилирования полиаминостирола на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАС 1.0 проведено в условиях, соответствующих наибольшей селективности сорбщии серебра(I) по сравнению с медью(II). В качестве примера на рис. 3 приведены динамические выходные кривые сорбции, полученные для СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0. Значения ДОЕ сорбентов и коэффициентов селективности  $K_{\rm Ag(I)/Cu(II)}$  СЭПАС с различными степенями модифицирования приведены в табл. 4.

Из рис. 3 видно, что на начальном участке динамических выходных кривых сорбции ряда сопутствующих ионов металлов (бария(II), кальция(II), кадмия(II), кобальта(II), магния(II), никеля(II), стронция(II) и цинка(II)) СЭПАС (при V = 20-90 мл) наблюдается увеличение их концентрации в фильтрате по сравнению с исходным раствором (на соответствующих кривых сорбции ионов металлов значение  $C/C_0$  превышает 1). В наибольшей степени этот эффект проявляется для СЭПАС 0.5 и значительно уменьшается с увеличением степени сульфоэтилирования сорбента. Наблюдаемое явление объясняется вытеснением с поверхности СЭПАС ионов, быстро сорбирующихся в первые минуты контакта фаз серебром(I), образующим с функциональными группами сорбента наиболее устойчивые комплексные соединения.

Установлено, что увеличение степени модифицирования (СМ) сорбентов сульфоэтильными группами приводит к значительному возрастанию ДОЕ СЭПАС по ионам серебра(I). ДОЕ по сопутствующим ионам металлов существенно меньше и изменяется немонотонно с ростом СМ СЭПАС. В случае ионов бария(II), стронция(II), кальция(II) и магния(II) наблюдается возрастание ДОЕ с увеличением содержания сульфоэтильных групп в составе сорбента, что позволяет сделать вывод об извлечении этих ионов за счет электростатиче-

Таблица 3. Влияние массы СЭПАС на сорбцию ионов серебра(I) и меди(II) в динамических условиях

Масса СЭПАС 1.0, мг	Ион металла	ДОЕ, мкмоль/г	$K_{\mathrm{Ag(I)/Cu(II)}}$
50	Ag(I)	343	2.20
	Cu(II)	38	
100	Ag(I)	734	2.69
	Cu(II)	100	



**Рис. 3.** Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭПАС 0.5 (а) и СЭПАС 1.0 (б). Совместное присутствие ионов металлов в растворе. Скорость пропускания раствора 2 мл/мин, масса сорбента 0.1000 г. I - Ag(I), 2 - Cu(II), 3-10 - Ni(II), Ba(II), Sr(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II), Cn(II), Co(II) соответственно.

ского взаимодействия с рассматриваемыми группами.

Ранее [25] для сорбентов на основе сульфоэтилированного хитозана (СЭХ) выявлена аналогичная закономерность влияния СМ на сорбцию ионов щелочноземельных металлов в динамических условиях. Однако в случае СЭХ рост СМ приводит к значительному уменьшению сорбции серебра(I): при переходе от СЭХ 0.5 к СЭХ 1.0 ДОЕ по серебру(I) уменьшается от 90.0 до 71.6 мкмоль/г [25]. Аналогичная закономерность характерна и для сорбции в статических условиях [26]. Это связано с понижением общей основности атома азота аминогруппы СЭХ при увеличении степени его модифицирования. Данное обстоятельство приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений, образуемых ионами серебра(I) с функциональными группами СЭХ. Очевидно, что в случае СЭПАС увеличение СМ сорбента тоже должно приводить к уменьшению основности атома азота аминогруппы. Однако рост СМ данного сорбента в статических условиях не оказывает значительного влияния на сорбцию серебpa(I) [22], а в динамических — приводит к возрастанию ДОЕ по данному иону, значения которых превышают соответствующие значения для СЭХ в 10 раз. Это обстоятельство объясняется, во-пер-

меньшей молекулярной массой звена СЭПАС по сравнению с СЭХ, что определяет большие значения ДОЕ по серебру(І) и относительно меньшее мешающее влияние со стороны сопутствующих ионов металлов. Во-вторых, более близкое расположение аминогрупп по отношению друг к другу в случае СЭПАС в большей степени отвечает требованиям центрального атома: известно [27], что для серебра(I) характерно КЧ = 2 и комплексы линейной геометрии. В-третьих, аминогруппы в составе полиаминостирола  $(pK_a = 7.44 [28])$  обладают большей основностью по сравнению с хитозаном (р $K_a = 6.39 - 6.51$  [29]), что определяет большую устойчивость комплексов, образуемых СЭПАС с серебром(I), по сравнению с СЭХ.

В целом селективные свойства СЭПАС и СЭХ коррелируют с комплексообразующими свойствами их мономерного аналога — таурина, образующего наиболее устойчивые комплексы с медью(II) и серебром(I) [30].

Выявленная ранее [22] в статических условиях закономерность возрастания селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) СЭПАС сохраняется и в динамическом режиме (табл. 4).

**Таблица 4.** Влияние степени модифицирования (СМ) полиаминостирола на значения ДОЕ по ионам металлов и коэффициентов селективности  $K_{\mathrm{Ag(I)/Cu(II)}}$  в условиях конкурентной сорбции

СМ	ДОЕ, мкмоль/г									K. ava an	
CIVI	Ag(I)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	$\Lambda_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$
0.5	459	86	2.6	0	23	0	8.3	5.0	8.3	23	1.94
0.7	694	115	20	0	28	0	4.0	3.0	17	28	2.60
1.0	759	87	28	0	14	6.3	8.8	8.3	38	36	3.52

Таблица 5. Сравнительные характеристики сорбционных материалов для извлечения серебра(I)

Сорбционный материал	Ион металла	ДОЕ, мкмоль/г	Условия эксперимента	Литература
Хлорметилированный полистирол, модифицированный меркаптобензотиазолом	Ag(I)	493	рН 2; $F = 5$ мл/мин; $C_0 = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л	[31]
Гранулы кофе, модифицированные поливиниловым спиртом и борной кислотой	Ag(I)	76.9	рН 6; $F = 0.5$ мл/мин; $C_0 = 9.3 \times 10^{-5}$ моль/л	[32]
Хитозан	Ag(I)	389	рН 6; $F = 0.6 - 0.7$ мл/мин; $C_0 = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л	[33]
Биосорбент "Sargassum Filipendula"	Ag(I) Cu(II)	387 642	$pH 5; F = 0.5 \text{ мл/мин};$ $C_0 = 1-3 \text{ моль/л}$	[34]
Нанопористый силикагель, модифицированный 3,4- дигидроксибензальдегидом	Ag(I), Au(III), Cu(II), Pd(II)	1480 1472 2045 1456	рН 5; $F = 16-18 \text{ мл/мин;}$ $C_{0 \text{ (Ag(I))}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$ $C_{0(\text{Au(III)})} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$ $C_{0(\text{Cu(II)})} = 3.1 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$ $C_{0(\text{Pd(III)})} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$	[35]
Дитиооксамидированный полисилоксан	Ag(I) Cu(II) Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II)	1150 150 <10	рН 6; $F = 2$ мл/мин; $C_0 = 2 \times 10^{-4}$ моль/л	[36]
CЭX 1.0	Ag(I) Cu(II) Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II) Sr(II), Ba(II)	71.6 34.4 <10.7	рН 6.5; $F = 1$ мл/мин; $C_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л	[25]
СЭПАС 1.0	Ag(I) Cu(II) Ni(II), Ba(II), Sr(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II), Zn(II), Co(II)	759 87 28–38 6.3–14	рН 6; $F = 2$ мл/мин; $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л	Настоящая работа

Примечание. F — скорость пропускания раствора,  $C_0$  — концентрация исходного раствора.

Определенный интерес представляет сравнение сорбционных характеристик исследуемых материалов с литературными данными. В табл. 5 обобщены результаты, характеризующие сорбцию серебра(I) различными сорбентами в динамических условиях из индивидуальных, бинарных и многокомпонентных растворов.

Из данных табл. 5 видно, что значения ДОЕ сорбентов в значительной степени зависят от условий эксперимента: начальной концентрации ионов металлов, кислотности раствора, скорости его пропускания и массы сорбционного материала. Тем не менее значения ДОЕ СЭПАС 1.0 по серебру(I) сопоставимы с аналогичными значениями для других исследованных сорбентов, а в ряде случаев значительно превосходят их. К тому же в

случае бинарных и многокомпонентных растворов помимо ионов серебра(I) в значительной степени рассмотренными материалами сорбируются и другие ионы металлов [34, 35]. Сравнивая сорбционные характеристики сульфоэтилированных аминополимеров (табл. 1), можно заметить, что СЭПАС имеет более высокие значения ДОЕ по ионам серебра(I), чем СЭХ, что наглядно демонстрирует преимущества использования синтетической матрицы.

## Математическая обработка динамических выходных кривых

Математическое компьютерное моделирование динамических кривых сорбции является важ-

Таблица 6. Результаты обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС с различными степенями модифицирования моделями Адамса—Бохарда, Томаса, Юна—Нельсона

	Параметры, единицы измерения	Степень модифицирования СЭПАС							
Модель		0.5	0.7	1.0	0.5	0.7	1.0		
			Ag(I)			Cu(II)			
Адамса-Бохарта	$k_{\rm AB} \times 10^4$ , л/(мин мг)	1.92	3.18	2.61	1.30	1.59	2.31		
	$N_0$ , мкмоль/г	860	980	1027	220	273	180		
	$R^2$	0.827	0.954	0.971	0.823	0.931	0.949		
Томаса	$k_{\mathrm{Th}}$ , мл/(мг мин)	1.25	1.60	0.85	8.13	8.94	10.63		
	$Q_0$ , мкмоль/г	447	721	750	113	184	120		
	$R^2$	0.983	0.996	0.992	0.984	0.982	0.996		
Юна-Нельсона	$k_{\rm YN} \times 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	3.06	3.98	2.23	14.0	15.6	14.6		
	т, мин	98.7	156	154	20.9	33.5	27.7		
	$R^2$	0.983	0.996	0.992	0.984	0.982	0.996		

Примечание.  $k_{\rm AB}$  — константа скорости адсорбции, описывающая массоперенос из жидкости в твердую фазу;  $N_0$  — динамическая емкость колонки;  $k_{\rm Th}$  — константа скорости Томаса;  $Q_0$  — максимальное извлечение иона металла;  $k_{\rm YN}$  — константа скорости, 1/мин;  $\tau$  — время, требуемое для выхода из колонки 50% сорбата, мин.

ной с практической точки зрения задачей: определяемые при этом параметры (константа скорости сорбции, емкость колонки и т.д.) позволяют спрогнозировать вид динамических кривых сорбции при различных значениях высоты колонки, скорости пропускания раствора, исходной концентрации компонента. Опубликовано большое число работ [37—41], в которых рассмотрена возможность применения различных математических моделей для описания процесса сорбции и определения его параметров в динамическом режиме.

В настоящей работе полученные динамические выходные кривые сорбции ионов серебра(I) и меди(II) обрабатывали наиболее широко применяемыми моделями Томаса, Юна—Нельсона и Адамса—Бохарта [42].

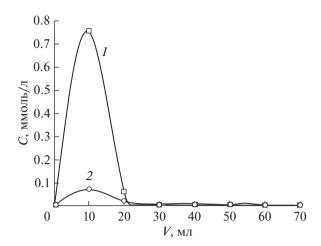
Для описания динамики сорбции и определения значений параметров моделей для ионов серебра(I) и меди(II) проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета OriginPro 8.0.

Из полученных результатов (табл. 6) видно, что константы скорости сорбции ионов серебра(I) СЭПАС, полученные при обработке зависимостей моделями Адамса—Бохарда, Томаса, Юна—Нельсона, для всех степеней модифицирования близки между собой. Аналогичный результат получен и для ионов меди(II). Анализируя полученные значения коэффициентов корреляции ( $\mathbb{R}^2$ ), можно сделать вывод, что наилучшим образом динамические выходные кривые сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС описываются моделями Юна—Нельсона и Томаса. Поскольку

данные модели имеют одинаковые формы уравнения, значения коэффициентов корреляции совпадают. Между тем параметры, входящие в уравнения моделей Томаса и Юна-Нельсона, имеют различный физический смысл. Так, применение уравнения Томаса для обработки динамических выходных кривых позволяет рассчитать значения константы скорости сорбции (в мл/(мг мин)) и емкости колонки, уравнения Юна-Нельсона значения константы скорости сорбции (в мин-1) и время, требуемое для выхода из колонки 50% сорбата. Расчетные значения динамической емкости из уравнений Адамса-Бохарда, Томаса, Юна-Нельсона несколько превышают экспериментально полученные данные (табл. 6). Наиболее хорошо с экспериментальными данными согласуются значения ДОЕ, рассчитанные путем обработки кривых с помощью уравнения Томаса, что согласуется с соответствующими коэффициентами корреляции.

## Исследование регенерационных свойств СЭПАС в динамических условиях

Регенерационные свойства сорбента являются важным показателем, отражающим возможность его повторного использования. Для десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов обычно применяют растворы минеральных кислот, слабых оснований или комплексообразующих веществ [43]. Чтобы оценить регенерационные свойства сорбентов, исследовали десорбцию ионов меди(II) и серебра(I) с поверхности СЭПАС в динамических условиях. Для этого после проведения сорбции рассматриваемых ионов 1 М раствор



**Рис. 4.** Зависимость концентрации серебра(I) и меди(II) от объема элюата. I - Ag(I), 2 - Cu(II).

азотной кислоты объемом 70.0 мл пропускали со скоростью 2 мл/мин через концентрирующий патрон, заполненный 0.1000 г СЭПАС. Кривые элюирования (зависимость концентрации серебра(I) и меди(II) от объема элюата) ионов металлов с поверхности СЭПАС раствором азотной кислоты приведены на рис. 4.

По результатам проведенных исследований установлено, что ионы серебра(I) и меди(II) количественно десорбируются с поверхности СЭПАС 1 М раствором азотной кислоты. При этом для полной десорбции ионов меди(II) и серебра(I) в рассматриваемых условиях достаточно 20 мл раствора регенеранта (рис. 4). Большая часть серебра(І) десорбируется уже первой порцией раствора азотной кислоты. Таким образом, показано, что поверхность исследуемых сорбентов может быть полностью регенерирована с использованием относительно небольшого количества разбавленного раствора азотной кислоты. Кроме того, установлено, что в таких условиях сорбенты могут выдерживать минимум три цикла сорбциядесорбция без существенной потери емкости.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена закономерность увеличения динамической емкости и селективности сорбции ионов серебра(I) сорбентом на основе сульфоэтилированного полиаминостирола с увеличением степени его модифицирования в присутствии ряда сопутствующих ионов переходных и щелочноземельных металлов. Путем математической обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС моделями Томаса, Адамса—Бохарда и Юна—Нельсона определены значения параметров сорбции, в том числе значения констант скорости и динамической емкости по исследуемым ионам металлов. Установлено,

что наибольшей селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) отвечает скорость пропускания раствора 2 мл/мин и рН 6.0 Показано, что поверхность СЭПАС может быть полностью регенерирована в динамических условиях при использовании 20.0 мл 1 М раствора азотной кислоты. Показано, что использование синтетической полиаминостирольной матрицы для синтеза сульфоэтилированных материалов позволяет получить более эффективный сорбент для селективной сорбции серебра(I) по сравнению с хитозаном.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90081. Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Хухрянский В.Г.* Химия биогенных элементов. Киев: Выща шк., 1990. 207 с.
- 2. *Скальный А.В.* Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Оникс 21 век; Мир, 2004. 216 с.
- 3. *Садовников С.И.* // Журн. неорган. химии. 2019. T. 64. № 10. С. 1116. [*Sadovnikov S.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1309. https://doi.org/10.1134/S0036023619100115] https://doi.org/10.1134/S0044457X19100118
- 4. *Cantuaria M.L.*, *De Almeida Neto A.F.*, *Nascimento E.S. et al.* // J. Clean. Prod. 2016. V. 112. P. 1112. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.021
- Freitas E.D., Carmo A.C.R., Almeida Neto A.F., Vieira M.G.A. // Appl. Clay Sci. 2017. V. 137. P. 69. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.016
- Staron P., Chwastowski J., Banach M. // J. Clean. Prod. 2017. V. 149. P. 290. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.116
- 7. *Zhang L., Zhang G., Wang S. et al.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 71. P. 330. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.001
- Hong M., Wang X., You W. et al. // Int. J. Chem. Eng. 2017. V. 313. P. 1278. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.030
- 9. *Taheri R., Bahramifar N., Zarghami M. et al.* // Powder Technol. 2017. V. 321. P. 44. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.022
- Ding L., Shao P., Luo Y. et al. // Chem. Eng. J. 2019.
   V. 382. № 123009.
   https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123009
- Pestov A.V., Privar Yu.O., Ustinov A.Yu. // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 323. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.066
- Liu X., Yang L., Luo X. et al. // Chem. Eng. J. 2018.
   V. 348. P. 224. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.179

- 13. *Bhattarai S., Kim J., Yun Y. et al.* // React. Funct. Polym. 2016. V. 105. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.05.013
- Huang Y., Zhao W., Zhang X. // Chem. Eng. J. 2019.
   V. 375. № 121935.
   https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121935
- 15. *Wang S., Li H., Chen X.* // J. Environ. Sci. 2012. V. 24. № 12. P. 2166. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61052-8
- Mahlangua T., Das R., Abia L.K. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 360. P. 423. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.231
- 17. *Kadukova J.* // Bioresour. Technol. 2016. V. 216. P. 406. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.104
- Anekthirakun P., Imyim A. // Microchem J. 2019. V. 145.
   P. 470.
   https://doi.org/10.1016/i.microc.2018.11.008
- Zhang M., Zhang Y., Helleur R. // Chem. Eng. J. 2015.
   V. 264. P. 56. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062
- 20. *Xiong C., Wang S., Zhang L. et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 254 P. 340. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.129
- 21. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 9. С. 1211. [Petrova Y.S., Alifkhanova L.M.k., Neudachina L.K. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 9. P. 1500. https://doi.org/10.1134/s1070427216090184]
- 22. *Alifkhanova L.M.k.*, *Pestov A.V.*, *Mekhaev A.V. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 1. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846
- 23. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
- 24. *Marhol M.* Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry. Prague: Academia, 1982.
- 25. *Petrova Yu.S.*, *Pestov A.V.*, *Neudachina L.K.* // Sep. Sci. Technol. 2016. V. 51. № 9. https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1157085
- Petrova Y.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al. // J. Hazard. Mater. 2015. V. 299. P. 696. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001
- 27. *Umland F., Iansen A., Tirig D.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Химия, 1975. 532 с.
- Басаргин Н.Н., Островская Е.Р., Юшкова Е.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2006. V. 80. № 1. С. 127.

- [*Basargin N.N., Oskotskaya E.R., Yushkova E.Yu. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 1. P. 115. https://doi.org/10.1134/S0036024406010183]
- Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N. et al. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 65. P. 194. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.001
- 30. *Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 697. [*Petrova Yu.S., Neudachina L.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 617. https://doi.org/10.1134/s0036023613050173] https://doi.org/10.7868/S0044457X13050176
- 31. *El-Menshawy A.M., Kenawy I.M., El-Asmy A.A.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. P. 523. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.116
- 32. *Jeon C.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 53. № 25. P. 261. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.034
- Lasko C.L., Hurst M.P. // Environ. Sci. Technol. 1999.
   V. 33. № 20. P. 3622.
   https://doi.org/10.1021/es980443r
- Nascimento Júnior W.J., Silva M.G.C., Vieira M.G.A. // J. Water Process Eng. 2020. V. 36. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101294
- 35. *Behbahani M., Najafi F., Amini M.M. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 4. P. 2248. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.057
- Kholmogorova A.S., Chernysh M.L., Neudachina L.K. et al. // React. Funct. Polym. 2020. V. 151. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104596
- Calero M., Ronda A., Pérez A. et al. // Desal. and Water Treat. 2016. V. 57. P. 25140. https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1150209
- 38. *Tofan L., Paduraru C., Teodosiu C. et al.* // Cellul. Chem. Technol. 2015. V. 49. P. 219.
- Malkoc E., Nuhoglu Y. // J. Hazard Mater. 2006. V. 135. P. 328. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.070
- 40. *Kavianinia I., Plieger P.G.* // Carbohydr. Polym. 2012. V. 90. № 2. P. 875. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.014
- 41. *Simantiraki F., Gidarakos E.* // J. Environ. Manage. 2015. V. 159. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.043
- 42. *Arima A.L.*, *Neves K.*, *Quina M.J. et al.* // J. Clean. Prod. 2018. V. 183. P. 272. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.094
- 43. *Мясоедова Г.В.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.

#### \_\_ ФИЗИКОХИМИЯ \_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 546.93

## СОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ НАНЕСЕННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

© 2021 г. Н. М. Боднарь<sup>а</sup>, Т. М. Буслаева<sup>а, \*</sup>, Г. В. Эрлих<sup>b</sup>, Т. А. Марютина<sup>c</sup>, Е. В. Копылова<sup>d</sup>, П. Г. Мингалев<sup>b</sup>

<sup>а</sup>МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия <sup>d</sup>МИРЭА — Российский технологический университет (Физико-технологический институт), пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

\*e-mail: buslaevatm@mail.ru
Поступила в редакцию 05.11.2020 г.
После доработки 20.11.2020 г.
Принята к публикации 26.11.2020 г.

Работа посвящена выделению хлоридных комплексов платиновых металлов, в частности  $[IrCl_6]^{3-}$ и  $[IrCl_6]^{2-}$ , из солянокислых растворов с различным содержанием хлорид-иона методом сорбции. В качестве сорбентов использованы модифицированные кремнеземы, полученные химическим присоединением к их поверхности короткоцепочечных молекул полиэтиленимина (ПЭИ) с последующим сшиванием и кватернизацией, что приводит к образованию тонкого слоя наносимых ионных жидкостей. Подобран ПЭИ с низкой молекулярной массой (600, ~12 звеньев) и преимущественно линейными молекулами. Подвижность цепей полиэтиленимина предопределяет возможность его многоточечной прививки к поверхности кремнезема. Приведены методики синтеза сорбентов и их структурные характеристики. Выявлены зависимости сорбции ионов Ir(III) и Ir(IV) от концентрации HCl, H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>. Сорбционное равновесие достигается в течение 2–5 мин, что типично для материалов на основе мезопористого кремнезема и указывает на анионообменный механизм связывания. Количественная десорбция ионов Ir(IV) достигается горячим раствором NH<sub>4</sub>Cl. Сорбенты опробованы для отделения Ir(IV) от Pt(IV) и Rh(III). Полученные результаты могут быть рекомендованы для извлечения ионов платиновых металлов из хлоридных растворов сложного состава.

*Ключевые слова:* комплексные хлориды платиновых металлов, низкомолекулярный полиэтиленимин, мезопористый кремнезем, анионный обмен

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040048

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Иридий – редкий платиновый металл, годовое потребление которого в настоящее время составляет чуть более 8 т [1]. Он применяется для изготовления термоэлектрических генераторов, термопар, термоэмиссионных катодов и топливных баков, используемых в космических аппаратах [2]. Уникальные свойства иридия, такие как высокая прочность и твердость, огнеупорность и износостойкость, высокая коррозионная стойкость, делают его незаменимым для производства тиглей, которые используются для выращивания крупных монокристаллов в основном для лазерной техники и электронных приборов, свечей зажигания для двигателей с искровым зажиганием. Металлический иридий и его соединения применяются также в катализе и медицине.

Выделение иридия из растворов различного состава осложняется рядом факторов, среди которых в первую очередь следует выделить высокую кинетическую инертность комплексов иридия и наличие двух характерных состояний окисления (+3 и +4), легко переходящих друг в друга при изменении окислительно-восстановительного потенциала среды. Нельзя не учитывать также наличие в растворах преобладающих количеств других платиновых металлов, в частности, платины и родия.

Традиционно для извлечения ионов иридия из растворов и их отделения от ионов других платиновых металлов применяется жидкость-жидкостная экстракция [3] с использованием в качестве экстрагентов четвертичных аммониевых солей типа Aliquat 336 [4] или триалкилфосфиноксидов

типа Суапех 921 [5]. Недостатки данного метода хорошо известны – низкая эффективность и использование токсичных органических растворителей [6]. Альтернативные технологии представлены сорбционными процессами (см. недавние обзоры [7-9]) и экстракцией ионными жидкостями (см. обзоры [10, 11] и в качестве примера оригинальной работы по экстракции иридия(IV) — [12]). Симбиоз этих двух подходов заключается в использовании так называемых нанесенных ионных жидкостей, SIL [13, 14] — сорбентов, представляющих собой твердый носитель с нанесенной (в идеале привитой) ионной жидкостью. В качестве носителей предпочтительны пористые неорганические вешества, например кремнезем [13], хотя возможны и органические полимеры, включая природные (типа хитозана) [15].

Нанесенные ионные жидкости обычно представлены солями четвертичных аммониевых и фосфониевых солей, но, по нашему мнению, особого внимания заслуживают сорбенты с химически привитым к поверхности носителя полиэтиленимином ( $\Pi \Theta \mathbf{H}$ ) [6, 15–17]. Многоточечная прививка молекулы ПЭИ к поверхности должна обеспечить высокую химическую стабильность сорбента. Наличие большого числа функциональных групп в составе полимера приведет к росту сорбционной емкости сорбента. Кроме того, аминогруппы могут быть легко трансформированы в четвертичные аммониевые группы либо в разнообразные комплексообразующие группы [17]. Еще одним преимуществом этих сорбентов является их значительно более низкая стоимость по сравнению с "каноническими" носителями ионных жидкостей.

Цель настоящей работы — выявление закономерностей сорбции иридия(III) и иридия(IV) из хлоридных растворов кремнеземом с химически привитым полиэтиленимином и его кватернизованными производными.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.**  $K_2[IrCl_6]$ ,  $K_3[IrCl_6]$ ,  $Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$  и  $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$  синтезировали по известным методикам [18]. HCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, тиомочевина производства OOO "ТД "Химмед" имели квалификацию "х. ч." Для синтеза сорбента использовали силикагель Davisil Grade 62 (W. R. Grace&Co., США), фракция 0.07-0.2 мм (60-200 меш). Применяли 3-хлорпропилтриметоксисилан, полиэтиленимин (м. у. 400-800), дибромэтан, метилиодид, бензилбромид и диизопропилэтиламин производства компании Sigma-Aldrich. Органи-

ческие растворители — толуол, этанол, ацетонитрил (ООО "ТД "Химмед") — использовали в синтезе без предварительной перегонки.

Методы. Структурные характеристики сорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Элементный анализ сорбентов на содержание углерода, водорода и азота проводили на СНN-анализаторе Perkin Elmer 2400. Электронные спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре Specord UV-Visible Heλios α (США) в диапазоне длин волн 200–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Содержание ионов металлов в растворе определяли на атомно эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCap-6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США).

#### Синтез сорбентов

**Кремнезем с привитым ПЭИ (III).** Навеску 100 г силикагеля Davisil (**I**), предварительно высушенного при 120°С в течение 4 ч, и 40 мл 3-хлорпропилтриметоксисилана в 500 мл толуола нагревали при механическом перемешивании в течение 12 ч. Полученный продукт **II** отфильтровывали, промывали толуолом и этанолом и сушили на фильтре. Продукт II помещали в колбу, снабженную механической мешалкой, добавляли раствор 30 мл ПЭИ в 500 мл этанола. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником при 80°С в течение 8 ч, затем переносили ее на фильтр, промывали осадок 1000 мл этанола и высушивали на фильтре.

**Кремнезем со сшитым ПЭИ (IV).** Навеску 50 г модифицированного кремнезема III помещали в колбу, снабженную механической мешалкой, прибавляли раствор 11.7 мл дибромэтана в 250 мл этанола. Смесь нагревали с обратным холодильником при 80°С в течение 11 ч, затем переносили на фильтр, осадок промывали 2 раза порциями по 150 мл этанола, 2 раза по 150 мл дистиллированной воды, 2 раза по 150 мл насыщенного раствора хлорида натрия, 3 раза по 150 мл дистиллированной воды, 2 раза по 150 мл этанола и сушили сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 100°С в течение 2 ч.

**Кремнезем с ПЭИ, кватернизованным метилио-** дидом (Va). Навеску 20 г модифицированного кремнезема IV помещали в колбу, снабженную механической мешалкой, добавляли раствор 8.4 мл метилиодида и 7.5 мл диизопропилэтиламина в 150 мл ацетонитрила; смесь нагревали с обратным холодильником при 80°С в течение 8 ч, переносили на фильтр, промывали 2 раза 50 мл ацетонитрила, 2 раза порциями по 50 мл дистиллированной воды, 5 раз по 50 мл насыщенного

Число работ по извлечению ионов иридия из растворов и их отделению от ионов других платиновых металлов относительно невелико, особенно по сравнению с количеством публикаций по сорбции палладия и платины.

Содержание элементов, мас. % Поверхностная концентрация функциональных групп Образец  $\mathbf{C}$ Н групп/ $HM^2$ N ммоль/г II 3.28 0.68 0.91 1.8 Ш 7.08 1.40 2.22 1.59 3.3\* IV 7.61 1.44 3.3\* 2.20 1.57 Va 9.50 1.76 2.16 1.54 (0.77) 3.3\* (1.7\*\*) Vb 18.2 2.12 1.95 1.39 (0.56) 3.3\* (1.3\*\*)

Таблица 1. Характеристики синтезированных сорбентов

раствора хлорида натрия, 3 раза по 50 мл дистиллированной воды, 2 раза по 50 мл этанола и сушили на воздухе.

**Кремнезем с ПЭИ, кватернизованным бензил-бромидом (Vb).** Навеску 20 г модифицированного кремнезема IV помещали в колбу, снабженную механической мешалкой, добавляли раствор 16.2 мл бензилбромида и 7.5 мл диизопропилэтиламина в 150 мл ацетонитрила. Смесь нагревали с обратным холодильником при 80°С в течение 8 ч. Полученный продукт выделяли и промывали аналогично Va.

Синтезированные сорбенты охарактеризованы данными элементного анализа (табл. 1) и измерениями структурных параметров (табл. 2). Количество присоединенного ПЭИ определяли также прямым потенциометрическим титрованием кислотой в присутствии 1 М KNO<sub>3</sub><sup>2</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбенты синтезировали по схеме, представленной на рис. 1. Поясним выбор этой схемы, а также используемых реагентов. Кремнезем марки Davisil, выбранный как носитель, с одной стороны, характеризуется достаточно высокой удельной поверхностью ( $325 \text{ m}^2/\text{г}$ ) для получения сорбентов с высокой сорбционной емкостью, а с другой — имеет достаточно широкие поры (средний диаметр 13.6 нм) для проведения реакций химической модификации, наиболее значимых для стадии присоединения ПЭИ (табл. 2, рис. 2). Хотя диаметр пор в процессе модификации уменьшается, он все же остается достаточно большим для быстрой диффузии ионов металлов.

Полиэтиленимин очень хорошо сорбируется кремнеземом в органических и нейтральных водных средах [19], но в кислых растворах, в которых обычно осуществляется аффинаж платиновых ме-

таллов, он неизбежно десорбируется, что предопределяет необходимость химического прикрепления  $\Pi \ni M$  к поверхности кремнезема. Для этой цели оптимально использовать бифункциональные кремнийорганические соединения, что убедительно обосновано и показано в работах последних лет [20]. В данной работе использовали коммерчески доступный 3-хлорпропилтриметоксисилан  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3Cl$  и прививали его к поверхности кремнезема с образованием плотного монослоя.

Далее подбирали ПЭИ с низкой молекулярной массой (600, ~12 звеньев) и преимущественно линейными молекулами, которые могут проникнуть во все поры и покрыть их тонким слоем. Подвижность цепей ПЭИ предопределяет возможность многоточечной прививки молекул ПЭИ к поверхности. Для дополнительного повышения гидролитической стабильности сорбентов проводили сшивку нанесенных молекул ПЭИ дибромэтаном (аналогичный прием использовали ранее, например, в работе [21]).

Кватернизацию аминогрупп привитого ПЭИ проводили действием метилиодида или бензилбромида. Идея состояла в том, чтобы проверить влияние степени экранирования заряда на селективность сорбции. Отметим, что сорбент с бензильными группами Vb не очень хорошо смачивается водой, что затрудняет изучение сорбции из водных растворов. Поэтому перед проведением эксперимента необходимо смачивать сорбент этанолом.

Как отмечалось выше, модифицирование сопровождается уменьшением удельной поверхно-

**Таблица 2.** Удельная поверхность (S), объем пор ( $V_{\rm II}$ ) и средний диаметр пор ( $d_{\rm II}$ ) синтезированных сорбентов (по методу низкотемпературной адсорбции азота)

Сорбент	<i>S</i> , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Pi}$ , см $^3/$ д	$d_{\Pi}$ , нм
I	327	1.12	13.7
II	308	0.96	12.4
III	285	0.84	11.8

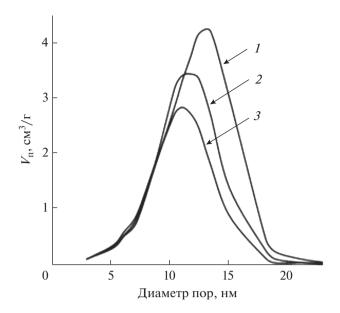
<sup>\*</sup>Суммарное содержание аминогрупп. \*\*Содержание четвертичных аминогрупп.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Стоит подчеркнуть, что метод потенциометрического титрования дает заниженное количество присоединенного ПЭИ (0.95 ммоль/г), что объясняется сильным электростатическим взаимодействием протонированных аминогрупп на поверхности.

Рис. 1. Схема синтеза сорбентов.

сти сорбентов, но это только кажущийся эффект: добавление органического компонента приводит к снижению содержания носителя в сорбенте с пропорциональным уменьшением величины S. Происходит также уменьшение среднего диаметра пор, наиболее значительное на первом этапе модификации — прикреплении кремнийоргани-

ческого спейсера. Плотность прививки достаточно высока и составляет 1.8 молекулы/нм<sup>2</sup> [20, 22], уменьшение диаметра пор равно удвоенной длине присоединенной молекулы. Поскольку уменьшение диаметра пор после присоединения ПЭИ относительно невелико, можно предположить, что молекулы ПЭИ ориентированы в основном

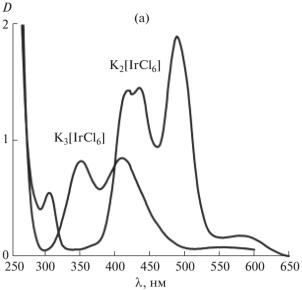


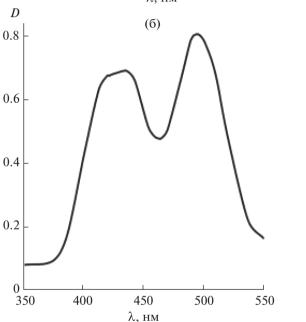
**Рис. 2.** Распределение размера пор исходного кремнезема (I), сорбентов II (2) и III (3).

параллельно поверхности носителя, образуя очень тонкий слой ионной жидкости.

Степень протекания реакций сшивания и кватернизации можно оценить по данным об изменении содержания углерода в образцах (табл. 1). При сшивании каждая молекула дибромэтана реагирует с двумя атомами азота. Принимая во внимание данный факт, получаем, что в реакцию вступает 1 атом азота из 3.6, входящих в состав привитого ПЭИ. Увеличение содержания углерода после обработки метилиодидом составляет 1.9%, таким образом, в реакцию кватернизации вступает около 50% атомов азота. В случае сорбента Vb увеличение содержания углерода составляет 10.6%, т.е. в реакцию кватернизации вступает ~40% атомов азота. Но это нижняя граница оценки. В расчетах мы исходили из того, что при кватернизации две молекулы реагента вступают в реакцию с каждым атомом азота, что соответствует вторичным аминогруппам. Однако в ПЭИ достаточно велико содержание третичных аминогрупп, и их число увеличивается в результате сшивки, а для кватернизации третичных аминогрупп необходима одна молекула реагента.

Перейдем к рассмотрению закономерностей сорбции ионов иридия из кислых хлоридных сред, наиболее распространенных в аналитической и технологической практике. Иридий существует в таких растворах в виде комплексных анионов  $[{\rm IrCl}_6]^{3-}$  и  $[{\rm IrCl}_6]^{2-}$ . Нами были синтезированы соответствующие калийные соли иридия, которые использовали в качестве исходных для приготовления солянокислых и хлоридных растворов. Установлено, что электронные спектры

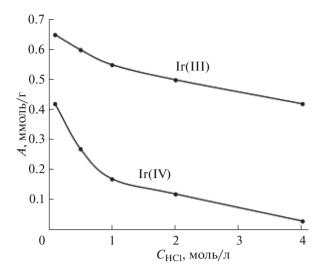




**Рис. 3.** ЭСП растворов  $K_3[IrCl_6]$  ( $C_{Ir} = 1 \times 10^{-2}$  моль/л) и  $K_2[IrCl_6]$  ( $C_{Ir} = 5.5 \times 10^{-4}$  моль/л) (а) и сорбента III, насыщенного комплексом  $[IrCl_6]^2$  (суспензия в вазелиновом масле) (б).

поглощения растворов оставались неизменными в течение по крайней мере 3 сут, что свидетельствует о стабильности гексахлоридных комплексов Ir(III) и Ir(IV) (рис. 3a).

Сорбция на всех исследованных сорбентах в статических условиях протекает очень быстро: сорбционное равновесие устанавливается в течение 2—5 мин. Это характерно для сорбентов на основе мезопористого кремнезема [23, 24]. Кроме того, высокая скорость сорбции кинетически инертных комплексов иридия явно указывает на



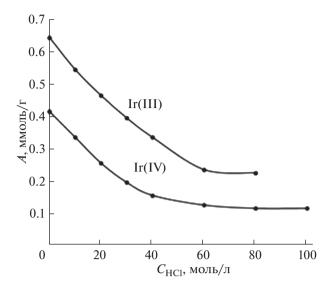
**Рис. 4.** Зависимость сорбции ионов Ir(III) и Ir(IV) на сорбенте III от концентрации HCl.  $C_{\rm Ir}=5\times 10^{-3}$  моль/л; m=0.05 г; V=10 мл; время контакта фаз -5 мин.

анионообменный механизм связывания. Одним из доказательств тому служит электронный спектр поглощения насыщенного иридием сорбента III, полученного сорбцией из солянокислого раствора соли  $K_2[IrCl_6]$  (рис. 36), который идентичен спектру исходного раствора (рис. 3а).

Типичные зависимости сорбции ионов иридия(III) и иридия(IV) от кислотности раствора представлены на рис. 4 на примере сорбента III. Отметим значительно большую (в среднем в 2-3 раза) сорбцию Ir(III) по сравнению с Ir(IV). На самом деле роль кислоты в сорбции на исследуемых сорбентах незначительна: все зависит от концентрации хлорид-ионов. На рис. 5 показана зависимость сорбции Ir(III) и Ir(IV) на сорбенте III при постоянной кислотности (0.1 M HCl) от концентрации добавленного в виде NaCl хлорид-иона. Сравнение зависимостей, представленных на рис. 4 и 5, показывает, что именно хлорид-ион подавляет сорбцию хлоридных комплексов иридия в полном соответствии с механизмом анионообмена.

Сильные анионообменники Va и Vb наиболее эффективны для извлечения иридия(III) и иридия(IV). В идентичных условиях (0.1 М HCl, 90 г/л Cl $^-$ ,  $C_{\rm Ir} = 5 \times 10^{-3}$  моль/л;  $m_{\rm cop6} = 0.05$  г;  $V_{\rm pactbopa} = 10$  мл) сорбция иридия(IV) на сорбентах III, IV и Va, Vb составляет 0.09, 0.21 и 0.26, 0.28 ммоль/г соответственно.

Стадия элюирования вызывает наибольшие проблемы в сорбционных процессах. Эту часть работы мы провели в динамическом режиме, сосредоточив внимание на иридии(IV) как основной форме нахождения иридия в реальных растворах и сорбентах III и Va как примерах слабых и



**Рис. 5.** Зависимость сорбции ионов Ir(III) и Ir(IV) на сорбенте III от концентрации хлорид-иона: 0.1 М HCl,  $C_{\rm Ir}=5\times10^{-3}$  моль/л; m=0.05 г; V=10 мл; время контакта фаз — 5 мин.

сильных анионообменников. Заметим, что для обоих сорбентов получены близкие результаты.

Мы протестировали следующие элюенты:

- растворы HCl (6–9 M) при температуре окружающей среды;
- растворы NaCl (20-30 мас. %) при различных температурах (20-80°C);
- растворы  $NH_4Cl$  (20 мас. %) при различных температурах (20-80°C);
- растворы тиомочевины (5-10 мас. %) в HCl (0.01-0.1 M) при температуре окружающей среды.

Растворы HCl и NaCl, в принципе, элюируют сорбированные ионы иридия(IV), но для этого требуются большие объемы элюентов — более 40 свободных объемов колонки. При использовании растворов тиомочевины в элюате обнаруживаются только следовые количества иридия(IV). Наилучшие результаты получены для горячих растворов  $NH_4Cl$  — количественная десорбция иридия(IV) происходит при прохождении 3—5 свободных объемов колонки.

Если говорить о десорбции иридия(III), то ввиду сильного связывания высокозарядных ионов  $[IrCl_6]^{3-}$  с сорбентами, выбрать элюент для их прямого элюирования не удалось. Эта проблема может быть решена путем *in situ* окисления иридия(III) до иридия(IV) добавлением гипохлорита натрия (или пропусканием газообразного хлора) в элюент (растворы HCl или NaCl). Не исключено, однако, что при этом может произойти частичное разрушение сорбента, поэтому необхо-

Металл	Содержание в исходном растворе, мг	Содержание в вытекающем растворе, мг	Извлечение, %	Содержание в элюате <b>1</b> , мг	Содержание в элюате <b>2</b> , мг
Pt(IV)	30 410	*	100	30260	*
Ir(IV)	264	*	100	*	259
Rh(III)	2880	471	84	125	2220

Таблица 3. Разделение ионов Ir(IV), Pt(IV) и Rh(III) на сорбенте III в динамическом режиме

дим строгий контроль окислительно-восстановительного потенциала среды.  $^3$ 

Рассмотрим некоторые предварительные данные об использовании синтезированных сорбентов для отделения ионов Ir(IV) от ионов других платиновых металлов, а именно от ионов Pt(IV) и Rh(III).

Эксперимент проводили в сорбционной колонке с внутренним диаметром 24 мм, заполненной 8 г сорбента III, заполнение колонки осуществляли из суспензии сорбента в 0.1 M HCl. Через колонку пропускали 5 мл раствора следующего состава, типичного для реальных растворов: 0.1 M HCl + 30 г/л NaCl, Pt – 6.08 г/л, Rh –  $0.58 \, \Gamma/\Lambda$ , Ir —  $0.053 \, \Gamma/\Lambda$ . Колонку промывали 27 мл раствора 0.1 М НСІ + 30 г/л NаСІ, прошедшие растворы объединяли и определяли в них содержание платиновых металлов. Колонку промывали 23 мл 5%-ного раствора тиомочевины в 0.01 М НСІ, полученный элюат 1 анализировали. Колонку промывали 11 мл воды (для удаления раствора тиомочевины) и затем пропускали 37 мл горячего (80°C) 20%-ного раствора NH<sub>4</sub>Cl, полученный элюат 2 анализировали.

Результаты типичного эксперимента представлены в табл. 3. Данные табл. 3 показывают, что разделения ионов платиновых металлов на стадии сорбции из 0.1 M HCl добиться не удается, поскольку комплексы  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  характеризуются близким сродством к анионообменному сорбенту. Можно было ожидать более сильного связывания ионов  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , но степень извлечения родия оказалась меньше, чем у платины и иридия. По всей видимости, это обусловлено акватацией комплексов родия(III) в 0.1 M HCl, например, по реакции [25]:

$$[RhCl_6]^{3-} + H_2O \leftrightarrow [Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$$

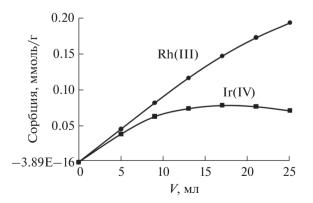
и, как следствие, понижением заряда комплекса.

Предпочтительнее использовать для разделения селективное элюирование. Платину(IV) можно элюировать 5%-ным раствором тиомочевины в 0.01 М HCl: содержание Rh(III) в элюате тиомочевины не превышает 0.4% от содержания

Pt(IV). Горячий раствор  $NH_4Cl$  количественно элюирует Ir(IV) и Rh(III). Отметим, что в элюате отсутствует Pt(IV), которая присутствовала в исходном растворе в 115-кратном избытке по отношению к Ir(IV).

Нами также изучена возможность разделения Ir(IV) и Rh(III) в среде 6 М HCl, где родий присутствует в форме иона  $[RhCl_6]^{3-}$ . С целью повышения точности определения брали сопоставимые концентрации ионов Ir(IV) и Rh(III) в растворе, равные 4.7 и 5.5 ммоль/л или 0.902 и 0.567 г/л соответственно. Для этого эксперимента мы также применили колонку с внутренним диаметром 8 мм, заполненную 0.6 г сорбента III. Результаты представлены на рис. 6.

При пропускании первых порций раствора происходит количественное извлечение родия(III). По мере насыщения сорбента и приближения окрашенной зоны к нижнему краю колонки начинается проскок ионов родия(III), однако при этом общая степень извлечения родия(III) из раствора остается очень высокой — 85%. Поведение иридия(IV) принципиально отличается: при пропускании первых порций раствора происходит его практически количественное извлечение, однако в дальнейшем количество сорбированного иридия(IV) начинает уменьшаться. Это указывает на то, что сильно сорбирующиеся ионы родия(III) вытесняют ионы иридия(IV) из колонки, и при



**Рис. 6.** Сорбция иридия(IV) и родия(III) из 6 М HCl на сорбенте III в динамическом режиме в зависимости от объема пропущенного раствора.

<sup>\*</sup> Содержание ионов металлов в растворе ниже предела обнаружения (<0.5 мкг/мл).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Многочисленными экспериментами показано, что величина окислительно-восстановительного потенциала среды не должна превышать 800 мВ.

пропускании достаточно большого объема исходного раствора в колонке остаются только ионы ролия(III).

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Описан достаточно простой и дешевый способ получения носителя ионных жилкостей путем химического прикрепления короткоцепочечных молекул полиэтиленимина к поверхности кремнезема с последующим сшиванием и кватернизацией. Полученные таким образом сорбенты обладают высокой стабильностью и высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Ir(III) и Ir(IV) в растворах HCl. Извлечение происходит по анионообменному механизму и регулируется главным образом концентрацией хлорид-ионов. Количественная десорбция ионов Ir(IV) достигается горячим раствором NH<sub>4</sub>Cl, для десорбции ионов Ir(III) необходимо его окисление до Ir(IV). Ir(IV) можно легко отделить от 115кратного избытка Pt(IV) на стадии селективного элюирования. Разделение Ir(IV) и Rh(III) возможно в 6 M HCl.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- http://www.platinum.matthey.com/documents/newitem/pgm%20market%20reports/pgm\_market\_report\_february\_2020.pdf
- 2. Bilyalova A.A., Kalle P., Smirnov D.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. Р. 207. [Билялова А.А., Татарин С.В., Калле П. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 172. https://doi.org/10.1134/S0044457X1902003X] https://doi.org/10.1134/S0036023619020037
- 3. *Kedari S., Coll M.T., Fortuny A. et al.* // Sep. Sci. Tech. 2005. V. 40. № 9. P. 1927. https://doi.org/10.1081/SS-200064551
- Nguyen T.H., Sonu C.H., Lee M.S. // Hydrometallurgy. 2016. V. 164. P. 71. https://doi.org/10.1016/J.Hydromet.2016.05.014
- Le M.N., Lee M.S. // Geosystem Engineering. 2018.
   V. 21. № 4. P. 210. https://doi.org/10.1080/12269328.2017.1392903
- 6. Anpilogova G.R., Baeva L.A., Nugumanov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1100. [Анпи-логова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1065. https://doi.org/10.1134/S0044457X18080020] https://doi.org/10.31857/S0044457X2001002X

- 7. Ehrlich H.V., Buslaeva T.M., Maryutina T.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 14. P. 1797. https://doi.org/10.1134/S0036023617140030
- 8. *Nikoloski A.N.*, *Ang K.-L.* // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2014. V. 35. P. 369. https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875
- 9. Hubicki Z., Wawrzkiewicz M., Wojcik G. et al. // Ion Exchange Studies and Applications / Ed. Kilislioglu A. In Tech, 2015. https://doi.org/10.5772/60597
- Ozokwelu D., Zhang S., Okafor O. et al. // Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids. Elsevier, 2017. P. 280.
- 11. *Zazybin A., Rafikova Kh., Yu V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 12. P. 1254. https://doi.org/10.1070/rcr4743
- Papaiconomou N., Billard I., Chainet E. // RSC. Adv. 2014. V. 4. P. 48260. https://doi.org/10.1039/c4ra06991a
- 13. *Schwieger W., Selvam T., Klumpp M. et al.* // Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications / Eds. Fehrmann R. et al. Wiley-VCH Verlag., 2014. P. 37. https://doi.org/10.1002/9783527654789
- 14. *Zhu L., Guo L., Zhang Z. et al.* // Sci. China Chem. 2012. V. 55. P. 1479. https://doi.org/10.1007/s11426-012-4632-8
- 15. *Ruiz M., Sastre A.M., Guibal E.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2007.V. 21. № 2. P. 307. https://doi.org/10.1081/SEI-120018952
- Allen J., Rosenberg E., Karakhanov E. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2011. V. 25. P. 245. https://doi.org/10.1002/aoc.1749
- Hughes M.A., Wood J., Rosenberg E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 6765. https://doi.org/10.1021/ie800359k
- 18. *Brauer G.* Manual of inorganic synthesis in 6 volumes. V. 5. M., 1985. 360 p.
- 19. *Hostetler R.E., Swanson J.W.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1974. V. 12. P. 29.
- 20. Vansant E.F., van der Voort P., Vrancken K.C. // Characterization and chemical modification of the silica surface. Elsevier, 1995. 555 p.
- Chanda M., Rempel G.L. // React. Polym. 1995. V. 25.
   P. 25.
   https://doi.org/10.1016/0923-1137(95)00004-3
- 22. Staroverov S.M., Serdan A.A., Lisichkin G.V. // J. Chrom. A. 1986. V. 364. P. 377.
- 23. Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V. et al. // Talanta. 1991. V. 38. P. 267.
- Kramer J., Driessen W.L., Koch K.R. et al. // J. Sep. Sci. Technol. 2004. V. 39. P. 63. https://doi.org/10.1081/SS-120027401
- 25. *Буслаева Т.М., Симанова С.А.* Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Комкнига, 2005. 592 с. ISBN 5-484-00161-7

#### \_\_\_\_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ \_\_ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.824-31

#### СИНТЕЗ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА TiO<sub>2</sub>:Cu

© 2021 г. А. С. Мокрушин<sup>а, \*</sup>, Ю. М. Горбань<sup>а, b</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, Т. Л. Симоненко<sup>а</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

> \*e-mail: artyom.nano@gmail.com Поступила в редакцию 13.10.2020 г. После доработки 26.10.2020 г. Принята к публикации 28.10.2020 г.

Полученный золь-гель методом нанокристаллический порошок  $TiO_2$  со средним размером кристаллитов и частиц  $11.6\pm1.2$  и  $36\pm2$  нм соответственно со структурой анатаза использован для перьевой плоттерной печати полупроводниковых покрытий на специальном датчике. С применением метода AACVD поверхность датчика модифицирована медьсодержащими нанокластерами, элементный состав полученных композиционных покрытий изучен методом EDX. Для рецепторных наноматериалов  $TiO_2$  и  $TiO_2$ :Си наблюдается высокий воспроизводимый отклик на  $H_2S$  при рабочей температуре  $300^{\circ}$ С. Показано, что допирование медью поверхности  $TiO_2$  способствует значительному увеличению отклика на большие концентрации  $H_2S$  (отклик  $R_{Air}/R$  на 100 м.д.  $H_2S$  увеличился с 44.2 до 70.5), вероятно, благодаря образованию группировок CuS на поверхности рецепторного материала. Установлено, что модифицирование  $TiO_2$  оксидом меди приводит к снижению чувствительности к кислороду, очевидно, из-за уменьшения количества активных кислородных вакансий, участвующих в детектировании кислорода.

*Ключевые слова:* диоксид титана, оксид меди, газовый сенсор, сероводород, золь-гель, AACVD **DOI:** 10.31857/S0044457X21040176

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Диоксид титана за последние два десятилетия стал одним из самых востребованных и широко используемых функциональных наноматериалов. Набор уникальных электрофизических и химических характеристик, свойства полупроводника *n*типа, способность к люминесценции, нестехиометрия по кислороду, биологическая совместимость и относительно низкая токсичность позволяют использовать ТіО2 во многих областях науки и техники [1]. Это соединение применяется как в повседневной жизни человека (в качестве компонента пигментов и солнцезащитных материалов, красок, мазей, зубных паст), так и в более наукоемких областях: в фотовольтаике и фотокатализе, солнечной энергетике, электродных материалах для литий-ионных батарей, в составе имплантатов для биомедицинских задач [2-6] и в химической газовой сенсорике [7-15].

Из данных обзора [16] следует, что диоксид титана после  $SnO_2$  и ZnO является наиболее широко используемым рецепторным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров [17]. Свойства

полупроводника n-типа (ширина запрещенной зоны для кристаллической решетки анатаза  $\sim$ 3.2 эВ [18, 19]) позволяют диоксиду титана и нанокомпозитам на его основе проявлять резистивный отклик на широкую группу газообразных аналитов:  $H_2$  [20—22],  $NO_2$ , CO,  $NH_3$  [23], летучие органические соединения (VOC) [11, 15, 24] и другие [8, 24]. Наличие нестехиометрии по кислороду и кислородных вакансий в кристаллической решетке  $TiO_2$  позволяет получать резистивный отклик на кислород [25—29].

Один из наиболее успешных путей увеличения селективности сигнала и улучшения газочувствительных свойств — применение в качестве рецепторных материалов различных нанокомпозитов, состоящих из двух и более полупроводниковых оксидов [16, 30, 31]. При получении нанокомпозитов достаточно эффективным является использование полупроводников с различным типом проводимости. Такой подход позволяет получать p—n-переход, создавать дополнительные адсорбционные центры (в том числе за счет химического сродства полупроводника к определенному га-

зу-аналиту), а также способствует изменению зонной структуры рецепторного материала, что напрямую влияет на его хеморезистивные свойства [31, 32]. Оксид меди СиО является одним из наиболее востребованных полупроводников *p*-типа [17, 33] в составе хеморезистивных газовых сенсоров. Склонность к поверхностному формированию сульфида меди в газовой атмосфере, содержащей сероводород, используется для детектирования H<sub>2</sub>S как в индивидуальном виде [34, 35], так и в составе нанокомпозитов [36].

Нанокомпозиты состава  $TiO_2$ —CuO также привлекают внимание исследователей для детектирования самых разнообразных газов-аналитов: этанола и водорода [37], диоксида азота и кислорода [38], формальдегида [39], угарного газа [40] и других [41—43]. Тем не менее для состава  $TiO_2$ —CuO склонность к образованию CuS при получении резистивного отклика на  $H_2S$  практически не исследована, хотя, судя по имеющимся литературным данным, такой подход является разумным.

Аэрозольное осаждение из газовой фазы (AACVD, Aerosol assisted chemical vapor deposition) является эффективным методом как получения рецепторных газочувствительных наноматериалов, так и модифицирования их поверхности [44–46].

Цель настоящей работы — изучение чувствительности к широкому спектру газов, в том числе к сероводороду, рецепторного слоя на основе нанокристаллического TiO<sub>2</sub>, допированного медьсодержащими кластерами, полученного с применением золь-гель технологии, перьевой плоттерной печати и AACVD.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетрабутоксид титана (ос. ч.), ацетилацетон (ч.) и бутанол (ч.). Для синтеза нанокристаллического  $TiO_2$  получали раствор гетеролигандного комплекса — алкоксоацетилацетоната титана в бутаноле с концентрацией 0.25 моль/л путем добавления ацетилацетона к тетрабутоксиду титана с последующим перемешиванием в течение 10 мин. Для инициирования гидролиза при интенсивном перемешивании при температуре 100°С в раствор прекурсора вводили этанольный раствор воды. После завершения процессов гидролиза и поликонденсации гель сущили в течение 24 ч. Кристаллизацию  $TiO_2$  осуществляли путем двухступенчатой термообработки в различных газовых средах.

Для нанесения газочувствительной пленки  $TiO_2$  применяли метод перьевой плоттерной печати (EleksDraw XY Pen Plotter) с использованием капиллярного диспенсера [47, 48]. Для получения необходимой пасты синтезированный порошок  $TiO_2$  перетирали в ступке с органическим связую-

щим — раствором терпентиниола в этилцеллюлозе. Пасту наносили перьевым плоттером на лицевую поверхность типовой модели [49—57], которая представляла собой пластину из  $Al_2O_3$  ( $R_a=100$  нм) с нанесенными встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне. Полученное покрытие подвергали сушке при  $100^{\circ}$ С и последующей термообработке при  $450^{\circ}$ С в течение 1 ч для удаления органических фрагментов.

Допирование покрытия  $TiO_2$  оксидом меди выполняли методом AACVD. Для этого использовали ультразвуковой генератор Альбедо ИН-7 (рабочая частота 2.6 МГц). В качестве прекурсора применяли ацетат меди (водный раствор, содержание меди 0.05 моль/л), газ-носитель — воздух. Модифицирование поверхности диоксида титана осуществляли в кварцевом реакторе при температуре  $400^{\circ}$ С в течение 30 мин.

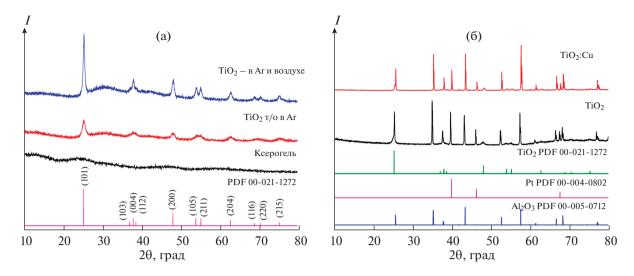
Анализ термического поведения ксерогеля проводили с использованием совмещенного DSC/DTA/TG-анализатора SDT-Q600 (TAInstruments) в  $Al_2O_3$ -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин), скорость нагрева 10 град/мин.

Рентгенограммы оксидных порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов  $20^{\circ}$  – $80^{\circ}$  с разрешением  $0.02^{\circ}$  при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Средний размер кристаллитов рассчитывали по методу Шеррера с применением мультипикового анализа в ПО OriginPro.

ИК-спектры отражения поверхности полученных образцов записывали с использованием приставки диффузного отражения EasiDiff (Pike Technologies Inc.) в диапазоне волновых чисел  $350-1000\,\mathrm{cm^{-1}}$  (время накопления сигнала  $-120\,\mathrm{c}$ , разрешение  $-1\,\mathrm{cm^{-1}}$ ).

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной приставкой для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets. Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [58].

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [49—57]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S. В качестве источника анализируемых газов-восстановителей использовали соответствующие поверочные газовые смеси



**Рис. 1.** Рентгенограммы нанопорошков T1 и T2, а также титансодержащего ксерогеля (a); пленок  $TiO_2$  и  $TiO_2$ :Си на специальном датчике  $Al_2O_3/Pt$  (б).

в воздухе. В качестве газа сравнения при детектировании кислорода применяли аргон (99.995%), для других газов-аналитов — синтетический воздух.

Сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклики на кислород вычисляли по формуле:

$$S_1 = R_{\rm O_2}/R_{\rm Ar},\tag{1}$$

где  $R_{\rm O_2}$  — сопротивление оксидной пленки в среде с заданной концентрацией кислорода;  $R_{\rm Ar}$  — сопротивление оксидной пленки в среде аргона.

Отклик на другие газы-аналиты вычисляли по формуле:

$$S_2 = R_{Air}/R, \tag{2}$$

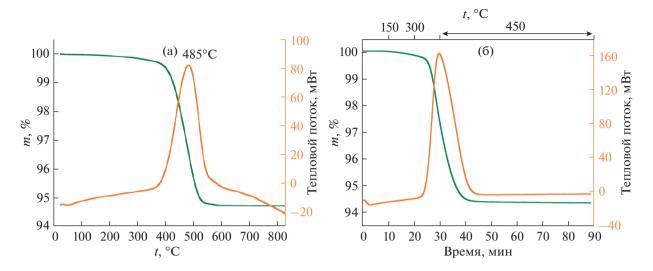
где  $R_{\rm Air}$  — сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха, R — в среде с заданной концентрацией газа-аналита.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения максимально пористого нанокристаллического порошка  $TiO_2$  использовали двухступенчатый процесс термообработки в различных газовых средах. Полученный титансодержащий ксерогель, по данным  $P\Phi A$  (рис. 1а), является полностью рентгеноаморфным: на рентгенограмме отсутствуют рефлексы, относящиеся к зародышам кристаллических фаз. На первом этапе рентгеноаморфный титансодержащий ксерогель подвергали кристаллизации путем термообработки в среде аргона при  $500^{\circ}$ C в течение 2 ч (для упрощения далее будем использовать обозначение нанопорошка T1). Нанопорошок T1 состава  $TiO_2$ —С имеет характерный набор рефлек-

сов (рис. 1а) кристаллической структуры фазы анатаза [59] (PDF 00-021-1272). Рефлексы уширены, средний размер кристаллитов составляет  $5.8\pm1.2$  нм, что говорит о высокой дисперсности нанопорошка  $TiO_2$ , достигнутой кристаллизации в углеродной матрице. Дальнейшая термообработка в воздушной газовой среде позволяет удалить остаточный углерод из состава нанопорошка, что приводит к образованию более пористой структуры с большей удельной площадью поверхности, необходимой для получения эффективных рецепторных наноматериалов для химической газовой сенсорики.

Для выбора условий для дальнейшего синтеза нанокристаллического порошка ТіО2 без примеси углерода изучено методом ДСК/ТГА термическое поведение полученного порошка Т1 в токе воздуха. На рис. 2 представлены полученные термограммы: a - B диапазоне температур 25-850°C, б – в диапазоне температур 25–450°C с дальнейшей выдержкой в течение 1 ч при температуре 450°С. Видно, что на кривой ДСК (рис. 2a) присутствует только один экзотермический эффект с максимумом при 485°C, связанный с окислением остаточного углерода и образованием кристаллической решетки анатаза. На кривой ТГА основная потеря массы начинается при ~400°C и заканчивается при ~540°C, а итоговая потеря массы во всем температурном интервале составляет ~5.3%. Для выявления возможности использования более мягких условий термообработки исследовано термическое поведение (ДСК/ТГА) нанопорошка T1 при нагреве до температуры 450°C с последующей выдержкой в течение 1 ч. Как видно из рис. 26, на кривой ДСК также присутствует один экзоэффект. После выдержки в течение 1 ч при 450°С потеря массы составляет 5.7%, что сопоста-



**Рис. 2.** ДСК/ТГА-термограммы титансодержащего ксерогеля в потоке воздуха при  $25-850^{\circ}$ C (а) и  $25-450^{\circ}$ C с последующей выдержкой при  $450^{\circ}$ C в течение 1 ч на воздухе (б).

вимо и даже превышает потерю массы в результате динамического нагрева до температуры 850°C (рис. 2а). Таким образом, установлено, что термообработка при температуре 450°C в течение 1 ч является достаточной для выгорания остаточного углерода из состава нанокристаллического порошка T1.

По данным РФА, полученный таким образом порошок  ${\rm TiO_2}$  (далее T2), как и T1, имеет характерный набор рефлексов фазы анатаза (PDF 00-021-1272). Можно отметить меньшее уширение рефлексов фазы T2 по сравнению с T1, средний размер кристаллитов в два раза больше и составляет  $11.6\pm1.2$  нм, что связано с агрегацией частиц в результате дополнительной термической обработки.

Полученный порошок Т2 использовали для приготовления пасты и нанесения методом перьевой плоттерной печати рецепторного слоя  $TiO_2$  на специальные датчики.

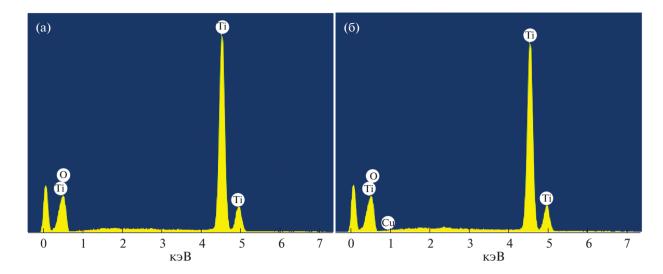
С целью изучения влияния допирования медью на хеморезистивные газочувствительные свойства  ${\rm TiO_2}$  один из его образцов модифицировали с применением метода AACVD.

Фазовый состав полученных слоев изучали методом РФА (рис. 16). Установлено, что помимо рефлексов фазы анатаза (PDF 00-021-1272) присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [60] и Pt [61] (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно). Рефлексы, относящиеся к отдельным медьсодержащим фазам, не обнаружены. Элементный состав пленок TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>:Си изучен методом EDX (рис. 3). Для нанокомпозита TiO<sub>2</sub>:Си помимо титана и кислорода зафиксировано присутствие небольшого количества меди.

Полученные покрытия дополнительно изучены с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения (рис. 4). Известно, что характеристические полосы поглощения диоксида титана проявляются в диапазоне от 1000 до  $400 \, \mathrm{cm}^{-1}$ , где имеют место валентные колебания связей Ti-O и Ti-O-Ti [62]. Наблюдаемая в ИК-спектрах отражения покрытий полоса с максимумом при  $460 \, \mathrm{cm}^{-1}$ , согласно [63], соответствует валентным колебаниям Ti-O диоксида титана со структурой анатаза. При этом вторая полоса поглощения с максимумом при  $730 \, \mathrm{cm}^{-1}$ , характерная для указанной структуры, вероятно, перекрывается более интенсивной полосой от  $Pt/Al_2O_3/Pt$ -подложки.

Микроструктура порошков Т1 и Т2, а также покрытий ТіО2 и ТіО2:Си изучена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Показано, что морфология порошка Т1 (рис. 5а), полученного в среде аргона, достаточно плотная со средним размером частиц 22 ± 2 нм. В результате последующей термообработки на воздухе и соответствующего удаления пиролитического углерода микроструктура нанопористого порошка Т2 (рис. 5б) значительно меняется — уменьшается его плотность и повышается пористость. При этом средний размер частиц увеличивается до  $42 \pm 2$  нм. Микроструктура частиц TiO<sub>2</sub>, формирующих рецепторный слой, близка к таковой для порошка Т2 (рис. 5в). После допирования поверхности медью методом AACVD микроструктура и средний размер частиц покрытия ТіО2:Си существенно не меняются (рис. 5г).

Для полученных слоев  $TiO_2$  и  $TiO_2$ :Си комплексно изучены хеморезистивные газочувствительные свойства. Для исследования селективности на первом этапе получены отклики на



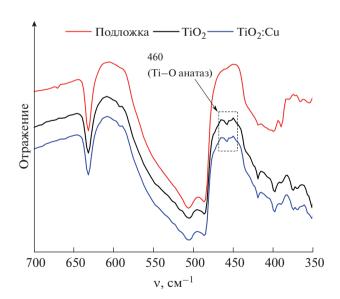
**Рис. 3.** EDX-спектры пленок TiO<sub>2</sub> (a) и TiO<sub>2</sub>:Cu (б).

2000 м.д. H<sub>2</sub>, 100 м.д. CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S и 1% O<sub>2</sub> при различных температурах в интервале 300-400°C с шагом 25°C. При меньших температурах в воздушной среде значение сопротивления составило >1 ГОм и отклик зафиксировать не удалось. Наименьшие отклики для обоих образцов отмечены на  $NH_3$  и  $H_2$ : для  $TiO_2$  во всем температурном интервале отклик ( $S_2$ ) не превысил 1.4, а для  ${\rm TiO}_2$ :Cu значение  $S_2$  составило 2.0. При детектировании СО для покрытия ТіО<sub>2</sub> получен гораздо больший отклик, чем для допированного медью слоя: 9.3 по сравнению с 3.5 при температуре детектирования 300°C. Наибольший отклик из всех анализируемых газов установлен на Н<sub>2</sub>S при наименьшей температуре детектирования 300°С. Для TiO<sub>2</sub> отклик равен 44.2, а при модифицировании медью он становится почти в два раза выше -70.5. Полученные значения величины отклика являются достаточно большими как по сравнению с другими проанализированными в настоящей работе газами (что свидетельствует о селективности к H<sub>2</sub>S), так и по сравнению с аналогами, представленными в литературе [64-69].

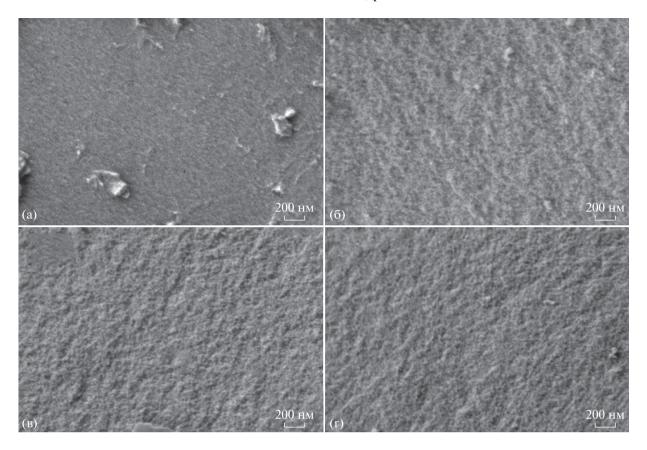
Поскольку наибольший отклик среди газов-восстановителей наблюдается на  $H_2S$ , с практической точки зрения полезно подробно изучить газочувствительные свойства полученного рецепторного материала именно по отношению к этому газу. Механизм детектирования является классическим для хеморезистивных газовых сенсоров и сводится к тому, что на поверхности полупроводника находятся сорбированные формы кислорода  $O^{2-}$ ,  $O^-$  или  $O_2^-$  в зависимости от рабочей температуры детектирования [30]. При температуре детектирования 300°С (при которой отмечена наибольшая чувствительность к  $H_2S$ ) характерно

присутствие ионов  $O^-$  [30], их наличие на поверхности  $TiO_2$  способствует образованию электронной структуры по типу "ядро—оболочка". Ядром являются внутренние области частицы полупроводника, а оболочкой — резистивно-обедненный электронами приповерхностный слой (EDL) [16], образованный в результате расходования электронов для восстановления  $O_2$  до  $O^-$ . При напуске  $H_2S$  будет происходить окислительно-восстановительная реакция на поверхности полупроводника между ионами  $O^-$  и  $H_2S$ , в результате которой последний будет окисляться [70]:

$$H_2S + 3O^- \rightarrow H_2O + SO_2 + 3e^-.$$
 (3)



**Рис. 4.** ИК-спектры диффузного отражения пленок  $TiO_2$  и  $TiO_2$ :Cu.



**Рис. 5.** РЭМ-микрофотографии нанопорошков Т1 (а) и Т2 (б) и пленок TiO<sub>2</sub> (в) и TiO<sub>2</sub>:Cu (г).

Электроны, которые выделяются при протекании реакции (3), будут поступать в зону проводимости, что приведет к уменьшению сопротивления и позволит зафиксировать резистивный отклик.

При изучении чувствительности к различным концентрациям Н<sub>2</sub>S были зафиксированы отклики на 4-100 м.д. аналита при температуре 300°C (рис. 6а). При низких концентрациях (4-20 м.д. H<sub>2</sub>S) величина отклика у обоих рецепторных наноматериалов примерно одинаковая и составляет 2.9-3.0 (для 4 м.д.) и 9.0-9.9 (для 20 м.д.). При увеличении концентрации до 50 и 100 м.д. пленка TiO<sub>2</sub>, модифицированная медью, демонстрирует гораздо больший отклик по сравнению с ТіО<sub>2</sub>: 29.3 против 23.7 (для 50 м.д.) и 70.5 против 44.2 (для 100 м.д.) соответственно. На рис. 6б представлена зависимость отклика на Н2S от концентрации аналита: в обоих случаях зависимость хорошо описывается линейной прямой, что характерно для хеморезистивных газовых сенсоров при детектировании газов на уровне м.д.

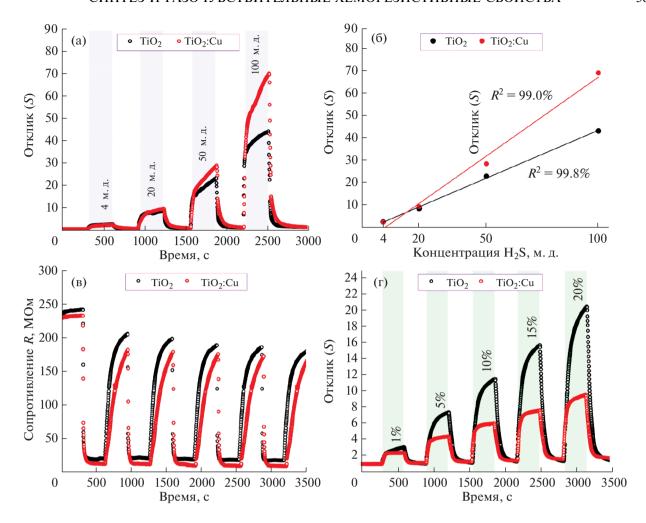
Судя по имеющимся литературным данным [34, 71], при высоких концентрациях  $H_2S$  (>50 м.д.) может происходить реакция между ним и медьсодержащими кластерами с образованием сульфида

меди. Образование CuS на поверхности оксида меди подтверждается рядом методов, в том числе  $P\Phi \Im C$  [34, 71]. При этом CuS обладает металлической проводимостью, поэтому его наличие на поверхности  $TiO_2$  приводит к снижению сопротивления.

Для материала, поверхностно допированного оксидом меди, при высоких концентрациях  $H_2S$  (>50 м.д.) наблюдается значительное увеличение отклика, что, вероятно, связано с равновесным протеканием реакции образования нанокластеров сульфида меди и соответствующим дополнительным снижением сопротивления.

На рис. 6в показана воспроизводимость сигнала при детектировании 20 м.д.  $H_2S$  при рабочей температуре  $300^{\circ}$ С. Установлено, что оба материала — индивидуальный и поверхностно модифицированный медью  $TiO_2$  — хорошо воспроизводят получаемый сигнал, а электрическое сопротивление как базовой линии, так и сопротивление слоя при напуске аналита для  $TiO_2$ :Си несколько ниже.

Наличие кислородных вакансий ( $V_0^*$ ) и других дефектов в кристаллической структуре  $TiO_2$  позволяет успешно использовать его в качестве рецепторного наноматериала для детектирования кислорода [25—29] в составе хеморезистивных га-



**Рис. 6.** Хеморезистивные отклики на 4-100 м.д.  $H_2S$  (а), зависимость отклика от содержания  $H_2S$  в газовой фазе (б), воспроизводимость сигнала при детектировании 20 м.д.  $H_2S$  (в), хеморезистивные отклики на 1-20%  $O_2$  (г) пленок  $TiO_2$ : Си. При детектировании  $H_2S$  рабочая температура  $300^{\circ}$ С, при детектировании кислорода  $-275^{\circ}$ С.

зовых сенсоров. Образование кислородных вакансий возможно из-за склонности  ${\rm TiO}_2$  к нестехиометрии по кислороду в своей кристаллической решетке. Образование кислородных вакансий происходит из-за дефицита кислорода в газовой атмосфере, что описывается типичной равновесной реакцией (4) [72]:

$$O_o^x \leftrightarrow V_o^{\bullet} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2.$$
 (4)

Таким образом, при увеличении концентрации кислорода равновесие в реакции (4) смещается в обратном направлении, что позволяет зафиксировать отклик на кислород.

Отклики на кислород в настоящей работе получали относительно базовой линии в атмосфере аргона, что позволило снизить рабочую температуру детектирования до  $275^{\circ}$ С. При этом изучена чувствительность рецепторных слоев к 1-20% О<sub>2</sub> (рис. 6г). Индивидуальный диоксид титана показал высокий и воспроизводимый отклик на кис-

лород в широком диапазоне концентраций. При увеличении концентрации  $O_2$  от 1 до 20% отклик увеличился от 3.0 до 20.4. Как видно из рис. 6г, допирование поверхности диоксида титана медью привело к существенному снижению отклика до 2.4 (при 1%  $O_2$ ) и 9.6 (при 20%  $O_2$ ). Причиной такого явления может быть снижение контактной поверхности  $TiO_2$  из-за ее модифицирования медью, что привело к уменьшению числа активных кислородных вакансий на поверхности рецепторного наноматериала.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом при использовании двухступенчатой термообработки ксерогеля в аргоне и на воздухе получен нанокристаллический порошок  ${\rm TiO_2}$  со структурой анатаза, который далее использовали для формирования методом перьевой плоттерной печати газочувствительных слоев. Для изучения влияния на комплекс хеморези-

стивных свойств допирования полученного полупроводникового покрытия медью использовали метод AACVD (прекурсор — ацетат меди, растворитель — вода).

По данным РФА, на всех стадиях синтеза порошки и покрытия диоксида титана имеют кристаллическую структуру анатаза. При дополнительной термической обработке на воздухе средний размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$  увеличился с  $5.8 \pm 1.2$  до  $11.6 \pm 1.2$ , а средний размер частиц — с  $22 \pm 2$  до  $42 \pm 2$  нм (по данным РЭМ). Средний размер частиц слоев состава  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ :Си в результате термической обработки для удаления органических компонентов пасты изменился незначительно. Присутствие небольшого количества меди на поверхности  $\text{TiO}_2$  после ее модифицирования методом AACVD подтверждено данными EDX-анализа.

Полученные рецепторные материалы  $TiO_2$  и  $TiO_2$ :Си показали заметную чувствительность к сероводороду во всем температурном интервале (300—400°С). Модифицирование поверхности  $TiO_2$  медьсодержащими кластерами привело к значительному увеличению отклика на высокие концентрации сероводорода из-за вероятной склонности CuO к образованию CuS с металлической проводимостью. Отмечено уменьшение отклика на кислород для композита  $TiO_2$ :Си, что может быть связано с уменьшением количества кислородных вакансий на поверхности рецепторного наноматериала.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00992, разработка двухступенчатого метода синтеза нанокристаллического TiO<sub>2</sub>), гранта президента Российской Федерации (МК-1023.2020.3, исследование хеморезистивных свойств нанокристаллических композитов) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (разработка AACVD метода модифицирования поверхности рецепторного материала).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891. https://doi.org/10.1021/cr0500535
- Anitha V.C., Banerjee A.N., Joo S.W. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 23. P. 7495. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7

- Hamilton J.W.J., Entezari M.H., Byrne J.A. et al. // Appl. Catal., B: Environ. 2012. V. 125. P. 331. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036
- 4. *Bavykin D.V., Friedrich J.M., Walsh F.C.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 21. P. 2807. https://doi.org/10.1002/adma.200502696
- Magdysyuk O.V., Adams F., Liermann H.-P. et al. // Int. J. Psychosoc. Rehabil. 2016. V. 20. № 2. P. 1. https://doi.org/10.1039/c8tb00149a
- 6. *Wang X., Zhao Y., Mølhave K. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 11. P. 382. https://doi.org/10.3390/nano7110382
- 7. Raghu A.V., Karuppanan K.K., Pullithadathil B. // ACS Sensors. 2018. V. 3. № 9. P. 1811. https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00544
- 8. *Yang F., Zhu J., Zou X. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 1. P. 1078. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.052
- 9. *Cabeza G.F., Schipani F., Garetto T.F. et al.* // J. Electroceramics. 2017. V. 40. № 1. P. 72. https://doi.org/10.1007/s10832-017-0100-3
- 10. Rassu P., Malfatti L., Carboni D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 45. P. 11815. https://doi.org/10.1039/c7tc03397d
- 11. *Hyun S.K.*, *Choi S.*, *Sun G.-J. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 6. P. 4099. https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13409
- Peng X., He Z., Yang K. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016.
   V. 360. P. 698.
   https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.048
- Wang H., Sun Q., Yao Y. et al. // Ceram. Int. 2016.
   V. 42. № 7. P. 8565.
   https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.084
- 14. *Ye Z., Tai H., Xie T. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2016. V. 223. P. 149. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.102
- 15. *Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. № 7. P. 5135. https://doi.org/10.1007/s10854-015-3041-0
- Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater. 2020.
   V. 2002075. P. 1. https://doi.org/10.1002/adma.202002075
- Kim H.J., Lee J.H. // Sensors Actuators, B: Chem. 2014. V. 192. P. 607. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005
- 18. *Persson P., Bergström R., Lunell S.* // J. Phys. Chem. B 2002. V. 104. № 44. P. 10348. https://doi.org/10.1021/jp002550p
- Samsudin E.M., Abd Hamid S.B. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 391. P. 326. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.007
- Zhang M., Ning T., Zhang S. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 17. P. 149. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.09.014
- 21. *Neri G., Santangelo S., Donato N. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 37. № 2. P. 1842. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.017
- 22. Hazra S.K., Tripathy S.R., Alessandri I. et al. // Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol. 2006.

- V. 131. № 1–3. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.004
- 23. *Kim I.-D., Lee S.-J., Zyung T. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2010. V. 149. № 1. P. 301. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.033
- 24. *Yin L., Zhang L., Lun N. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 15. P. 12841. https://doi.org/10.1021/la100910u
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 225. P. 347. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.102
- Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 197. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208
- 27. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 2. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.018
- Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 46. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004
- Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 415. https://doi.org/10.1007/s10971-019-04979-4
- Deng Y. // Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing, Elsivier. 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1
- 31. *Ji H., Zeng W., Li Y.* // Nanoscale. 2019. V. 11. № 47. P. 22664. https://doi.org/10.1039/c9nr07699a
- 32. *Degler D., Weimar U., Barsan N.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 9. P. 2228. https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975
- 33. *Potyrailo R.A.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 19. P. 11877. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00187
- 34. *Peng F., Sun Y., Yu W. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 4. P. 1. https://doi.org/10.3390/nano10040774
- 35. *Ramgir N.S.*, *Ganapathi S.K.*, *Kaur M. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2010. V. 151. № 1. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.043
- 36. *Li S., Xie L., He M. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2020. V. 310. № November 2019. P. 127828. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127828
- 37. *Barreca D., Carraro G., Comini E. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 21. P. 10510. https://doi.org/10.1021/jp202449k
- 38. *Choi S.W., Katoch A., Kim J.H. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 42. P. 8911. https://doi.org/10.1039/c4tc01182a
- 39. *Deng J., Wang L., Lou Z. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 24. P. 9030. https://doi.org/10.1039/c4ta00160e
- Lee J.H., Kim J.H., Kim S.S. // Appl. Surf. Sci. 2018.
   V. 448. P. 489. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.115
- 41. *Maziarz W.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 480. P. 361. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.139
- 42. *Wang X.*, *Li Y.*, *Li Z. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2019. V. 301. № July. P. 127019. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127019

- 43. *Wang G., Fu Z., Wang T. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2019. V. 295. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.075
- 44. *Vilic T., Llobet E.* // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 206. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.163
- 45. *Bloor L.G., Manzi J., Binions R. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 15. P. 2864. https://doi.org/10.1021/cm300596c
- 46. Stoycheva T., Annanouch F.E., Gràcia I. et al. // Sensors Actuators, B: Chem. 2014. V. 198. P. 210. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.040
- 47. Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Talanta. 2021. V. 221. P. 121455. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455
- 48. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957
- 49. *Mokrushin A.S.*, *Simonenko E.P.*, *Simonenko N.P. et al.* // Ionics (Kiel). 2019. V. 25. № 3. P. 1259. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2820-z
- 50. *Mokrushin A.S.*, *Simonenko E.P.*, *Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 851. https://doi.org/10.1134/s0036023618070197
- 51. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. № 2. P. 1023. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274
- 52. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241
- 53. *Nagornov I.A.*, *Mokrushin A.S.*, *Simonenko E.P. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279
- 54. *Mokrushin A.S., Popov V.S., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 695. https://doi.org/10.1134/s0036023617060213
- 55. *Mikhaylov A.A.*, *Medvedev A.G.*, *Tripol'Skaya T.A. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 46. P. 16171. https://doi.org/10.1039/c7dt03104a
- 56. *Nagornov I.A.*, *Maeder T.*, *Kuznetsov N.T. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519. https://doi.org/10.1134/s0036023618110189
- 57. *Maeder T., Simonenko N.P., Vlasov I.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1415. https://doi.org/10.1134/s0036023617110195
- 58. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nat. Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089
- 59. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. № 4. P. 855. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0
- 60. Roy A., Sood A.K. // Pramana J. Phys. 1995. V. 44. № 3. P. 201. https://doi.org/10.1007/BF02848471
- 61. *Gibaud A., Topić M., Corbel G. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 484. № 1–2. P. 168. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.050
- 62. *Lu H. Bin, Zhou Y.Z., Vongehr S. et al.* // Sci. China Technol. Sci. 2012. V. 55. № 4. P. 894. https://doi.org/10.1007/s11431-011-4706-4
- 63. Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2014.

- V. 117. № October. 2017. P. 622. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037
- 64. Fu Y.Q., Wang Z., Sun K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 682. P. 647. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.311
- 65. *Liu W., Wu J., Yang Y. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 6. P. 4624. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8413-1
- 66. *Han C., Li X., Shao C. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2019. V. 285. P. 495. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.077
- 67. *Ganapathi S.K.*, *Kaur M.*, *Singh R. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 6726. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01637

- 68. *Duan Y., Pirolli L., Teplyakov A.V.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2016. V. 235. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.014
- 69. *Yu T., Cheng X., Zhang X. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 22. P. 11991. https://doi.org/10.1039/c5ta00811e
- Carpenter M.A., Mathur S., Kolmakov A. // Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors, Springer, NY, 2013 https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5395-6
- 71. *Ramgir N.S., Ganapathi S.K., Kaur M. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2010. V. 151. № 1. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.043
- 72. *Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A.* // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. № 21. P. 4271. https://doi.org/10.1023/A:1026370729205

#### \_\_\_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ \_ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УЛК 54-162.2

## МИКРОСТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ С РАЗЛИЧНЫМИ АМОРФНЫМИ ПОДСЛОЯМИ

© 2021 г. В. Г. Костишин<sup>а</sup>, А. Ю. Миронович<sup>а, \*</sup>, А. В. Тимофеев<sup>а</sup>, Р. И. Шакирзянов<sup>а</sup>, И. М. Исаев<sup>а</sup>, А. С. Курочка<sup>а, b</sup>, А. И. Риль<sup>c</sup>, А. А. Сергиенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

<sup>b</sup>AO "НПП "Исток" им. Шокина", Вокзальная ул., 2а, Фрязино, Московская обл., 141190 Россия <sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия \*e-mail: amironovich24@gmail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2020 г. После доработки 24.11.2020 г. Принята к публикации 30.11.2020 г.

Методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом получены наноразмерные пленки  $BaFe_{12}O_{19}$  с аксиальной текстурой. В качестве подложек использовали пластины кремния с подслоями аморфного оксида алюминия  $(Al_2O_3)$ , нитрида кремния  $(Si_3N_4)$  и их комбинациями. Полученные пленки изучены методами рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии. Подтверждено, что на аморфной поверхности  $Al_2O_3/Si_3N_4/Si$  спонтанно образуется гексаферрит с осью c, перпендикулярной плоскости пластины. Пленки  $BaFe_{12}O_{19}$ , выращенные на подслоях  $Si_3N_4$ , характеризовались наличием сильных механических напряжений, приводящих к разрушению ферритового покрытия после кристаллизационного отжига. В отожженном образце  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si$  присутствовали сторонние фазы, признаков (00l) текстуры гексаферрита не обнаружено.

*Ключевые слова:* кристаллографическая текстура, тонкие пленки, гексаферрит бария, нитрид кремния, оксид алюминия

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040152

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Гексагональные ферриты ( $\Gamma\Phi$ ) типа M, в частности ВаFе<sub>12</sub>О<sub>19</sub> (ВаМ), находят широкое применение в устройствах СВЧ-техники, радиотехники, системах связи и электроники [1]. Хотя ГФ бария используется достаточно давно, исследования материалов на его основе продолжаются до сих пор. Такой интерес обусловлен возможностью управлять функциональными свойствами ферритов посредством изоморфных замещений [2-4]. Другим актуальным направлением в исследованиях этого материала является изучение тонких пленок ГФ для создания малогабаритных СВЧ-устройств нового поколения. Однако для функционирования подобных приборов необходимы пленки с выраженной анизотропией магнитных свойств и, как следствие, определенной кристаллографической текстурой [5]. Обычно для синтеза текстурированных ферритовых пленок используются принципы эпитаксиального роста. В качестве подложек широкое распространение получили монокристаллические пластины

сапфира  $Al_2O_3$  (001) [6–9]. Такой выбор обусловлен подобием кислородных плоскостей сапфира (001) и гексаферрита (001), в которых атомы расположены в узлах гексагональной сетки. С другой стороны, высокая стоимость производства и обработки монокристаллов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ограничивает их использование в качестве подложек. Более доступным аналогом сапфира является композиция  $Pt(111)/SiO_2/Si$  [10–12]. Помимо химической инертности платины дополнительным преимуществом такой структуры является простота ее получения. Текстурированный рост платины на аморфных подложках происходит спонтанно, что обусловливается наименьшей поверхностной энергией зародышей ориентации (111) и высокой вероятностью их образования [13]. Этот факт связан с тем, что в кристаллах с гранецентрированной решеткой в направлениях {111} атомы упакованы наиболее плотно. Примечательно, что данный принцип образования текстуры применим непосредственно к гексаферриту [14-16], для которого направление плотной упаковки совпадает с осью c (направление [001], ось легкого намагничивания). Использование аморфных подложек может значительно снизить стоимость изготовления пленок гексаферритов. К сожалению, самый распространенный в электронике аморфный материал — диоксид кремния — не подходит для этих целей. Было показано, что на подложках Si или  $SiO_2/Si$  не образуется удовлетворительной текстуры ГФ [17, 18]. Считается, что такой результат связан с необходимостью использования для синтеза кристаллических ГФ-пленок высоких температур [19–21], при которых кремний интенсивно диффундирует в пленку и влияет на ориентацию образующихся зерен [11, 22]. Тем не менее возможность получения (001) ориентированной пленки гексаферрита на аморфных поверхностях другого рода была продемонстрирована в нескольких работах. В [14] и [15] текстурированный ГФ синтезировали на структурах AlO (10 нм)/ $Si_3N_4$  и AlO (10 нм)/ $SiO_2$  соответственно. Хотя в обоих случаях с пленкой контактировал только слой AlO, результаты магнитных измерений и рентгеновские дифрактограммы отличались при использовании оксида и нитрида кремния. Авторы объясняют эти различия большей термической устойчивостью Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и, как следствие, меньшей взаимной диффузией между материалами пленки и подложки. Также было установлено, что значительная диффузия алюминия из его оксида в пленку Г $\Phi$  происходит при  $1200^{\circ}$ С (для кристалла  $Al_2O_3$ ) [23], в то время как для синтеза BaM достаточно 800-900°C [19-21]. Таким образом, выращивание анизотропных пленок гексагональных ферритов на кремниевых пластинах возможно при нанесении дополнительных аморфных слоев таких материалов, как оксид алюминия и нитрид кремния. Тем не менее воздействие типа аморфного слоя на свойства и структуру пленок до конца не изучено. Настоящая работа посвящена исследованию влияния строения аморфного подслоя на текстуру пленок гексаферритов, полученных методом ионно-лучевого нанесения в вакууме.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для ГФ использовали пластины монокристалла кремния с аморфными подслоями  $Si_3N_4$  или  $Al_2O_3/Si_3N_4$ . Пленки нитрида кремния толщиной 50 и 200 нм наносили методом плазмохимического осаждения на установке Corial D250. Температура подложек составляла 250°С, рабочее давление 2000 мТорр, мощность ВЧ-генератора 90 Вт. Осаждение проводили в смеси  $SiH_4$ ,  $NH_4$ ,  $N_2$  и Ar с расходом 50, 180, 1500 и 100 стандартных см<sup>3</sup>/мин соответственно. Нанесение последующих пленок ( $Al_2O_3$  (~200 нм) и  $BaFe_{12}O_{19}$  (~100 нм)) осуществляли методом ионнолучевого распыления мишеней — диска  $BaFe_{12}O_{19}$ , изготовленного по стандартной керамической

технологии, и поликоровой пластины. Перед нанесением пленок пластины обрабатывали в ультразвуковой ванне с изопропиловым спиртом. Затем подложки размещали на расстоянии 35 мм от мишени в вакуумной камере установки УВН-71. В процессе нанесения ток разряда ионного источника составлял 40 мА, напряжение разряда 2 кВ, давление рабочего газа (Ar) поддерживали на vровне  $3 \times 10^{-4}$  Торр. Температура подложек при напылении составляла 300-330°C. Полученные пленки отжигали на воздухе в течение 1 ч при 900°С (скорость нагрева составляла 300 град/ч). Толщину пленок измеряли на контактном профилометре DekTak 150 с погрешностью не более 5.6%. Рентгеновские дифрактограммы (РД) получали на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.154$  нм, U = 40 кВ, I = 40 мА). Съемку производили с шагом 0.02° в диапазоне 20 15°-100°. Морфологию поверхности пленок изучали посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima.

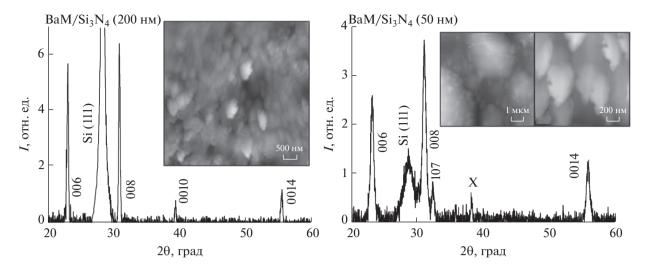
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала пленки  $BaFe_{12}O_{19}$  наносили непосредственно на  $Si_3N_4$ . Рентгеновские дифрактограммы и ACM-микрофотографии поверхности синтезированных образцов представлены на рис. 1. Как видно из полученных данных,  $\Gamma\Phi$ -пленки обладают определенной кристаллографической текстурой. Так, наиболее интенсивные рефлексы  $\Gamma\Phi$  на PД относятся к типу (00I), а на ACM-изображении не наблюдается случайно ориентированных зерен.

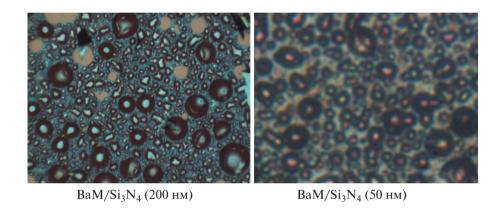
С другой стороны, на поверхности образцов были обнаружены множественные вспучивания пленок (рис. 2) в виде образовавшихся макропор. Такие дефекты являются следствием сильных механических напряжений, возникающих во время синтеза нитрида и после высокотемпературной обработки. Образующиеся дефекты значительно крупнее в пленке  $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4$  (200 нм), при этом они видимы невооруженным глазом. В указанном образце заметны также места разрыва пор, обнажающие поверхность подложки. Отсюда можно заключить, что величина механических напряжений в пленках  $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4$  неодинакова и зависит, скорее всего, от толщины нитрида.

Из полученных результатов следует, что в описанных условиях синтеза подложки типа  $Si_3N_4$  (аморфный)/Si не могут быть использованы для изготовления анизотропных  $\Gamma\Phi$ -пленок.

Следующие образцы изготавливали нанесением  $\Gamma\Phi$  на  $Al_2O_3/Si_3N_4$  (50 нм) и  $Al_2O_3/Si_3N_4$  (200 нм). Следует отметить, что в данном случае вспучиваний пленки не наблюдалось. Результаты рентгеновской дифрактометрии и измерений ACM



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы и ACM-микрофотографии пленок  $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4; X$  — неидентифицированная фаза.



**Рис. 2.** Оптические микрофотографии поверхности пленок  $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4$ .

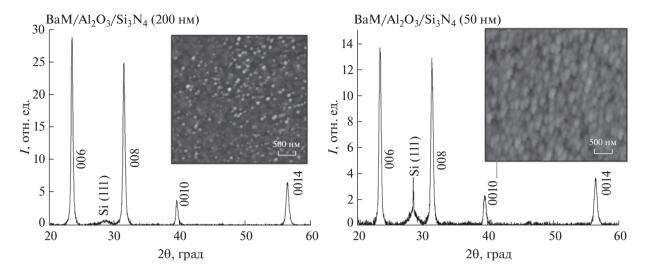
представлены на рис. 3. На РД синтезированных пленок  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  не прослеживается качественных различий. Все рефлексы пленок принадлежат семейству (00l) фазы  $\Gamma\Phi$ . Зерна  $\Gamma\Phi$  на  $Al_2O_3/Si_3N_4$  имеют округлую форму и однородны по размеру. Однако кристаллиты в образце  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  (50 нм) в среднем больше, чем в  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  (200 нм). Кроме того, у пленки  $\Gamma\Phi$  с толщиной подслоя нитрида кремния 200 нм фиксируются выраженные неоднородности по высоте.

Известно, что размеры кристаллитов пленок, помимо прочих факторов, зависят от величины механических напряжений [24]. Из отсутствия макроскопических дефектов в пленках  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  следует, что нанесение  $Al_2O_3$  на нитрид кремния снижает напряжения. Если допустить, что в связи с одинаковой толщиной слоя оксида алюминия напряжения уменьшаются на одну и ту же величину, то пленка

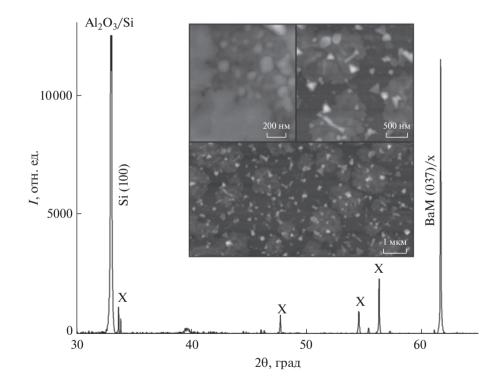
Ва $Fe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  (200 нм) будет испытывать большие напряжения, чем Ва $Fe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  (50 нм). В этом случае с учетом результатов исследований образцов Ва $Fe_{12}O_{19}/Si_3N_4$  можно ожидать, что зерна образца Ва $Fe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  (200 нм) будут в среднем меньше, чем у Ва $Fe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$  (50 нм), что и наблюдается на ACM-изображениях.

Таким образом, исследованные образцы демонстрируют возможность получать анизотропные пленки  $\Gamma\Phi$  с текстурой (00l) на аморфных структурах  $Al_2O_3/Si_3N_4/Si$ . Кроме того, можно управлять размерами зерен таких пленок без изменения режима температурной обработки, а значит, и такими параметрами, как коэрцитивная сила.

Поскольку текстурированный  $\Gamma\Phi$  был успешно выращен на структуре  $Al_2O_3/Si_3N_4/Si$ , естественным образом возникает вопрос о необходимости использования слоя нитрида кремния. В связи с этим в последнем эксперименте пленку



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы и ACM-микрофотографии пленок  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$ .



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма и ACM-микрофотографии пленки  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si; X$  — неидентифицированные фазы.

 $\Gamma\Phi$  наносили на подложку  $Al_2O_3/Si$ . Результаты исследований полученного образца представлены на рис. 4. Присвоить рефлексам пленки индексы плоскостей гексаферрита оказалось затруднительно. Наиболее интенсивный пик можно отнести к  $\Gamma\Phi$  (037), однако справедливость такой идентификации сомнительна. Также нельзя однозначно интерпретировать наблюдаемую морфологию поверхности. Как видно из микро-

фотографий с различным разрешением, на поверхности можно выделить три класса объектов: крупные области без выраженных межзеренных границ, слой из мелких округлых зерен и крупные кристаллиты различной формы.

Совокупность полученных данных свидетельствует об образовании в пленке сторонних фаз. Этот вывод подтверждается следующими положениями. Во-первых, как минимум часть ре-

флексов на РД не относится к ГФ. Во-вторых, на поверхности пленки наблюдается существенное количество округлых зерен, характерных для ГФ ориентации (00*l*), но соответствующих пиков на РД нет. В то же время такую форму могут иметь кристаллиты шпинелей с ориентацией (111). Аналогично ГФ (00*l*) шпинели с текстурой (111) могут спонтанно формироваться на аморфных подложках [25]. Кроме того, небольшой пик на РД около 56.4° совпадает с рефлексом (333) структуры шпинели [25]. В-третьих, наблюдаемые треугольные зерна скорее характерны для кристаллов кубической сингонии. Так, кристаллиты подобной формы образовывались в пленках ферритов-шпинелей в работе [26].

В данном образце нет макроскопических дефектов, наблюдаемых в пленках  $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4$ , что свидетельствует об отсутствии сильных напряжений, способных повлиять на характеристики пленки. В связи с этим полученные результаты свидетельствуют о химическом взаимодействии между пленкой и подложкой, обусловленном отсутствием промежуточного слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При этом реакция с оксидом алюминия маловероятна, поскольку такое предположение противоречит результатам исследований образцов  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si_3N_4$ , где феррит, как и в случае  $BaFe_{12}O_{19}/Al_2O_3/Si$ , находился в непосредственном контакте с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следовательно, только кремний, проникающий в пленку из подложки сквозь аморфный слой  $Al_2O_3$ , может мешать образованию  $\Gamma\Phi$ -фазы.

Таким образом, из исследуемых аморфных подслоев наиболее подходящим для выращивания анизотропного  $\Gamma\Phi$  является  $Al_2O_3/Si_3N_4$ . При такой конфигурации нитрид кремния с высокой термической устойчивостью выступает диффузионным барьером, а оксид алюминия компенсирует внутренние напряжения, возникающие в нитриде.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На пластинах кремния с аморфными покрытиями различной конфигурации были получены пленки ГФ бария, в том числе высокотекстурированные. В образцах  $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4/Si$  наблюдалось существенное количество лефектов, обусловленных сильными внутренними механическими напряжениями в пленках. При использовании аморфных слоев типа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> трансформации текстуры ГФ при изменении толщины нитрида не наблюдалось, но были зафиксированы различия в размерах зерен. В отсутствие слоя нитрида (композиция Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si) в пленке формировались сторонние фазы, а признаков наличия анизотропного гексаферрита обнаружено не было. Установлено, что для выращивания текстурированного ВаМ наиболее подходящей является комбинация аморфных слоев  $Al_2O_3/Si_3N_4$ . При

этом возможно получение пленок  $\Gamma\Phi$  с различным размером зерен без изменения режима температурной обработки, что достигается посредством варьирования толщины слоя нитрида кремния.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pullar R.C.* // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. № 7. P. 1191. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
- 2. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294. [Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalogin A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 279. https://doi.org/10.7868/S0044457X16030119]
- 3. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н. и др. //* Журн. неорган. химии. 2019. Т. 65. № 5. С. 463. [*Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 574. https://doi.org/10.1134/S0036023619050115]
- 4. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др. //* Физика тв. тела. 2020. Т. 62. № 5. С. 789. [*Korovush-kin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al. //* Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 5. P. 891. https://doi.org/10.1134/S1063783420050145]
- 5. *Harris V.G.*, *Geiler A.*, *Chen Y. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. № 14. P. 2035. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.004
- Cho T.S., Doh S.J., Je J.H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. Suppl. 38-1. P. 444. https://doi.org/10.7567/JJAPS.38S1.444
- Peng B., Jiang J.Y., Zhang W.L. et al. // Mater. Res. Innov. 2015. V. 19. Suppl. 8. P. S654. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001767
- Xu Z., Lan Z., Sun K. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013.
   V. 271. P. 362. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.203
- 9. *Lu Y.F.*, *Song W.D.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 4. P. 490. https://doi.org/10.1063/1.125797
- Zhang L., Su X.D., Chen Y. et al. // Scr. Mater. 2010.
   V. 63. № 5. P. 492.
   https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.013
- 11. *Chen Y., Bain J.A., Kryder M.H.* // J. Magn. Soc. Jpn. 1997. V. 21. № S2. P. 65. https://doi.org/10.3379/jmsjmag.21.S2\_65
- 12. *Li Q.F., Su X.D., Li H. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 12. P. 123914. https://doi.org/10.1063/1.3272811
- Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013. С. 509.
- 14. *Shams N.N.*, *Matsumoto M.*, *Morisako A.* // IEEE Trans. Magn. 2004. V. 40. № 4. P. 2955. https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.829276
- Morisako A., Shams N.N., Miura Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 2191. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.632

- 16. *Morisako A., Liu X., Matsumoto M. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 8. P. 4374. https://doi.org/10.1063/1.364828
- Abuzir A.R., Salman S.A. // Results Phys. 2018. V. 8. P. 587. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.003
- 18. *Xu Z.*, *Lan Z.*, *Sun K. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 7. P. 4226. https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2245306
- 19. *Capraro S., Chatelon J.P., Joisten H. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 12. P. 9898. https://doi.org/10.1002/pssc.200405460
- 20. *Bayard B.*, *Chatelon J.P.*, *Le Berre M. et al.* // Sens. Actuator, A: Phys. 2002. V. 99. № 1–2. P. 207. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00888-3
- 21. *Камзин А.С., Вей Ф., Янг З. и др.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 5. С. 64.

- 22. *Hylton T.L., Parker M.A., Ullah M. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 10. P. 5960. https://doi.org/10.1063/1.356987
- 23. *Hylton T.L.*, *Parker M.A.*, *Howard J.K.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 867. https://doi.org/10.1063/1.107772
- 24. *Abadias G., Chason E., Keckes J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. P. 020801. https://doi.org/10.1116/1.5011790
- Huang S.-Y., Chong C.-W., Chen P.-H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 441. P. 537. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.082
- Guo D., Fan X., Chai G. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010.
   V. 256. P. 2319. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.059