СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 3, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений

Электрохимические свойства *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и новый метод получения аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$
В. В. Воинова, И. Н. Клюкин, А. С. Новиков, А. Я. Козьменкова, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 307

Органоминеральные композиты гидроксиапатит кальция/альгинат калия: синтез, свойства
Н. А. Захаров, Е. М. Коваль, А. Д. Алиев, Е. В. Шелехов, М. Р. Киселёв, В. В. Матвеев, М. А. Орлов, Л. И. Дёмина, Т. В. Захарова, Н. Т. Кузнецов 317

Структура и электропроводность стекол $30Na_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$: эксперимент и молекулярная динамика с элементами самосборки
Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, Е. А. Ильина, Б. Д. Антонов, К. В. Гржегоржевский 325

Синтез и свойства соединений соинтеркалирования нитрата графита со сложными эфирами карбоновых кислот
А. А. Давыдова, Е. В. Ракша, В. А. Глазунова, О. Н. Осколкова, В. В. Гнатовская, П. В. Сухов, В. В. Бурховецкий, Г. К. Волкова, Ю. В. Берестнева, М. В. Савоськин 336

Образование и деструкция карбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$
И. В. Федосеев, А. В. Шевельков, К. Б. Поярков, В. В. Васекин, Н. В. Ровинская 344

Координационные соединения

Синтез и кристаллическая структура биядерного нитридного комплекса рутения с литиевыми противокатионами – предкатализатора реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе
В. Ю. Ткаченко, З. М. Джабиева, Г. В. Шилов, Л. В. Авдеева, В. В. Добрыгин, Т. С. Джабиев 350

Дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы $(5\text{-Cl-2-MeO-}C_6H_3)_3Sb[OC(O)R]_2$, $R = CH_2Br$, $CH_2C_6H_4F$-3, $C_6H_3F_2$-2,3. Синтез и строение
В. В. Шарутин, О. К. Шарутина 358

Теоретическая неорганическая химия

Распространение электромагнитного поля вдоль оси металлических углеродных нанотрубок
П. Н. Дьячков, Е. П. Дьячков 364

Физические методы исследования

Термодинамика соединений на основе оксидов свинца(II) и цинка(II) в газовой фазе
Н. А. Грибченкова, К. Г. Сморчков, А. С. Смирнов, А. С. Алиханян 371

Физико-химический анализ неорганических систем

Особенности трансформации фазовой диаграммы трехкомпонентной системы со стехиометрическими соединениями при изменении параметров ее состояния
В. А. Шестаков, В. И. Косяков 377

Исследование системы $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O–SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$
Н. Н. Бушуев, Г. С. Тюльбенджян, Ю. А. Великодный, А. Н. Егорова, Т. Б. Шаталова 382

Физикохимия растворов

β-Дикетонаты циркония для создания Zr-содержащих жидких органических сцинтилляторов
Л. Б. Безруков, Г. Я. Новикова, Е. А. Янович, Б. В. Локшин, В. П. Моргалюк, А. И. Костылев, Н. А. Корсакова 389

Неорганические материалы и наноматериалы

Влияние щелочной среды на гидротермальный синтез бемита
И. В. Козерожец, Г. П. Панасюк, Е. А. Семенов, М. Г. Васильев, Г. Е. Никифорова, И. Л. Ворошилов 396

Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор)
О. В. Лапшин, Е. В. Болдырева, В. В. Болдырев 402

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 307–316

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ И НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АНИОНА $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

© 2021 г.
В. В. Воинова[a], И. Н. Клюкин[a, *], А. С. Новиков[b], А. Я. Козьменкова[c], А. П. Жданов[a, **], К. Ю. Жижин[a], Н. Т. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

[b] *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

[c] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: klukinil@gmail.com*

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

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.
После доработки 30.10.2020 г.
Принята к публикации 02.11.2020 г.

Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию электрохимических характеристик *клозо*-декаборатного аниона. Исследованы методом циклической вольтамперометрии области электрохимических превращений аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ для неводных растворителей разного строения (ацетонитрил, дихлорметан, тетрагидрофуран). Было показано, что в условиях анодного окисления образуется продукт димеризации – анион $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Для синтеза октадекагидроэйкозоборатного аниона впервые был применен электрохимический синтез.

Ключевые слова: *клозо*-декаборатный анион, циклическая вольтамперометрия, электрохимическое окисление

DOI: 10.31857/S0044457X21030193

ВВЕДЕНИЕ

Поиск универсальных подходов к синтезу веществ с заданными свойствами – одна из основных задач неорганической химии. Данная проблема требует разработки комплексных методов, использующих новейшие разработки смежных областей знаний [1–3]. Использование арсенала электрохимии, фотохимии, металлокомплексного катализа позволяет находить оптимальные пути получения веществ, которые проблематично получить классическими методами координационной химии [4–6]. Применение такого междисциплинарного подхода является перспективной стратегией в синтезе кластерных соединений бора с заданной структурой.

Интерес к кластерным соединениям бора продиктован разнообразием строения и набором уникальных физико-химических свойств [7–10]. К данному классу веществ относятся *нидо*- и *клозо*-декабораты, карбораны, металлобораны [11–14]. Указанные соединения обладают высокой термической и окислительной стабильностью и низкой токсичностью [15, 16]. Наиболее актуальным применением кластерных соединений бора попрежнему остается бор-нейтронозахватная терапия (**БНЗТ**) [17, 18]. Развитие этого направления требует создания комплекса методов, которые позволят получать кластерные соединения бора с заданным соотношением структура–свойство.

Одним из самых хорошо изученных классов борсодержащих соединений являются *клозо*-боратные анионы общего вида $[B_nH_n]^{2-}$, где $n = 10$, 12 [19, 20]. Данный класс соединений зарекомендовал себя как одна из самых удобных стартовых платформ для создания бионеорганических борсодержащих платформ.

На данный момент существует множество подходов к направленной функционализации кластерных анионов бора [21–23]. Наиболее распространенным подходом являются процессы электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. На основе данного подхода можно получать производные *клозо*-боратного аниона с экзополиэдрическими связями B–O, B–N, B–S [24, 25].

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ может служить основой для получения октадекагидроэйкозаборатов $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ различного строения [26–28]. Интерес к данному классу веществ обусловлен тем, что в одной молекуле октадекагид-

роэйкозабората содержится в два раза больше атомов бора по сравнению с *клозо*-декаборатным анионом, что делает этот класс соединений перспективной стартовой платформой для создания на его основе препаратов для БНЗТ. Основная стратегия получения анионов $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ заключается в окислении аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии сильных окислителей: Fe^{3+}, Ce^{4+}, MnO^{4-} [27, 29]. Использование сильных окислителей требует строгого контроля за ходом проведения реакции окисления, так как в противном случае будет происходить полное окисление аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ до производных борной кислоты и ее солей. Использование электрохимического синтеза позволяет подобрать условия окисления, при которых происходит исключительно образование целевого октадекагидроэйкозабората $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Для достижения этой задачи были изучены электрохимические свойства клозо-декаборатного аниона. Ранее [30, 31] было описано электрохимическое окисление аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ до октадекагидроэйкозабората $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Однако в предыдущих работах не был освещен ряд важных моментов, в частности, не показано влияние растворителя на редокс-потенциал аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Цель настоящей работы – проведение комплексных физико-химических исследований, направленных на изучение электрохимического поведения аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ для разработки метода направленного получения октадекагидроэйкозобората $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Научно-аналитического центра ФГУП “ИРЕА” Национального исследовательского центра Курчатовский институт”.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде раствора в хлороформе.

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{11}B растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3 и 96.32 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

Масс-спектры реакционных растворов в CH_3CN записывали на спектрометре API 3200 Qtrap (AppliedBiosystem, USA). Условия ионизации: турбоионное распыление, ионное распыление, напряжение ±4500 В, декластеризации ±12 В, скорость потока 2–20 мкл/мин. Средняя аналитическая концентрация образцов 0.5–1.0 мг/л.

Растворители очищали по известным методикам [32]. Коммерчески доступные тетрафенилборат и гексафторфосфат тетрабутиламмония использовали без дополнительной очистки. $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ получали по методике, описанной в литературе [33].

Электрохимические измерения

Для определения электрохимических параметров процессов окисления и восстановления *клозо*-декабората тетрабутиламмония $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ методом циклической вольтамперометрии использовали трехэлектродную стеклянную ячейку, оснащенную двумя дополнительными отверстиями, выполняющими роль ввода и вывода для продувки ячейки газом. В качестве рабочего электрода выступал полированный дисковый стеклоуглеродный электрод с диаметром диска 1.7 мм. Перед использованием рабочую поверхность электрода полировали до зеркального блеска с помощью наждачной бумаги Р-2500 (с размером зерна 3–5 мкм) и пасты ГОИ № 1 (с абразивной способностью 0.1–0.3 мкм). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, предварительно обожженная на газовой горелке для удаления окислов и других возможных загрязнений. Потенциалы протекающих процессов измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ($E^0 = 0.222$ В), отделенного от основного объема электролита солевым мостиком. Исследуемые *клозо*-бораты растворяли в фоновом электролите, представлявшем собой 0.1 М раствор тетрафторбората тетрабутиламмония (NBu_4BF_4) в ацетонитриле (MeCN), тетрагидрофуране (**ТГФ**) или дихлорметане (CH_2Cl_2). Концентрация *клозо*-боратов составляла 5×10^{-3} М за исключением растворов в ТГФ из-за очень низкой растворимости соединений в последнем (в этом случае использовались концентрации $(1–2) \times 10^{-3}$ М). Перед проведением измерений электролит продували аргоном высокой чистоты через погруженный в раствор капилляр в течение 10 мин для удаления растворенного кислорода.

Запись циклических вольтамперограмм проводили при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в диапазоне потенциалов –2.8–2.8 В отн. Ag/AgCl. Для проведения измерений использовали потенциостат IPC-Pro MF производства Эконикс.

Таблица 1. Потенциалы пиков окисления $\left(E_p^{ox}\right)$ в 0.1 М NBu_4BF_4/MeCN, 0.1 М NBu_4BF_4/ТГФ и 0.1 М NBu_4BF_4/CH_2Cl_2, полученные методом циклической вольтамперометрии на дисковом стеклоуглеродном рабочем электроде (d = 1.7 мм) при 298 K

Соединение	E_p^{ox} (мВ) отн. Ag/AgCl (100 мВ/с)			E^0 (мВ) отн. Ag/AgCl		
	MeCN	ТГФ	CH_2Cl_2	MeCN	ТГФ	CH_2Cl_2
$(NBu_4)_2B_{10}H_{10}$	475	373	662	–	247	–

Методология проведения квантово-химических расчетов. Полную оптимизацию геометрии всех рассматриваемых структур проводили на уровне теории ωB97X-D3/6-31++G(d,p) в пакете квантово-химических программ Orca 4.1.0 [34]. Размер пространственной сетки интегрирования в инпут-файле задавали с помощью ключевых слов Grid5 и FinalGrid6. Ограниченный по спину метод Кона–Шэма (restricted Kohn–Sham, RKS) использовали для систем с закрытыми оболочками, неограниченный по спину (unrestricted Kohn–Sham, UKS) – для систем с открытыми оболочками. При проведении процедуры оптимизации геометрии ограничения по симметрии для всех модельных структур не вводили. Сольватационные эффекты учитывали с помощью метода SMD. Матрица Гессе была вычислена численно для всех оптимизированных молекул с целью подтверждения того, что полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии. Orbital Composition Analysis проводили с помощью программы MultiWFN [35].

Функции Фукуи были рассчитаны на основе анализа заселенностей натуральных атомных орбиталей (NPA) [36] с помощью следующего уравнения:

$$f_k^- = q_k(1-) - q_k(2-),$$

где $q_k(1-)$ и $q_k(2-)$ – заряды на атоме k в системах 2– и 1– соответственно.

Электрохимический синтез проводили на установке IKA ElectraSyn 2.0 в неразделенной электрохимической ячейке. В качестве рабочего использовали стеклоуглеродный электрод, в качестве противоэлектрода – медный электрод с платиновым покрытием, в качестве фонового электролита – 0.1 М растворы тетрафторбората тетрабутиламмония (NBu_4BF_4) и гексафторбората тетрабутиламмония (NBu_4PF_6) в ацетонитриле, дихлорметане или тетрагидрофуране. Концентрацию $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в экспериментах поддерживали равной 0.045–0.05 моль/л. Синтез проводили в двух режимах: с контролем по потенциалу (0.5 и 2.0 В) и с контролем по току (1 мА).

По окончании процесса реакционную массу концентрировали на роторном испарителе, целевой продукт $(NBu_4)_2[B_{20}H_{18}]$ перекристаллизовывали из смеси CH_3COOH/CF_3COOH. Полученный порошок промывали диэтиловым эфиром (2 × 5 мл) и сушили в вакууме. Выход 85%.

$(NBu_4)_2[B_{20}H_{18}]$ (70% *транс*-форма, 30% *изо*-форма) ИК-спектр ($CHCl_3$; см$^{-1}$): 2553 (ν(B–H)), 1002 (δ(B–B–H)); ^{11}B ЯМР (CD_3CN; δ, м.д.): 29.48 (д, J^{B-H} = 146.1 Гц), 14.85 (с), –3.94 (д, J^{B-H} = 161.0 Гц), –8.12 (д, J^{B-H} = 150.6 Гц), –13.58 (д, J^{B-H} = 145.5 Гц), –17.05 (д, J^{B-H} = 126.3 Гц), –20.58 (д, J^{B-H} = 135.4 Гц), –26.76 (д, J^{B-H} = 133.7 Гц), –28.32 (д, J^{B-H} = 167.5 Гц), –29.89 (д, J^{B-H} = 134.3 Гц). ^{1}H ЯМР (CD_3CN; δ, м.д.): 3.10 (м, 16H, NBu_4), 1.61 (м, 16H, NBu_4), 1.37 (м, 16H, NBu_4), 0.99 (м, 24H, NBu_4), 1.90–0.20 (уш. м, 20H, $B_{20}H_{18}$).

	C	H	N	B
Найдено, %:	53.28;	12.72;	3.69;	30.2.
Для $C_{32}H_{90}B_{20}N_2$ (M = 719.3)				
вычислено, %:	53.43;	12.61;	3.89;	30.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение электрохимических параметров процессов окисления и восстановления $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ проводили методом циклической вольтамперометрии в трех различных растворителях: ацетонитриле, тетрагидрофуране и дихлорметане. Как видно из ЦВА-кривых (рис. 1, 2) для *клозо*-декаборатного аниона, во всех рассмотренных растворителях отсутствуют пики на ветвях восстановления, кроме роста тока, связанного с разложением растворителя (в случае дихлорметана). Напротив, при развертке потенциала в сторону его положительных значений наблюдаются хорошо выраженные пики, соответствующие протеканию процессов окисления с участием анализируемых соединений (рис. 1, 2). В табл. 1 представлены значения потенциалов наиболее ранних пиков окисления. Следует отметить, что для $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ характерен рост потенциала пика окисления в ряду ТГФ–MeCN–CH_2Cl_2.

Запись ЦВА-кривых в узком диапазоне потенциалов, захватывающем только наиболее ранний пик окисления (красные кривые на рис. 1, 2), показала, что в случае $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ процесс являет-

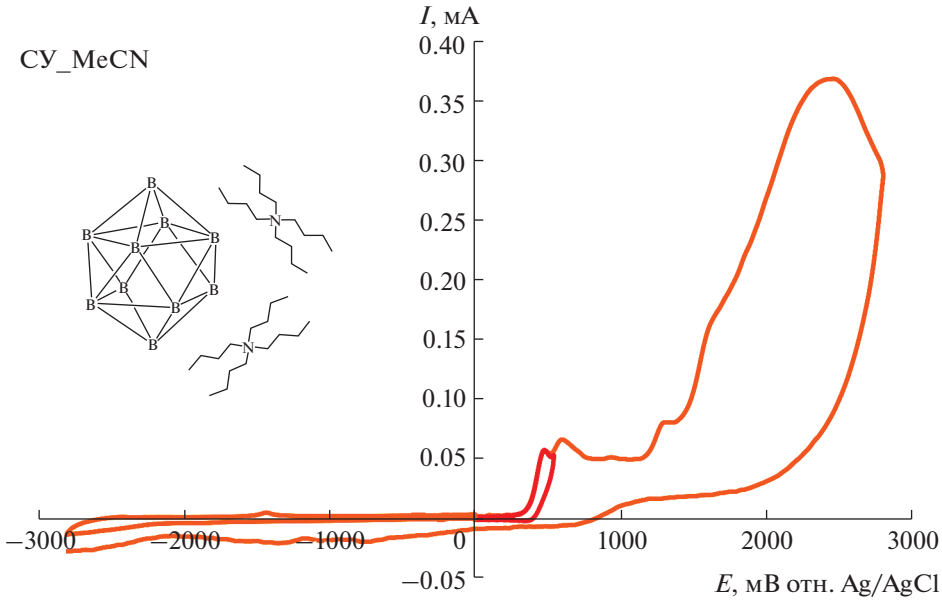


Рис. 1. ЦВА-кривые, полученные для 5×10^{-3} М раствора $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в 0.1 М NBu_4BF_4/MeCN при скорости развертки потенциала 100 мВ/с на стеклоуглеродном дисковом электроде.

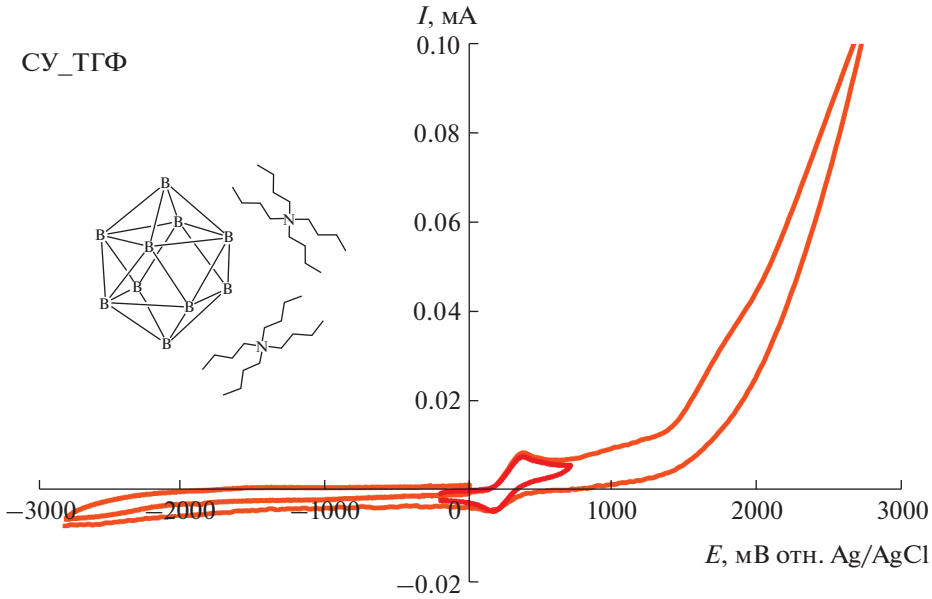


Рис. 2. ЦВА-кривые, полученные для раствора $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в 0.1 М NBu_4BF_4/ТГФ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с на стеклоуглеродном дисковом электроде.

ся квазиобратимым во всех трех растворителях и ток ответного пика восстановления растет с увеличением скорости развертки потенциала (рис. 3, 4). Немаловажно, что при использовании ТГФ в качестве растворителя форма ЦВА-кривых становится близкой к той, что характерна для обратимых процессов (хотя полной обратимости не наблюдается, рис. 3). Это указывает на стабилизирующую роль ТГФ по отношению к *клозо*-декаборатному анион-радикалу. ЦВА-кривые, полученные для $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в ТГФ при различных скоростях развертки потенциала, были проанализированы путем построения зависимостей потенциалов пиков окисления и восстановления от тока пика (рис. 5, 6). Аппроксимация данных зависимостей до нулевого значения тока позволила определить величины потенциалов окисления и ответного восстановления без влияния нескомпенсирован-

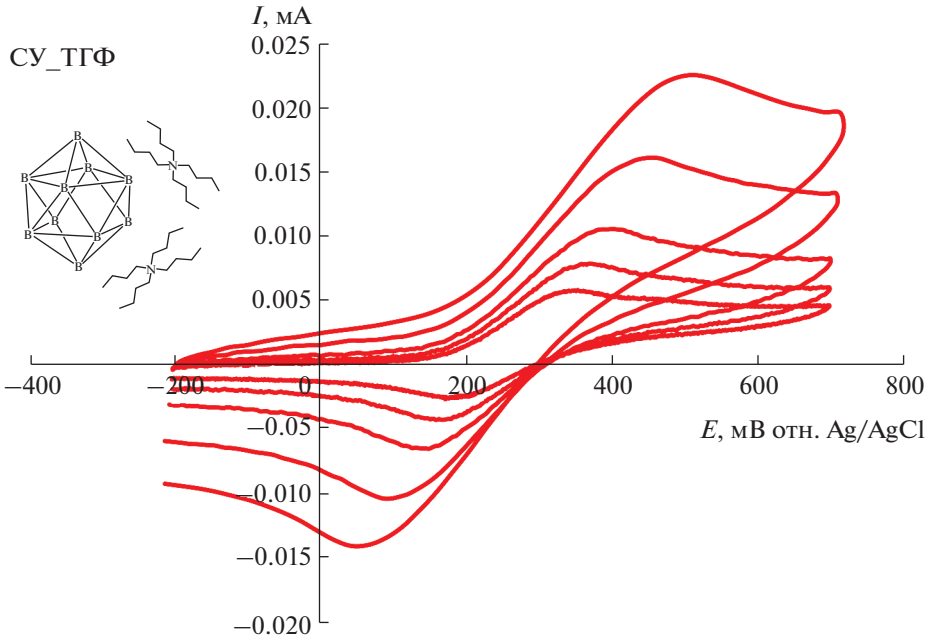


Рис. 3. ЦВА-кривые, полученные для раствора $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в 0.1 M NBu_4BF_4/ТГФ при скоростях развертки потенциала 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ/с на стеклоуглеродном дисковом электроде.

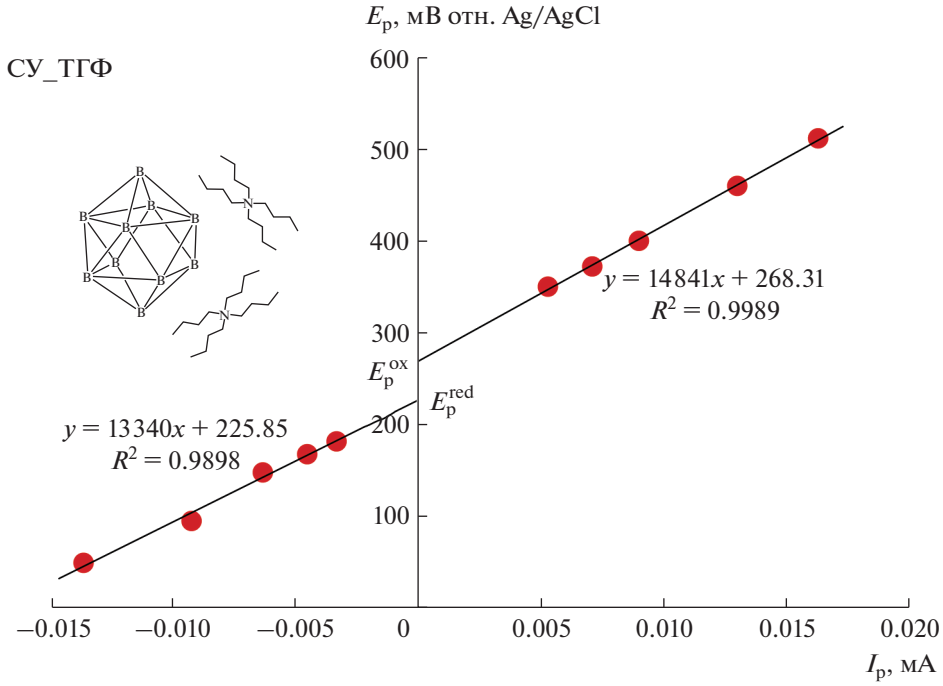


Рис. 4. ЦВА-кривые, полученные для 5×10^{-3} M раствора $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в 0.1 M NBu_4BF_4/CH_2Cl_2 при скоростях развертки потенциала 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ/с на стеклоуглеродном дисковом электроде.

ного сопротивления, а также значение формального потенциала (табл. 2).

В соответствии с полученными данными ЦВА нами был осуществлен подбор оптимальных условий синтеза октадекагидроэйкозаборатного аниона в условиях электрохимического окисления. Так, по данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии, проведение реакции в тетрагидрофуране не приводит к получению значимых количеств димерного продукта. Это, очевидно, связано с низкой

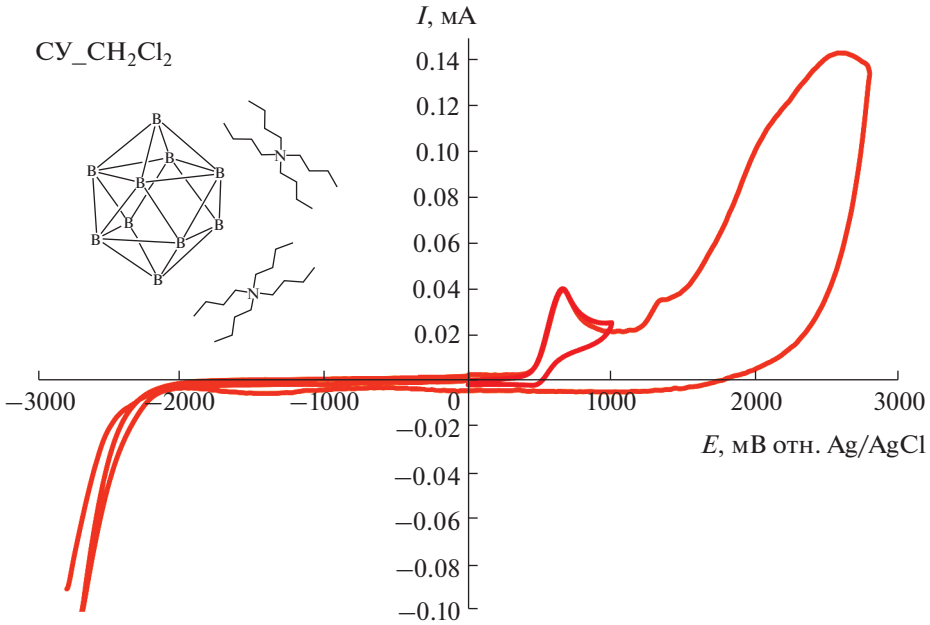


Рис. 5. Зависимости потенциалов пиков окисления и восстановления от тока в пике для раствора $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в 0.1 M NBu_4BF_4/ТГФ на стеклоуглеродном дисковом электроде.

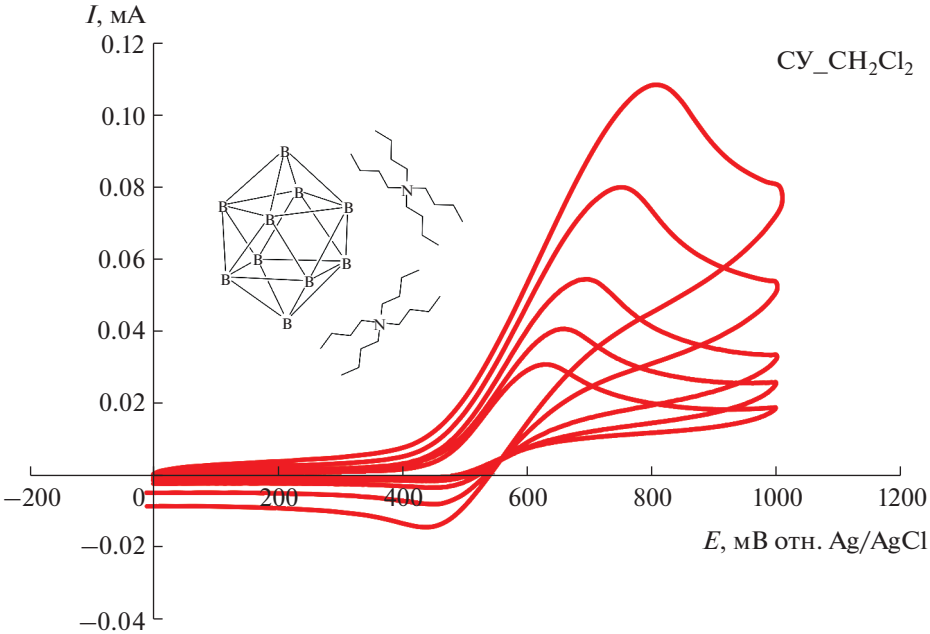


Рис. 6. ЦВА-кривые, полученные для 5×10^{-3} M раствора $(NBu_4)_2[B_{10}H_{10}]$ в 0.1 M NBu_4BF_4/CH_2Cl_2 при скорости развертки потенциала 100 мВ/с на стеклоуглеродном дисковом электроде.

растворимостью тетрабутиламмониевой соли *клозо*-декаборатного аниона. Проведение процесса анодного окисления в среде дихлорметана (контроль по току, 1 мА, 2 ч) приводит к образованию продуктов хлорирования кластера. Использование в качестве растворителя ацетонитрила позволяет избежать указанных негативных факторов и селективно получить целевой эйкозоборат.

Следует отметить, что строение анодной части фонового электролита не влияет на состав продуктов. Кроме того, нами был осуществлен электрохимический синтез без использования фонового электролита (рис. 4). Однако в таком случае

Таблица 2. Электрохимические характеристики, полученные путем обработки вольтамперных кривых, зарегистрированных при разных скоростях развертки потенциала для $(NBu_4)_2B_{10}H_{10}$ в 0.1 М NBu_4BF_4/ТГФ на дисковом стеклоуглеродном рабочем электроде (d = 1.7 мм) при 298 K

E_p^{red} (мВ) отн. Ag/AgCl	E_p^{ox} (мВ) отн. Ag/AgCl	E^0 (мВ) отн. Ag/AgCl	ΔE, мВ
226	268	247	42

протекают побочные процессы с участием растворителя, так как потенциал в системе резко возрастает со снижением концентрации носителей заряда.

Проведение синтеза в условиях контроля потенциала в области наиболее раннего пика окисления (0.5 В) позволяет получить продукт димеризации, время процесса при этом составляет порядка 20 ч. Повышение рабочего потенциала до 2.0 В существенно сокращает время синтеза. Так, полная конверсия исходного *клозо*-декабората наблюдается за 3 ч. Стоит отметить, что ни в одном из экспериментов не наблюдалось образования продуктов глубокого окисления борного остова (боратов, борной кислоты), в отличие от известных методик получения аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Так, на первоначальных стадиях удается зафиксировать образование продукта одноэлектронного окисления – $[B_{10}H_{10}]^-$, который затем димеризуется с выделением водорода на аноде (рис. 7). В спектре $(NBu_4)_2[B_{20}H_{18}]$ наблюдаются два набора сигналов: от продукта в *транс*-форме при 29.48, 14.85, –8.12, –13.58, –17.05, –20.58 и –28.32 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 1 и от *изо*-формы аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ при –3.94, –26.76 и –29.89 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 7 : 1. Полученные данные хорошо согласуются с найденными ранее [26, 37] для данного аниона.

Кроме того, состав реакционной смеси анализировали с помощью ESI-масс-спектрометрии. Так, в анионной части масс-спектров помимо интенсивного пика фонового электролита $[PF_6]^-$ при 145.9 а. е. м. наблюдается пик аниона $\{[B_{20}H_{18}]^{2-} + NBu_4\}^-$ при 477.5 а. е. м. (расч. 477.7 а. е. м.).

Одной из задач данной работы было определение активного центра в *клозо*-декаборатном анионе, в котором происходит первоначальный отрыв электрона с образованием анион-радикала $[B_{10}H_{10}]^-$. Для решения этой задачи были использованы методы квантово-химического моделирования. Расчеты были проведены в газовой фазе и

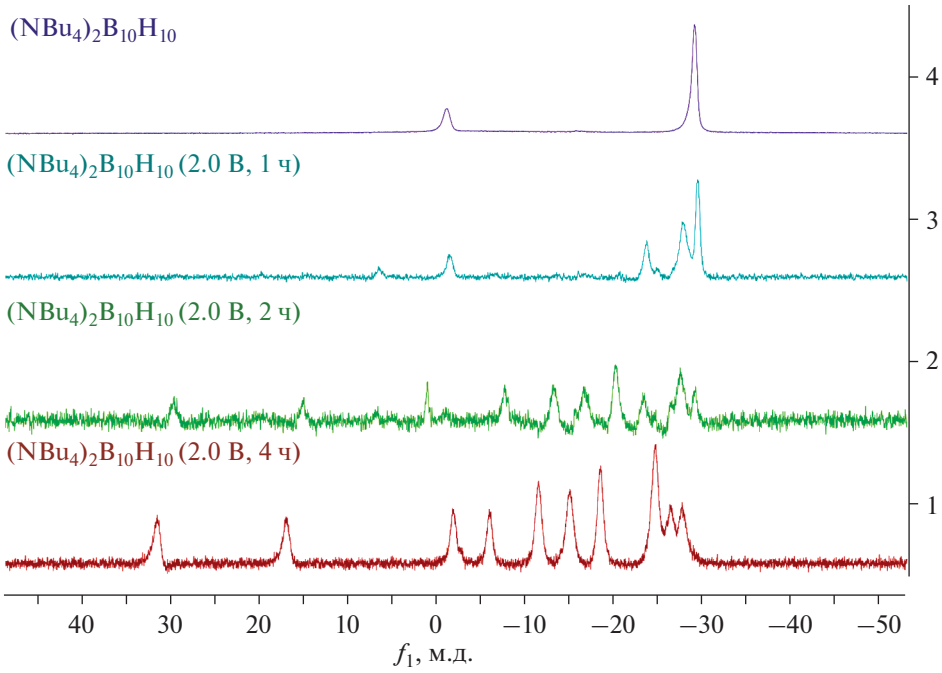


Рис. 7. ^{11}B ЯМР-спектры реакционных растворов процесса электрохимического окисления *клозо*-декаборатного аниона в условиях контроля потенциала (2.0 В, 0.1М NBu_4PF_6 в CH_3CN).

Таблица 3. Заряды и функции Фукуи для атомов в *клозо*-декаборатном анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, рассчитанные на основе анализа заселенностей натуральных атомных орбиталей (NPA) в газовой фазе и с учетом сольватационных эффектов. q_k – заряд на атоме k. f_k^- – функция Фукуи для атома k

Вариант	q_k	f_k^-	q_k	f_k^-	q_k	f_k^-	q_k	f_k^-
	газ. фаза		CH_3CN		C_4H_8O		CH_2Cl_2	
$B_{ap}(1)$	–0.261	0.096	–0.278	0.357	–0.275	0.109	–0.275	0.109
$B_{eq}(2)$	–0.200	0.078	–0.215	0.246	–0.213	0.086	–0.214	0.086
B_{eq} (3)	–0.200	0.088	–0.216	0.079	–0.214	0.098	–0.214	0.099
$B_{eq}(4)$	–0.200	0.078	–0.215	0.246	–0.213	0.086	–0.214	0.086
$B_{eq}(5)$	–0.200	0.088	–0.216	0.079	–0.214	0.098	–0.214	0.099
$H_{ap}(6)$	0.003	0.020	0.023	–0.004	0.020	0.008	0.021	0.008
$H_{eq}(7)$	0.015	0.013	0.029	–0.001	0.027	0.004	0.028	0.004
$H_{eq}(8)$	0.015	0.013	0.029	0.000	0.027	0.003	0.028	0.003
$H_{eq}(9)$	0.015	0.013	0.029	–0.001	0.027	0.004	0.028	0.004
$H_{eq}(10)$	0.015	0.013	0.029	0.000	0.027	0.003	0.028	0.003
$B_{eq}(11)$	–0.201	0.068	–0.218	0.116	–0.214	0.106	–0.214	0.107
$B_{ap}(12)$	–0.261	0.096	–0.275	0.353	–0.274	0.108	–0.274	0.108
$B_{eq}(13)$	–0.201	0.098	–0.215	0.210	–0.214	0.078	–0.214	0.079
$B_{eq}(14)$	–0.201	0.068	–0.218	0.116	–0.214	0.106	–0.214	0.107
$B_{eq}(15)$	–0.201	0.098	–0.215	0.210	–0.214	0.078	–0.214	0.079
$H_{eq}(16)$	0.015	0.013	0.029	0.000	0.027	0.002	0.027	0.002
H(17)	0.015	0.013	0.030	–0.001	0.027	0.005	0.028	0.005
H(18)	0.015	0.013	0.029	0.000	0.027	0.002	0.027	0.002
H(19)	0.015	0.013	0.030	–0.001	0.027	0.005	0.028	0.005
$H_{ap}(20)$	0.003	0.020	0.023	–0.004	0.020	0.009	0.021	0.008

с учетом сольватационных эффектов. В качестве растворителей применяли ацетонитрил CH_3CN, дихлорметан CH_2Cl_2, тетрагидрофуран C_4H_8O. Для определения целевого активного центра мы использовали функции Фукуи. Данные дескрипторы позволяют оценить изменения в электронной плотности при добавлении или отрыве электрона в целевой молекуле. Функции Фукуи были рассчитаны в газовой фазе и с учетом влияния растворителя. Заряды на атомах были рассчитаны с помощью метода натуральных орбиталей (NBO) (табл. 3). На основе рассчитанных зарядов было выявлено, что атомы бора в апикальных позициях имеют наибольшие отрицательные заряды. Чем большее значение функции Фукуи имеет атом, тем больше вероятность того, что отрыв электрона произойдет именно от этого атома. Было обнаружено, что в газовой фазе наибольшие значения функции Фукуи имеют атомы бора в экваториальных позициях, тогда как при учете сольватационных эффектов наибольшие значения имеют атомы бора в апикальных позициях. При этом функции Фукуи в дихлорметане CH_2Cl_2 и тетрагидрофуране C_4H_8O практически идентичны. В случае ацетонитрила CH_3CN различие между функциями Фукуи для апикальных позиций и всех остальных атомов наиболее явное. Дополнительно мы использовали Orbital Composition Analysis по методу Хиршфилда, позволяющий оценить вклад атома в молекулярную орбиталь. Для данного исследования мы выбрали ВЗМО $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, так как процесс элиминирования электрона происходит именно с этой орбитали. Как видно из табл. 4, наибольший вклад вносят атомные орбитали апикальных атомов бора (рис. 8).

Таким образом, на основе квантово-химических расчетов установлено, что в *клозо*-боратном анионе первоначальный отрыв электрона происходит от апикальной позиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом циклической вольтамперометрии изучены закономерности протекания процессов электрохимического окисления *клозо*-

Таблица 4. Вклад атомов *клозо*-боратного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в ВЗМО на основе данных Orbital Composition Analysis по методу Хиршфилда, рассчитанный в газовой фазе и с учетом сольватационных эффектов, %

Вариант	Газ. фаза	CH_3CN	C_4H_8O	CH_2Cl_2
$B_{ap}(1)$	15.93	15.95	15.95	15.95
$B_{eq}(2)$	5.30	11.89	11.86	11.85
$B_{eq}(3)$	9.61	3.02	3.05	3.05
$B_{eq}(4)$	5.30	11.89	11.86	11.85
$B_{eq}(5)$	9.61	3.02	3.05	3.05
H(6)	1.33	1.33	1.33	1.33
H(7)	0.42	1.35	1.34	1.34
H(8)	1.02	0.11	0.11	0.11
H(9)	0.42	1.35	1.34	1.34
H(10)	1.02	0.11	0.11	0.11
$B_{eq}(11)$	3.55	7.53	8.00	8.04
$B_{ap}(12)$	15.94	15.96	15.95	15.95
$B_{eq}(13)$	11.37	7.38	6.92	6.87
$B_{eq}(14)$	3.55	7.53	8.00	8.04
$B_{eq}(15)$	11.37	7.38	6.92	6.87
H(16)	0.18	0.74	0.80	0.81
H(17)	1.27	0.72	0.65	0.64
H(18)	0.18	0.74	0.80	0.81
H(19)	1.27	0.72	0.65	0.64
H(20)	1.33	1.33	1.33	1.33

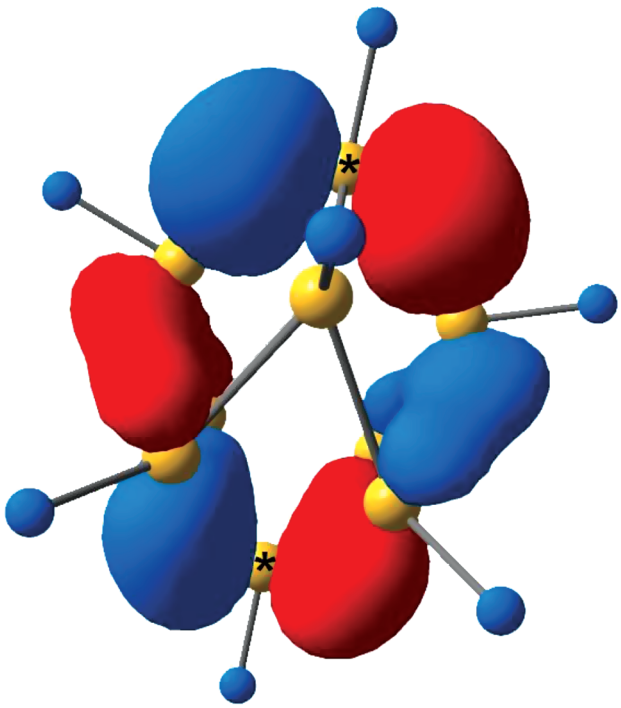


Рис. 8. ВЗМО *клозо*-боратного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Звездочкой отмечены атомы, вносящие наибольший вклад в ВЗМО на основе данных Orbital Composition Analysis по методу Хиршфилда.

декаборатного аниона, на основе которого предложен селективный метод синтеза солей аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Кроме того, на основе квантово-химических расчетов проанализирован процесс одноэлектронного окисления в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-29-08047 и 20-33-70217).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yan M., Kawamata Y., Baran P.S.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 21. P. 13230. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00397
2. *Reza Ghiasi, Rahimi M., Jamaat P.R.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 69. https://doi.org/10.1134/S0036023620010088
3. *Tian A.X., Fu Y.B., Ni H.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 359. https://doi.org/10.1134/S0036023620030183
4. *Ming Zhao, Xiaoli Zhou* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1166. https://doi.org/10.1134/s0036023620080203
5. *Xue-Wen Liu, Liu N.-Y., Deng Y.-Q. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1186. https://doi.org/10.1134/s0036023620080094
6. *Sonone A.V., Shaikh M., Farooqui M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 390. https://doi.org/10.1134/S003602362003016X
7. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 1. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029
8. *Keener M., Hunt C., Carroll T.G. et al.* // Nature. 2020. V. 577. № 7792. P. 652. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1926-4
9. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Vologzhanina A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 509. № March. P. 119693. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119693
10. *Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551
11. *Shmal'ko A.V., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. https://doi.org/10.1134/S0036023619140067
12. *Nandi C., Kar S., Zafar M. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 6. P. 3537. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00122

13. *Yan H., Tu D., Poater J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020.
https://doi.org/10.1002/anie.201915290
14. *Hsu M.H., Hsieh C.Y., Kapoor M. et al.* // Bioorg. Chem. 2020. V. 98. P. 103729.
https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103729
15. *Olid D., Núñez R., Viñas C. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3318.
https://doi.org/10.1039/c2cs35441a
16. *Viñas I Teixidor C.* // Future Med. Chem. 2013. V. 5. № 6. P. 617.
https://doi.org/10.4155/fmc.13.41
17. *Sivaev I.B., Bregadze V.V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433.
https://doi.org/10.1002/ejic.200900003
18. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
https://doi.org/10.1135/cccc2010054
19. *Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
https://doi.org/10.1134/S0036023610140019
20. *Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977.
https://doi.org/10.1039/b715363e
21. *Laila Z., Yazbeck O., Ghaida F.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121132.
https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121132
22. *Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al.* // J. Clust. Sci. 2019. V. 2.
https://doi.org/10.1007/s10876-019-01628-2
23. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693.
https://doi.org/10.1039/c8nj01018h
24. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1750.
https://doi.org/10.1134/S0036023619140043
25. *Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 841.
https://doi.org/10.1134/S0036023619070180
26. *Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al.* // Chem. A Eur. J. 2017. V. 23. № 66. P. 16819.
https://doi.org/10.1002/chem.201703285
27. *Hawthorne M.F., Shelly K., Li F.* // Chem. Commun. 2002. V. 2. № 6. P. 547.
https://doi.org/10.1039/b110076a
28. *Bernhardt E., Brauer D.J., Finze M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 16. P. 2927.
https://doi.org/10.1002/anie.200604077
29. *Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1964. V. 231. P. 1450.
30. *Middaugh R.L., Farha F.J.* // Inorg. Chem. 1965. P. 4147.
31. *Schmitt A.P., Middaugh R.L.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 1. P. 163.
https://doi.org/10.1021/ic50131a031
32. *Williams D.B.G., Lawton M.* // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 24. P. 8351.
https://doi.org/10.1021/jo101589h
33. *Hawthorne M.F., Pilling R.L., Knoth W.H.* // Inorg. Synth. 1967. P. 16.
https://doi.org/10.1002/9780470132401.ch6
34. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
https://doi.org/10.1002/wcms.81
35. *Lu T., Chen F.* // J. Comp. Chem. 2011. V. 33. P. 580.
https://doi.org/10.1002/jcc.22885
36. NBO 7.0. Glendening E.D., Badenhoop J.K. et al. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison. 2018
37. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Goeva L.V. et al.* // Dokl. Chem. 2017. V. 474. № 2. P. 141.
https://doi.org/10.1134/S0012500817060052

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 317–324

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.41.185

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/АЛЬГИНАТ КАЛИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА

© 2021 г. Н. А. Захаров[a, *], Е. М. Коваль[a], А. Д. Алиев[b], Е. В. Шелехов[c], М. Р. Киселёв[b], В. В. Матвеев[b], М. А. Орлов[a], Л. И. Дёмина[a, b], Т. В. Захарова[d], Н. Т. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

[b] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия*

[c] *Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия*

[d] *Российский университет транспорта "МИИТ", ул. Образцова, 9, Москва, 127994 Россия*

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

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.
После доработки 14.09.2020 г.
Принята к публикации 18.09.2020 г.

В ходе совместного осаждения гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) и природного биополимера альгината калия (АК) $[C_6H_7KO_6]_n$ из водного раствора в системе $CaCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_3–$[C_6H_7KO_6]_n$–H_2O (25°C) синтезированы органоминеральные композиты ГА/АК на основе нанокристаллического ГА с содержанием 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 мас. % АК. Продукты синтеза идентифицированы методами рентгенофазового и термического анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа.

Ключевые слова: гидроксиапатит, альгинат, композиты, синтез, свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21030211

ВВЕДЕНИЕ

Создание органоминеральных композитов (**ОМК**) на основе биосовместимых фосфатов кальция и биополимеров является актуальным направлением разработки перспективных материалов для костных имплантатов с улучшенными характеристиками [1]. Гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (**ГА**) – кристаллохимический аналог неорганической компоненты костной ткани млекопитающих [2]. Он обладает характеристиками биосовместимости и биоактивности. Костная ткань, являясь природным наноразмерным ОМК, включает в свой состав биополимеры (в основном коллаген), клетки и другие нативные ткани [3]. Моделирование состава природного ОМК – костной ткани – достигается с использованием биополимеров, позволяющих имитировать наиболее характерные свойства нативной костной ткани [4–6].

Одним из перспективных представителей подобных биополимеров является гетерополимер альгиновая кислота $(C_6H_8O_6)_n$ и ее соли [7–10]. Крупномасштабное производство альгиновой кислоты основано на извлечении ее из красных, бурых и некоторых зеленых водорослей. Широкое использование альгиновой кислоты и ее производных в промышленности обусловлено их способностью к набуханию, вязкостью их растворов и высокой способностью взаимодействать с различными структурами [11–13]. В настоящее время альгиновая кислота и соединения на ее основе используются в текстильной (50%) и пищевой (30%) промышленности, медицине, косметике, фармакологии (20%) [14].

Особенно перспективной для использования в фармакологии является соль альгиновой кислоты – альгинат калия $[C_6H_7KO_6]_n$ (**АК**). Он отличается рядом уникальных свойств [15, 16], таких как биосовместимость, биоактивность, иммуномодулирующее действие, способность к обволакивающему воздействию и др. [17, 18].

Перспективным подходом для решения задачи создания ОМК на основе ГА и биополимеров является совместное осаждение солей кальция, фосфора и биополимеров из растворов различного состава. Это позволяет в ходе решения задачи синтеза ОМК найти подходы к моделированию процессов биоминерализации в ходе остеогенеза. Такие методы направленного синтеза будут способствовать созданию новых материалов с регулируемыми в ходе синтеза и последующей обра-

ботки свойствами (размер и морфология кристаллов фосфатов кальция, их растворимость, пористость, биосовместимость и др.).

Ниже описан синтез из водных растворов в системах $CaCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_3–$[C_6H_7KO_6]_n$–H_2O (25°C) ОМК ГА/АК, содержащих 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 мас. % АК, и проанализированы с помощью методов физико-химического анализа взаимосвязи состав–условия синтеза–структура–дисперсность–свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве исходных реактивов для синтеза ОМК ГА/АК использовали водные растворы $CaCl_2$ (ч. д. а.), $(NH_4)_2HPO_4$ (ч.), аммиака и дистиллированную воду.

Источником АК служил водный раствор калиевой соли альгиновой кислоты водоросли ламинарии производства АО "Архангельский опытный водорослевый комбинат" ТУ 10.89. 19-047-00462769-2016. Такой АК соответствует индексу европейской кодификации Е402 для пищевых добавок, допущенных к применению в пищевой промышленности Российской Федерации в качестве вспомогательного средства для производства пищевых продуктов (загустители, стабилизаторы, средства желеобразования), в фармакологии и косметологии. Использованный для синтеза АК являлся волокнистым, с мелкими гранулами и пластинами порошок без запаха бледно-желтого цвета. Содержание основного вещества в использованном АК было не менее 90%, плотность составляла 1.60 г/см^3. Исходный АК был образован полисахаридными цепями мануроновой и гиалуроновой кислот и калием, эмпирическая формула $[C_6H_7KO_6]_n$. В качестве исходного реактива использовали 1%-ный водный раствор АК.

Синтез объектов исследования. Процедура синтеза ОМК ГА/АК в системах $CaCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_3–$[C_6H_7KO_6]_n$–H_2O (25°C), выбранные значения pH и соотношений $CaCl_2/(NH_4)_2HPO_4$ в исходных смесях соответствовали установленным ранее [19] оптимальным условиям образования ГА. В ходе изучения водных систем $CaCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_3–$[C_6H_7KO_6]_n$–H_2O соблюдались условия, при которых содержание $(NH_4)_2HPO_4$ во всех пробах составляло 0.05 моль/л; отношение компонентов в исходных смесях выдерживали равным $n_1 = CaCl_2/(NH_4)_2HPO_4 = 1.67$; значение pH поддерживали в пределах 10–10.5; концентрация $[C_6H_7KO_6]_n$ составляла 0.001–0.004 моль/л, что соответствует отношению $n_2 = [C_6H_7KO_6]_n/(NH_4)_2HPO_4 = 0.1$–$0.4$. Добавление раствора АК в состав реагирующих смесей (200 мл) проводили в последнюю очередь, после чего следовало перемешивание реагирующих растворов в течение 14 сут магнитной мешалкой при комнатной температуре.

Химический анализ продуктов синтеза. По окончании реакции синтеза в равновесных жидких фазах проводили измерение pH (прибор pH121) и определение содержания ионов Ca^{2+} (комплексонометрический метод вытеснения в комбинации с комплексонатом цинка с эриохромом черным Т в качестве индикатора [20]) и PO_4^{3-} (весовой хинолинмолибдатный метод) с целью установления соотношения $n_3 = Ca^{2+}/PO_4^{3-}$ в образовавшихся твердых фазах. После декантации жидкой фазы образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора и сушили на воздухе при комнатной температуре с целью получения образцов для физико-химического анализа.

Приборные методы физико-химического анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА). Определение фазового состава, кристаллической структуры и морфологии нанокристаллов ГА (**НКГА**) порошкообразных образцов проводили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-4, сфокусированного по Бреггу–Брентано [21], с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, управляемым с помощью программы EXPRESS. Измерения проводили на CuK_α-излучении в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1°; время экспозиции на одну точку составляло 3 с.

Для качественного и количественного рентгенофазового анализа использовали программы PHAN и PHAN% (модифицированный полнопрофильный анализ, позволяющий оценить размер блоков и величину микродеформаций кристаллической решетки) с известным элементным составом образцов. Банк данных содержал более 110 тысяч карточек в формате картотеки JCPDS [22].

Инфракрасная (колебательная) спектроскопия (ИКС). ИК-спектры диффузного отражения продуктов синтеза регистрировали в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$ с шагом сканирования 1 см$^{-1}$ с использованием ИК-фурье-спектрометра Nexus (фирмы Nicolet, США). Образцы для измерений были оформлены в виде спрессованных дисков смеси продуктов синтеза с KBr.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили с помощью термоанализатора NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 на воздухе в интервале температур 20–1000°C. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, масса навески 5–20 мг.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронная спектроскопия для химиче-

Таблица 1. Остаточные концентрации, состав продуктов синтеза и pH в системе $CaCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_3–$[C_6H_7KO_6]_n$–H_2O (25°C)

№ п/п	Содержание АК, мас. %	Остаточные концентрации, моль/л		pH	Ca/P (расчет)	Состав продуктов синтеза
		Ca^{2+}	PO_4^{3-}			
1	0.1	Следы		10.3	1.67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.1АК \cdot 6.8H_2O$
2	0.2	»		10.5	1.67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2АК \cdot 8.3H_2O$
3	0.3	»		10.2	1.67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.3АК \cdot 9.6H_2O$
4	0.4	»		10.3	1.67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.4АК \cdot 10.8H_2O$

ского анализа (ЭСХА). Морфологию поверхности образцов ОМК изучали с использованием микроскопа CamScanS4. Рентгеновский микроанализ (ЭСХА) изученных объектов был выполнен с помощью энергодисперсионного микроанализатора Link Analytical. Измерения проводили при токе пучка 10^{-10} А.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Наблюдение наноструктуры образцов и НКГА в составе ОМК ГА/АК проводили методом ПЭМ с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 1210.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ. Результаты химического анализа методом остаточных концентраций и измерения pH свидетельствуют (табл. 1) о практически полном взаимодействии исходных прекурсоров на протяжении выбранного времени (14 сут) синтеза и незначительном (на уровне погрешности эксперимента) содержании ионов Ca^{2+}, PO_4^{3-} в образующейся после отстаивания продукта жидкой фазе.

Рассчитанные отношения $n_4 = Ca^{2+}/PO_4^{3-}$ в твердых фазах при выбранных условиях синтеза (n_1 = 1.67, pH 10–10.2, время перемешивания 14 сут) во всех проанализированных случаях составляли 1.67, что соответствует образованию фосфатов кальция со структурой ГА и стехиометрическим отношением Ca/P. На основании результатов химического анализа можно сделать вывод об образовании в ходе синтеза ОМК ГА/АК состава $Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot [C_6H_7KO_6]_x(OH)_2 \cdot zH_2O$, где x = 0.1–0.4; z = 6.8–10.8.

ИК-спектры отражения. ИК-спектры продуктов синтеза (рис. 1) характеризуются типичными для ГА полосами валентных (1093, 1038 и 963 см$^{-1}$) и деформационных (603, 567 см$^{-1}$) колебаний группировок PO_4^{3-} в составе ГА. Деформационные колебания PO_4^{3-} проявляются в колебательном спектре поглощения при 604, 566 и 470 см$^{-1}$. Полоса ν(OH) при 3570 см$^{-1}$, как и в спектрах нативных апатитов [2], характеризуется незначительной интенсивностью, относительная величина которой возрастает после термической обработки синтезированных образцов.

Значительный фон в области 3500–2900 см$^{-1}$ и полоса деформационных колебаний H–O–H при ~1671 см$^{-1}$ (рис. 1) обусловлены высокой адсорбционной способностью развитой поверхности НКГА в составе ОМК. Полосы поглощения карбоната в составе синтезированных ОМК фиксировали приблизительно при 1500, 1458, 1420 и 875 см$^{-1}$. Сравнение полос поглощения для ОМК, полученных в настоящей работе, с литературными данными для иных типов апатитов [2] позволяет сделать вывод о преимущественном замещении OH^--групп апатита ионами карбоната и свидетельствует об образовании в ходе синтеза НКГА

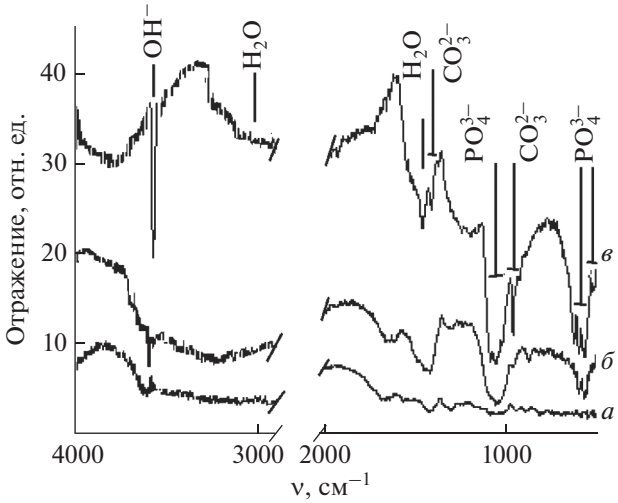


Рис. 1. ИК-спектры отражения: *а* – альгината калия ($[C_6H_7KO_6]_n$); *б* – композита состава $Ca_1(PO_4)_6(OH)_2 \cdot [C_6H_7KO_6]_x(OH)_2 \cdot zH_2O$, x = 0.3, z = 6.8–10.8; *в* – композита, соответствующего случаю *б*, подвергнутого термическому воздействию (1000°C, 1 ч).

Таблица 2. Кристаллографические и морфологические характеристики ГА в составе ОМК ГА/АК

№ п/п	Параметры ячейки, Å		Размер блока Коши, нм (1)		Брутто-формула
	a	*c*	‖*c*	⊥*c*	
1	9.4236	6.8786	6.87	8.2	$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot 0.1[C_6H_7KO_6] \cdot (OH)_2 \cdot 6.8H_2O$
2	9.4247	6.8794	11.5	7.4	$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot 0.2[C_6H_7KO_6] \cdot (OH)_2 \cdot 8.3H_2O$
3	9.4242	6.8782	15.4	8.0	$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot 0.3[C_6H_7KO_6] \cdot (OH)_2 \cdot 9.6H_2O$
4	9.4264	6.8747	12.2	7.2	$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot 0.4[C_6H_7KO_6] \cdot (OH)_2 \cdot 10.8H_2O$
5	9.48	6.884	–	–	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (2)

(1) Размер блока Коши параллельно (‖*c*) и перпендикулярно (⊥*c*) гексагональной оси *c*.
(2) Параметры элементарной ячейки ГА в соответствии с JCPDS (№ 9–432) [22].

преимущественно с А-типом замещения (замещение ОН-групп). Ввиду незначительного содержания АК в составе ОМК ГА/АК его спектральные характеристики не сказывались существенным образом на колебательных спектрах ОМК. Это, как правило, характерно и для ОМК на основе ГА и биополимеров иного состава при сопоставимом содержании последнего в составе ОМК.

Рентгенофазовый анализ. Синтезированные в составе ОМК ГА/АК апатиты, по данным РФА (табл. 2), характеризовались как однородные твердые фазы на основе ГА (пр. гр. $P6_3/m$). Условия синтеза обеспечивали отсутствие в продуктах синтеза посторонних фаз ($CaCO_3$, CaO, $Ca_3(PO_4)_3$), свидетельствуя о полном прохождении реакции. Уширение дифракционных линий (рис. 2) свидетельствовало о нанокристаллическом состоянии ГА в составе ОМК ГА/АК. Термическая обработка также не вызывала образования посторонних фаз, увеличивая в то же время степень кристалличности ГА и улучшая разрешение его дифракционных линий (рис. 2).

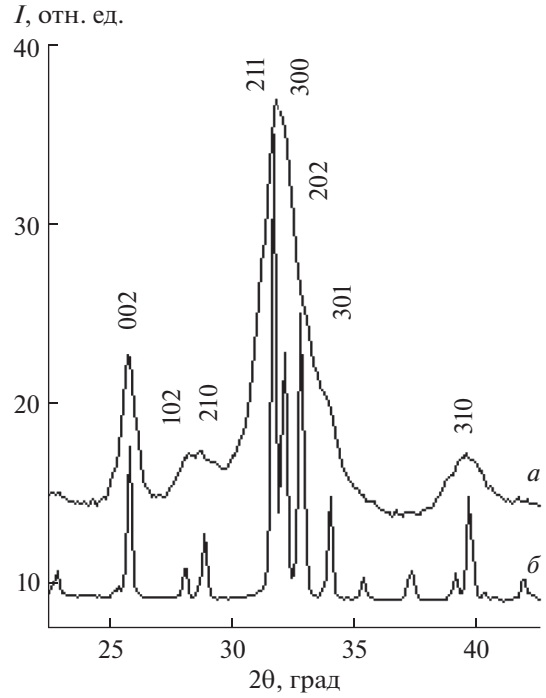


Рис. 2. Дифрактограммы: *а* – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot [C_6H_7KO_6]_x(OH)_2 \cdot zH_2O$, где $x = 0.3$; $z = 9.6$; *б* – того же образца, подвергнутого термической обработке (1000°С, 1 ч).

Параметры элементарных ячеек ГА в составе ОМК ГА/АК находятся в удовлетворительном соответствии с данными JCPDS (№ 9-432) [22]. НКГА удлинены вдоль гексагональной оси *c* и имеют размеры и кристаллографические характеристики, близкие к таковым для НКГА нативной кости [23] (табл. 2).

Увеличение содержания АК в составе ОМК ГА/АК даже в незначительных количествах (0.1–0.4 мас. %) сопровождалось ощутимым удлинением НКГА вдоль гексагональной оси *c* (рис. 3). При этом их толщина в направлении, перпендикулярном оси *c*, изменялась незначительным образом. Рост содержания АК сопровождался не-

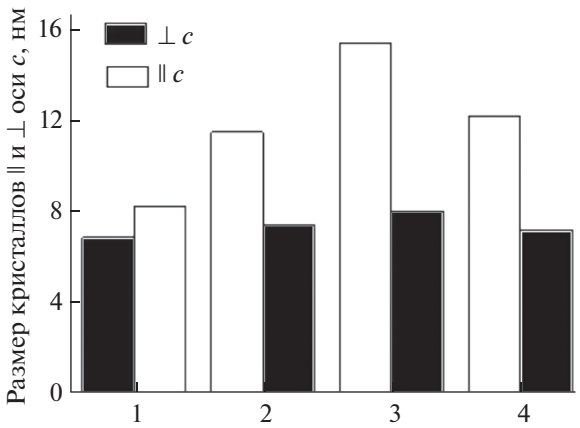


Рис. 3. Морфологические характеристики НКГА в составе ОМК ГА/АК с содержанием 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3) и 0.4 (4) мас. % АК.

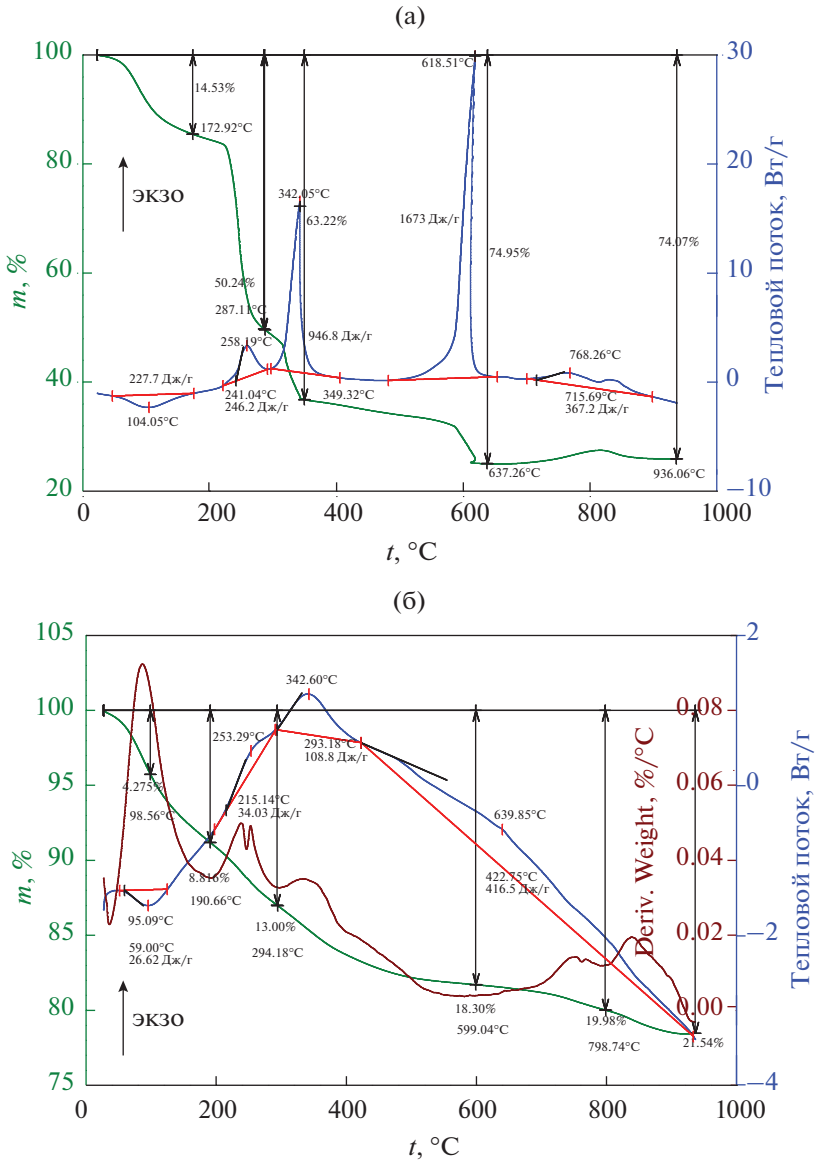


Рис. 4. Зависимости ТГА и ДСК АК $(C_6H_8O_6)_n$ (а) и образца ОМК ГА/АК состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2АК \cdot 8.3H_2O$ (б).

большим уменьшением параметра *c* и незначительным ростом параметра *a* элементарной ячейки НКГА (табл. 2).

Термогравиметрический анализ образцов ОМК ГА/АК. Кривые термического разложения исходного АК (рис. 4а) характеризуются на начальном этапе потерей веса в области 100°C (~14.5%), связанной с выделением адсорбированной воды (эндотермический эффект 227.7 Дж/г). В области более высоких температур (~260, 350°C) происходит выгорание органической компоненты с потерей веса (от начального его значения) при указанных температурах соответственно ~50 и 63% и интенсивным экзотермическим эффектом (~947 Дж/г) при 342°C. Нагревание выше 600°C сопровождается характерным для органических биополимеров процессом декарбонизиции [24], дальнейшей потерей веса (~75%) и значительным экзотермическим эффектом (1673 Дж/г).

Перечисленные особенности термических характеристик АК отражаются и на термическом поведении ОМК ГА/АК (рис. 4б; образец состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2АК \cdot 8.3H_2O$). Незначительное содержание (0.2 мас. %) АК в образцах этого ОМК накладывает отпечаток на его термические характеристики. Характерные для индивидуального АК эффекты выделения адсорбированной воды (~100°C), выгорания органической компоненты (~260, 350°C) и декарбонизации (выше 600°C) явно не выражены. Термические эффекты агломерации НКГА при повышенных температу-

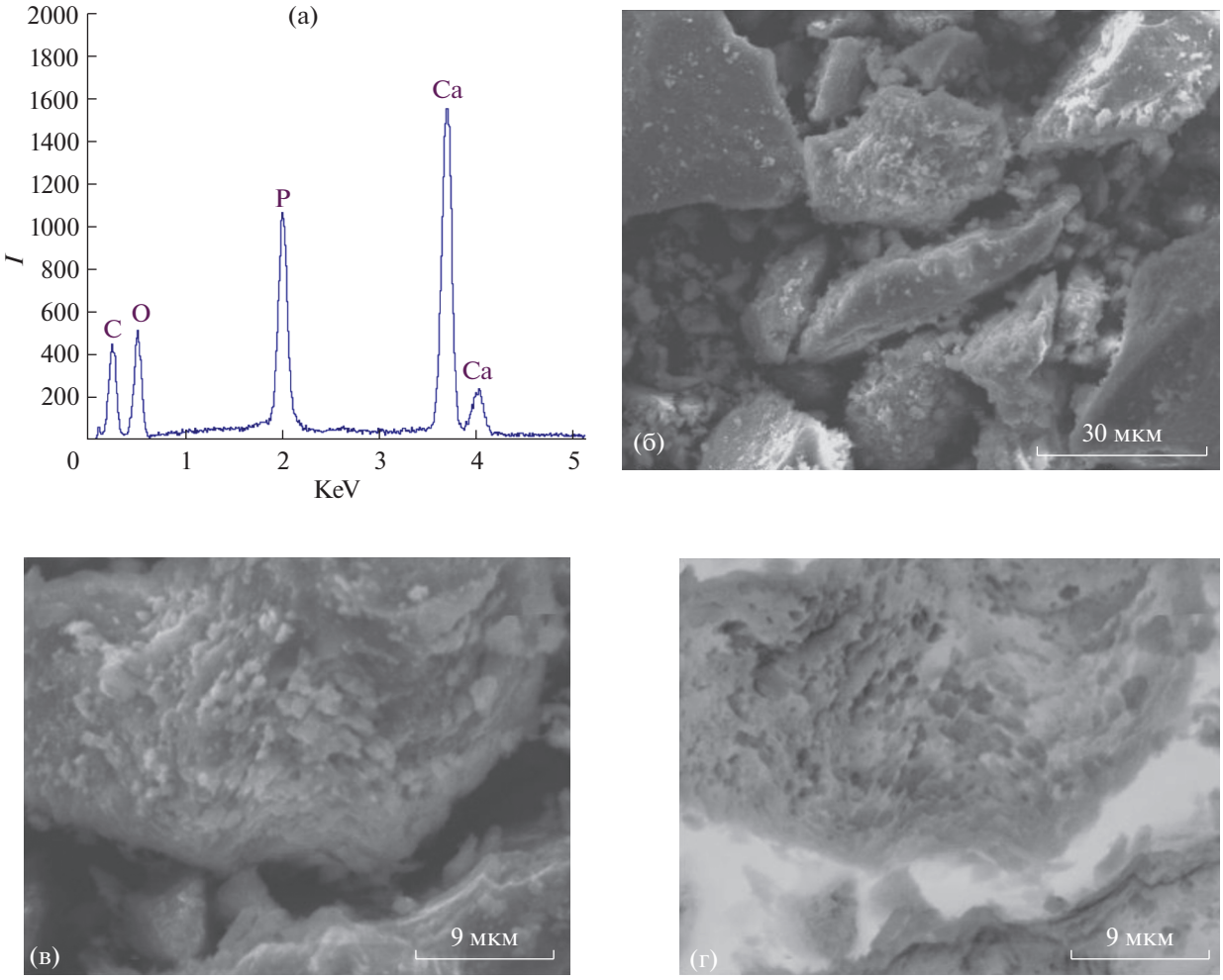


Рис. 5. Результат ЭСХА (а) и картины СЭМ (б, в, г) в прямом (б, в) и обратном (г) свете образца ОМК ГА/АК состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2АК \cdot 8.3H_2O$.

рах незначительны, что не позволяет выявить их на фоне других термических эффектов.

Результаты термического анализа позволяют сделать заключение о практическом отсутствии изменения характеристик АК в составе ОМК ГА/АК до температуры 200°С. По данным термического анализа, предельные температуры, при которых ОМК способны сохранять свои стабильные характеристики, не превышают 250°С.

Электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ) и ЭСХА продуктов синтеза. Результаты ЭСХА (рис. 5) свидетельствуют об однородности состава по всему объему синтезированных ОМК ГА/АК и находятся в удовлетворительном соответствии с данными химического анализа (табл. 1) по основным элементам ОМК (кальций, фосфор, кислород, углерод). Продукты синтеза после высыхания на воздухе представляют собой твердые черепки. Помол продуктов синтеза (ступка, шаровая мельница) приводит к образованию частиц с размером от единиц до десятков микрон (рис. 5), сохраняющих свою форму и не отличающихся друг от друга по химическому составу. Изменение состава ОМК ГА/АК не влияет на характер измельчения продуктов синтеза. Влияние увеличенной (за счет присутствия АК) вязкости раствора сказывается в определенной мере на образовании пористой структуры твердых образцов после высыхания ОМК (рис. 5в, 5г).

По-видимому, повышенная вязкость исходного раствора для синтеза сказывается и на росте НКГА, вызывая склонность к возникновению аморфной фазы образующегося апатита. О возможности подобного явления указывалось ранее [25] при рассмотрении влияния различных факторов на образование аморфного ГА в ходе его синтеза из водных растворов. В случае образования ОМК ГА/АК в описанной в настоящей работе системе результаты ПЭМ явно указывают (рис. 6) на присутствие аморфной составляющей в образующихся продуктах синтеза. Об этом свидетельствуют как неразвитые формы НКГА, так и нерельефная форма агломератов НКГА на картинах

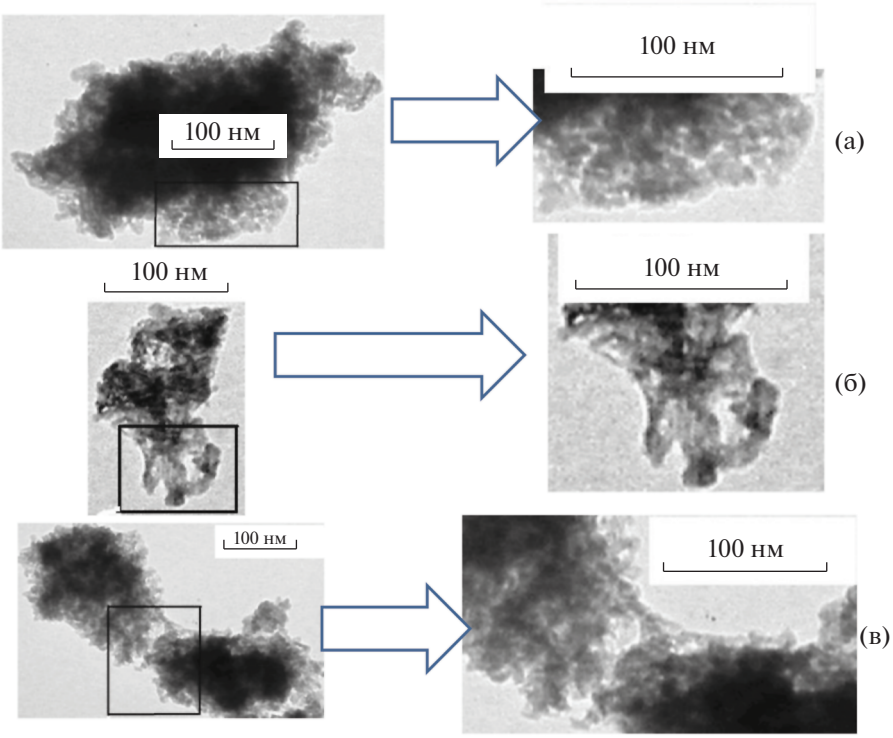


Рис. 6. Картины ПЭМ различных участков (а, б, в) образца ОМК ГА/АК состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2АК \cdot 8.3H_2O$.

ПЭМ, отличающие их от НКГА композитов, включающих в свой состав менее вязкие биополимеры (фиброин шелка [26], метилцеллюлозу [27]) либо наноуглеродные материалы (многостенные углеродные нанотрубки [28], оксид графена [29]). По-видимому, вязкость растворов для синтеза сказывалась и на морфологии НКГА в ОМК ГА/АК. В отличие от упомянутых композитов на основе ГА [25–28], НКГА в ОМК ГА/АК не были вытянуты вдоль гексагональной оси *c*, а были склонны к росту в перпендикулярном направлении. Следует отметить, что присутствие доли метастабильной аморфной фракции в образующихся продуктах синтеза будет способствовать желательному увеличению растворимости апатита в составе ОМК ГА/АК, увеличивая степень перспективности его практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и биополимера альгината калия (АК) $[C_6H_7KO_6]_n$ определено влияние АК на осаждение из водных растворов состава $CaCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_3–$[C_6H_7KO_6]_n$–H_2O (25°C) гидроксиапатита кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$).

Синтезированы органоминеральные нанокомпозиты на основе ГА и АК с содержанием 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 мас. % АК, продукты синтеза идентифицированы методами химического, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа.

На основе анализа физико-химических характеристик установлены взаимосвязи состав–условия синтеза–структура–дисперсность–свойства, позволяющие осуществить подходы для направленного синтеза наноразмерных ОМК ГА/АК, моделирующих состав и свойства нативной костной ткани.

Высказано предположение, что затруднение развития НКГА в направлении гексагональной оси *c* и возникновение аморфной фракции ГА на картинах ПЭМ может быть вызвано повышенной вязкостью водного раствора АК для синтеза ОМК.

Рассмотрены возможности применения синтезированных ОМК в качестве материалов для костных имплантатов с улучшенными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны за содействие в выполнении работы доктору физ.-мат. наук, проф. А.Е. Чалых, А.С. Фролову.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы констатируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorozhkin S.V.* // BIO. 2011. V. 1. P. 1.
2. *Elliot J.C.* Structure, chemistry of apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 350 p.
3. *Касавина Б.С., Торбенко В.П.* Жизнь костной ткани. М.: Наука, 1979. 176 с.
4. *Sancilio S., Gallorini M., Di Nisio C. et al.* // Stem Cells Intern. 2018. V. 1. P. 1.
5. *Kobayashi M., Sakane M., Abe T. et al.* // Bioceram. Develop. Applic. 2012. V. 2. P. 1.
6. *Kamalaldina N.A., Yahya B.H., Nurazreenab A.* // Proc. Chem. 2016. V. 19. P. 297.
7. *Титов А.М.* Целительные свойства морских водорослей: повышение иммунитета, нормализация обмена веществ, защита от рака. СПб.: Нева, 2004. 125 с.
8. *Suarez-Gonzalez D., Barnhart K., Saito E. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2010. V. 95A. № 1. P. 221.
9. *Rajesh R., Ravichandran Y.D. et al.* // Int. J. Nanomedicine. 2015. V. 10. P. 7.
10. *Cardoso D.A., Ulset A.-S., Bender J. et al.* // Macrom. Biosc. 2014. V. 14. № 6. P. 872.
11. *Сарафанова Л.А.* Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: ГИОРД, 2004. 809 с.
12. *Onoyima C.C., Okibe F.G., Anweting I.B. et al.* // Trends Sc. Technol. J. 2017. V. 2. № 1A. P. 261.
13. *Obara S., Yamauchi T., Tsubokawa N.* // Polym. J. 2010. V. 42. P. 161.
14. *Криштанова Н.А., Сафонова М.Ю., Болотова В.Ц. и др.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. Санкт-Петербургская гос. хим.-фармац. акад. 2005. № 1. С. 212.
15. Ботанико-фармакологический словарь. М.: Высшая школа, 1990. 314 с.
16. *Manatunga D.C., de Silva Rohini M., de Silva K.M.N. et al.* // Chem. Centr. J. 2018. V. 12. № 119. P. 1.
17. *Sellimi S., Younes I., Ayed H.B. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2015. V. 72. P. 1358.
18. *Wang Y.-P., Liao Y.-T., Liu C.-H. et al.* // Biointerphases. 2015. V. 10. № 2. P. 1.
19. *Чумаевский Н.А., Орловский В.П., Ежова Ж.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 7. С. 881.
20. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 172.
21. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 2002. 360 с.
22. Powder diffraction file (inorganic phases). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File № 9-432, International Centre of Diffraction Data, Newton Square, PA, 1980.
23. *Hench L.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 7. P. 1487.
24. *Zakharov N.A., Ezhova Zh.A., Koval E.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1460.
25. *Rey C., Combes C., Drouet C. et al.* // Mater. Sci. Eng. 2007. V. 27. P. 198.
26. *Zakharov N.A., Demina L.I., Aliev A.D. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 3. P. 333.
27. *Zakharov N.A., Sentsov M.Yu., Kiselev M.R. et al.* // Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 1. P. 89.
28. *Zakharov N.A., Sentsov M.Yu., Chalykh A.E. et al.* // Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. № 1. P. 80.
29. *Zakharov N.A., Tkachev A.G., Demina L.I. et al.* // Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 4. P. 665.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 325–335

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.23.022+544.236.2

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ $30Na_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА С ЭЛЕМЕНТАМИ САМОСБОРКИ

© 2021 г.
Н. С. Саетова[a], *, А. А. Расковалов[a], Е. А. Ильина[a], Б. Д. Антонов[a], К. В. Гржегоржевский[b]

[a] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия*

[b] *Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

**e-mail: n.saetova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.
После доработки 02.11.2020 г.
Принята к публикации 05.11.2020 г.

С использованием экспериментальных подходов и моделирования методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил изучены свойства и структура стекол системы $30Na_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$ с x в интервале от 30 до 47.5 мол. %. Показано, что при замещении оксида бора оксидом ванадия снижаются температура стеклования и термическая стабильность стекол. Согласно результатам инфракрасной спектроскопии, во всем изученном ряду концентраций не происходит значительного изменения типа структурных групп, формирующих сетку стекла. Данный вывод подтверждается отсутствием аномальных изменений на концентрационных зависимостях характеристических температур и проводимости, которая монотонно возрастает с ростом содержания V_2O_5. Для получения структурной модели впервые использована процедура самосборки стекла из расплава методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Определены межатомные расстояния между катионами ванадия и траектории движения ионов в системе. Показано, что проводимость осуществляется за счет электронного переноса.

Ключевые слова: борованадатные стекла, полупроводниковые стекла, молекулярная динамика, непостоянное поле сил, самосборка

DOI: 10.31857/S0044457X21030132

ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких десятилетий значительное внимание уделяется исследованию физико-химических свойств стекол, обладающих электронной проводимостью. Этот интерес обусловлен тем, что такие материалы обладают потенциалом для применения их в различных сферах электроники, электротехники и оптики [1–3]. Электронная проводимость в стеклах обеспечивается за счет перескока электронов между ионами металлов с переменной валентностью, находящимися в различных зарядовых состояниях [4, 5]. В настоящее время наиболее интересными с точки зрения электрохимических свойств являются стекла, содержащие оксид ванадия, поскольку они обладают наиболее высокой величиной проводимости, а V_2O_5 является хорошим стеклообразователем, что позволяет получать стекла с его высоким содержанием [3, 6–8].

Наиболее удачным для стеклообразования является сочетание $V_2O_5–P_2O_5$, так как в такой системе можно получать материалы с высокой проводимостью за счет увеличения содержания V_2O_5 вплоть до 95 мол. % [6]. Кроме того, в данную систему можно вводить оксиды щелочных металлов, обеспечивая тем самым смешанную электронно-ионную проводимость, что делает стекла системы $R_2O–P_2O_5–V_2O_5$ кандидатами для электродов аккумуляторов. Совокупность этих двух факторов, а также активный поиск новых материалов для литий-ионных источников тока привели к повышенному интересу к подобным системам и появлению значительного количества работ по данному направлению [9–13]. В то же время ванадийсодержащим системам на основе оксида бора уделяется недостаточно внимания несмотря на то, что их электрохимические характеристики по величине незначительно уступают характеристикам фосфатных стекол [7, 14, 15], а в пересчете на удельный вес и превосходят. В работе [14] было продемонстрировано, что стекло состава $80V_2O_5 : 20LiBO_2$ (мас. %) устойчиво в условиях циклирования электрохимической ячейки, а его емкость составляет ~300 мА ч/г в течение первых 100 циклов работы.

Влияние кристаллизации на транспортные свойства стекла состава $30B_2O_3$–$70V_2O_5$ было исследовано в работе [15]; проводимость исходного и закристаллизованного при 130°C стекла составила 2.7×10^{-6} и 4.9×10^{-6} См/см соответственно.

Можно выделить ряд работ, посвященных исследованию транспортных характеристик Li-содержащих боровандатных стекол и перспективам их применения в литий-ионных аккумуляторах [16–19]. Однако они посвящены в основном исследованию стекол с небольшим содержанием оксида ванадия и преимущественно ионной проводимостью, которые рассматриваются в качестве электролитов для литий-ионных аккумуляторов. Например, в работе [16] максимальное содержание оксида ванадия в стеклах системы Li_2O–V_2O_5–B_2O_3 составило 15 мол. % и наблюдалась преимущественно ионная проводимость, а в работах [17, 19] основное внимание было уделено изучению влияния эффекта смешения стеклообразователей (mixed glass former effect) на величину ионной проводимости. Интересные результаты были получены в работе [18], где было показано присутствие фазового расслоения в стеклах системы Li_2O–V_2O_5–B_2O_3, которое привело к формированию областей, обогащенных оксидами ванадия и бора и обладающих преимущественно электронной и ионной проводимостью соответственно.

В последние годы растущий интерес исследователей направлен на создание натрий-ионных аккумуляторов и, следовательно, функциональных материалов для них. Однако основное внимание сосредоточено на получении кристаллических аналогов материалов, уже зарекомендовавших себя в литий-ионных аккумуляторах (например, различные слоистые структуры на основе кобальтита натрия [20]). В то же время имеется недостаток данных об исследовании физико-химических свойств натрийсодержащих стекол со смешанной проводимостью [4, 21] для этих целей. В работе [4] изучено влияние замещения небольшого (до 10 мол. %) количества оксида ванадия оксидами натрия и стронция на величину проводимости стекол и стеклокерамик системы $20Fe_2O_3$–$20B_2O_3$–$(60 - x)V_2O_5$–$xNa_2O(SrO)$. Показано, что в обоих случаях замещение приводит к увеличению проводимости системы благодаря модифицирующему влиянию Na_2O и SrO. Однако введение оксида стронция является предпочтительным из-за более благоприятного влияния на величину проводимости системы: электропроводность при 180°C составляет 5.11×10^{-4} для исходного стекла и 2.93×10^{-3} и 1.03×10^{-2} См/см для стекол, допированных Na_2O и SrO соответственно. Влияние содержания Na_2O на свойства стекол псевдобинарной системы $xNaBO_2$–$(100 - 2x)V_2O_5$ исследовано в работе [21]. Доля оксида ванадия в этих стеклах не превышает 30 мол. %, так что электропроводность обусловлена главным образом переносом ионов натрия, и она закономерно увеличивается с ростом содержания Na_2O от 35 до 45 мол. %. Таким образом, можно сказать об отсутствии в литературе информации о величине проводимости натрийсодержащих стекол со смешанной проводимостью.

В настоящей работе проведено исследование стекол системы $30Na_2O$–xV_2O_5–$(70 - x)B_2O_3$, в частности, их электропроводности. Выбор этого разреза обусловлен ранее полученными данными для аналогичной литийсодержащей системы, где наблюдалось значительное увеличение проводимости с ростом содержания оксида ванадия (с 2.2×10^{-6} до 7.6×10^{-4} См/см при 170°C) [7]. Кроме того, структура стекла была смоделирована методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Для этого впервые была проведена процедура самосборки стекла из соответствующего расплава, полностью диссоциированного на ионы. Если ранее мы использовали специальный генератор, чтобы составить разветвленную сетку стекла [6, 22], то теперь – программу azTotMD [23], чтобы создать эту же сетку из случайно распределенной смеси ионов “естественным путем”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбонат натрия (Na_2CO_3, х. ч.), борную кислоту (H_3BO_3, х. ч.) и оксид ванадия (V_2O_5, х. ч.) использовали в качестве исходных реактивов для синтеза стекол системы $30Na_2O$–xV_2O_5–$(70 - x)B_2O_3$. Навески компонентов были взяты в соответствии с рассчитанными стехиометрическими соотношениями и смешаны в яшмовой ступке для получения однородной шихты. Затем полученную смесь помещали в платиновый тигель и нагревали до температуры 900–1200°C в зависимости от состава стекла: увеличение концентрации оксида ванадия требовало повышения температуры выдержки для достижения максимальной скорости охлаждения и получения аморфного материала. Стекла получали закаливанием расплава между стальными пластинами, после чего проводили отжиг полученных образцов для снятия термических напряжений. Температуру отжига выбирали на 50°C ниже температуры стеклования, полученной из данных дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для подтверждения аморфности полученных материалов был применен метод рентгенофазового анализа (**РФА**). Измерения проводили на дифрактометре D/Max 2200 (Rigaku, Япония) с CuK_α-излучением (длина волны 1.5418 Å) в диапазоне углов 2θ от 15° до 55°.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) был использован для опреде-

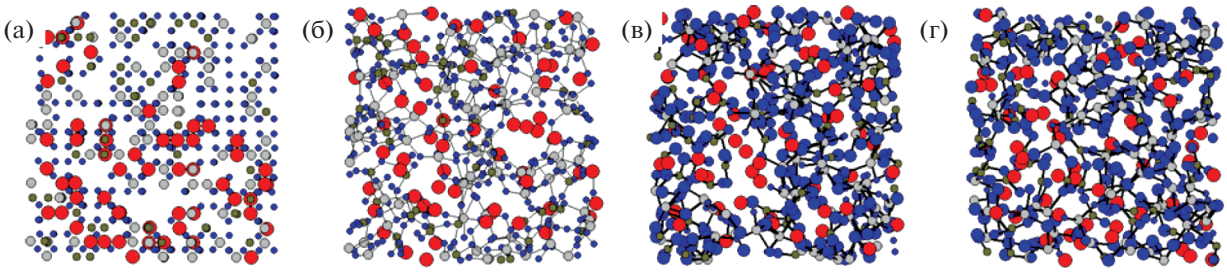


Рис. 1. Конфигурации моделируемой системы: из генератора (а); после релаксации в расплаве (б); после самосборки (в); после основной части моделирования (г). Обозначения элементов: ● – Na, ● – B, ● – V, ● – O.

ления характеристических температур стеклования и кристаллизации. Измерения проводили на калориметре 204 F1 Phoenix (Netsch, Германия) в платиновом тигле в интервале температур 25–600°C со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере высокочистого аргона. Все характеристические температуры были определены с помощью программного обеспечения Proteus с точностью ±1°C.

Структура полученных стекол была изучена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали при комнатной температуре с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразователем Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США). Для съемки спектров образцы стекол прессовали в таблетки со свежепрокаленным KBr.

Для определения электрического сопротивления был использован метод импедансной спектроскопии. Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Швейцария) в частотном диапазоне 1–1000000 Гц, температурный интервал измерений выбирали таким образом, чтобы максимальная температура была ниже температуры стеклования. В качестве электродов на торцевые стороны образцов – плоско-параллельных пластин толщиной ~0.5 мм – наносили платину методом электроплазменного напыления. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения NOVA 1.8.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование стекла методом молекулярной динамики (**МД**) было выполнено с помощью компьютерной программы azTotMD [23] (последнюю версию программы и руководство пользователя можно найти на сайте http://aztotmd.ru/) в каноническом (NVT) ансамбле с применением кубических периодических границ в две стадии. На первой стадии стекло было “собрано” из расплава. Стартовыми конфигурациями для расплава служили ионы V^{5+}, B^{3+}, Na^+ и O^{2-}, расположенные случайным образом в узлах кристаллической решетки типа ZnS с большим количеством вакансий (рис. 1а).

Для статистической значимости моделирования было исследовано несколько конфигураций (№ 1–6), каждая из которых состояла из 80, 60, 60 и 240 ионов ванадия, бора, натрия и кислорода соответственно, помещенных в периодический кубический бокс с длиной ребра 18.5 Å. Конфигурации отличались начальным расположением ионов и количеством вакансий. Затем эти конфигурации подвергались релаксации методом молекулярной динамики при температуре 1598 K с кулоновским и короткодействующим потенциалом в форме отталкивающей экспоненты $A\exp(-r/\rho)$, где r – расстояние между ионами, а коэффициенты A и ρ – постоянные для каждой пары ионов и взяты таким образом, чтобы в результате отталкивания ионов расстояние между ними приблизительно соответствовало ионным радиусам. В результате релаксации в течение 2000 шагов интегрирования все начальные конфигурации полностью теряли черты кристаллической структуры (рис. 1б).

Полученные выходные конфигурации использовали для первой стадии моделирования, т.е. процедуры самосборки. Были заданы возможности образования ковалентных связей между определенными парами ионов, при этом целые заряды ионов заменялись на частичные (парциальные). Величина единичного парциального заряда δ была выбрана равной $0.6e$ аналогично работе [24]. Были заданы схемы образования связей между ионами (рис. 2).

Далее в статье парциальные заряды, кратные δ, для краткости опущены и приведенные выше формы ванадия и бора обозначены символами V^{3+}, V^{2+}, V^+, V, B^{2+}, B^+ и B. Частицы O_d, O_t и O_c с зарядами 2δ-, $-\delta$-1 и 2δ- соответственно означают связанный двойной связью, терминальный и мостиковый ионы кислорода соответственно. Терминальный ион кислорода связан ковалентной связью только с одним ионом бора или ванадия, а мостиковый – с двумя. Все образованные/уничтоженные связи добавлялись (удалялись) в систему в виде внутримолекулярного парного по-

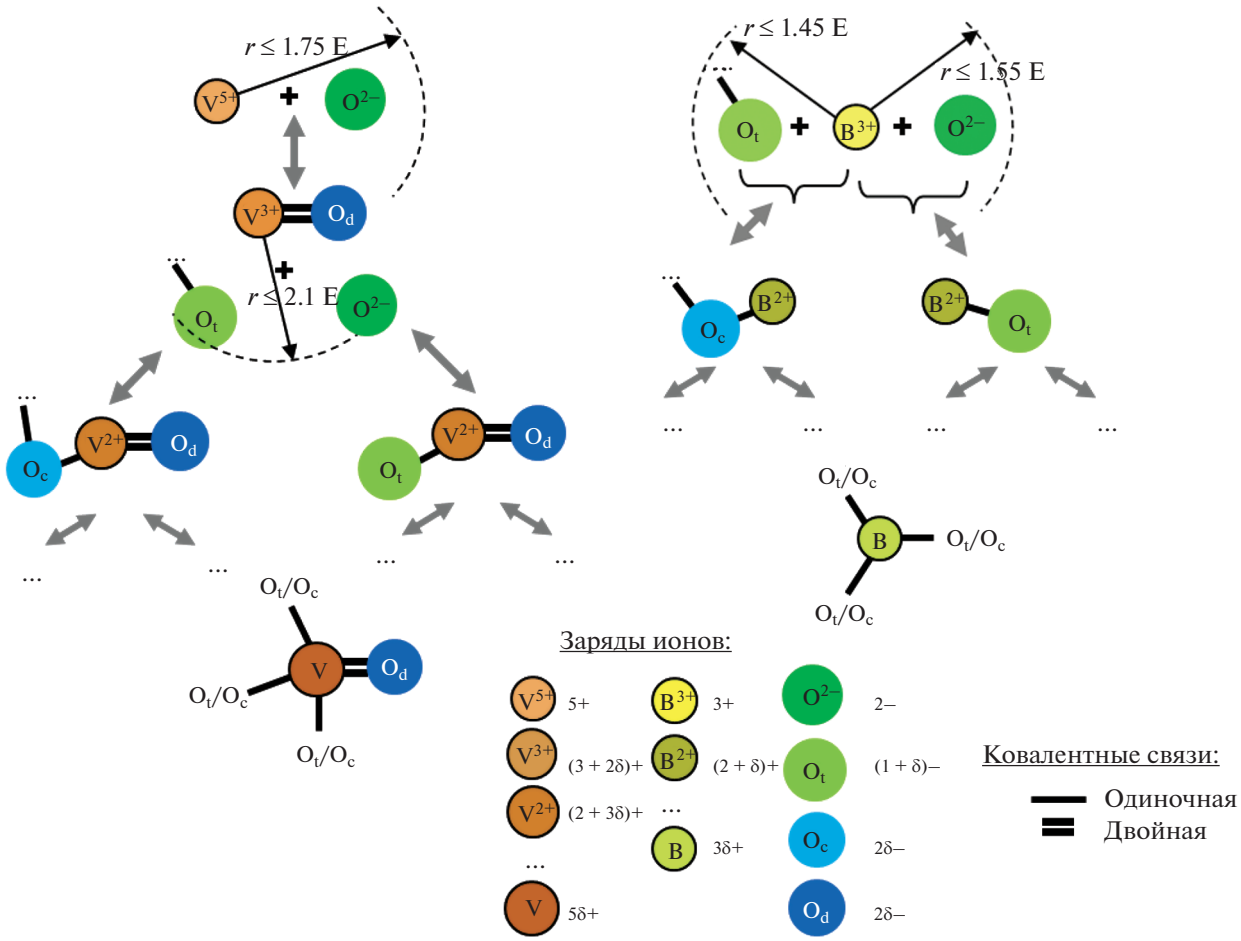


Рис. 2. Схема образования ковалентных связей между ионами.

тенциала Морзе между двумя конкретными частицами:

$$U_{ij} = D_{ij}\left[\left(1-\exp\left(-\alpha_{ij}\left(r_{ij}-\sigma_{ij}\right)\right)\right)^2-1\right], \qquad (1)$$

где U_{ij} – энергия связи между i-ым и j-ым ионами, а D_{ij}, α_{ij} и σ_{ij} – параметры, характеризующие глубину потенциальной ямы, ее ширину и равновесное межатомное расстояние соответственно. Параметры для внутримолекулярных потенциалов между ионами ванадия и кислорода взяты согласно нашей предыдущей работе [6]. Выбор параметров потенциала для связей B–O_c и B–O_t^- приведен в работе [25]. Для простоты параметры потенциалов для частиц с разной степенью замещения зарядов на парциальные были приняты одинаковыми. Параметры использованных внутримолекулярных парных потенциалов приведены в табл. 1. Всякий раз, когда в системе образовывалась/уничтожалась частица мостикового кислорода (O_c), в список поля сил автоматически добавлялся (удалялся) потенциал валентного угла с вершиной в этом атоме. Потенциал валентного угла задан в форме гармонического косинуса:

$$U_{ijk} = \frac{k_{tb}}{2}\left(\cos\theta_{ijk}-\cos\theta_0\right)^2, \qquad (2)$$

где U_{ijk} – энергия валентного угла с вершиной в i-ом ионе, k_{tb} – упругая постоянная, равная 50 эВ, θ_{ijk} – угол между связями ij, ik и $\cos\theta_0$ равен –0.33326 (косинус “тетраэдрического угла”, 109.5°); i, j и k – индексы атома O_c и его ковалентно-связанных соседей соответственно. Самосборка проводилась в течение 400000 шагов с шагом интегрирования 1 фс. Конечные конфигурации (рис. 1в) со списками образованных валентных связей и валентных углов были использованы для второй (основной) стадии моделирования.

Основная стадия моделирования длилась 1 млн шагов со временем шага 0.5 фс. Траектории движения записывались начиная с 900000 шагов через каждые 10 шагов. Во всех случаях уравнения движения Ньютона были интегрированы по скоростному алгоритму Верле (Velocity Verlet), температуру поддерживали с помощью термостата

Таблица 1. Параметры внутримолекулярных потенциалов в форме потенциала Морзе

Пара	D, эВ	α, Å^{-1}	σ, Å	Литература
$V/V^+/V^{2+}/V^{3+}=O_d$	10.0	1.4959	1.584	[6]
$V/V^+/V^{2+}–O_c/O_t$	6.496	1.4959	1.791	[6]
$B/B^+/B^{2+}–O_t$	3.470488	1.8	1.4	[25]
$B/B^+/B^{2+}–O_c$	4.65461	2.4	1.22	[25]

Нозе–Хувера (Nosé–Hoover) со временем релаксации 0.02 и 1 пс в процессе самосборки и в основной части соответственно. Электростатические взаимодействия рассчитывали по схеме Эвальда. Все межмолекулярные парные потенциалы были взяты в форме потенциала Букингема:

$$U_{ij} = A_{ij}\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3)$$

или Борн–Майера–Хаггинса:

$$U_{ij} = A_{ij}\exp\left[-k_{ij}\left(\sigma_{ij} - r_{ij}\right)\right] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8}. \quad (4)$$

Данные потенциалы применены с радиусом обрезания 6 Å. Некоторые параметры парных потенциалов взяты из работ [24, 26]. Логика выбора параметров для межмолекулярных парных потенциалов представлена в работе [6]. Помимо мостикового, терминального и связанного двойной связью кислорода в настоящей работе фигурирует свободный ион кислорода (O^{2-}), параметры потенциалов для которого для простоты выбраны такими же, как и для терминального (O_t) как наиболее близкого по фактическому заряду. Межмолекулярные парные потенциалы, использованные на первой и второй стадиях моделирования, перечислены в табл. 2 и 3 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестация стекол. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3), все полученные материалы являются аморфными, на дифрактограммах не наблюдается пиков кристаллических включений.

ДСК-кривые всех полученных стекол представлены на рис. 4а. Как видно из полученных данных, на всех кривых наблюдается перегиб, соответствующий процессу стеклования, в интервале температур 250–300°C и несколько экзотермических пиков, указывающих на процесс кристаллизации.

По мере увеличения концентрации оксида ванадия наблюдается уменьшение интенсивности пиков кристаллизации. Позиция первого пика кристаллизации сдвигается в область низких температур, в то время как температура стеклования изменяется слабо. Совокупность этих факторов приводит к уменьшению термической стабильности стекол (рис. 4б). Такое поведение характеристических температур отличается от наблюдаемого нами ранее для стекол системы $30Li_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$ [7], где температура стеклования увеличивалась с ростом содержания V_2O_5, а температура кристаллизации, напротив, оставалась почти постоянной. Тем не менее оно согласуется данными других работ, где исследовали термические свойства стекол аналогичной системы с концентрацией оксида ванадия вплоть до 40 мол. % [29]. Интересно также отметить, что полученные нами величины температуры стекло-

Таблица 2. Межмолекулярные парные потенциалы, использованные на первой стадии моделирования (процедура самосборки). Единицы энергии даны в эВ, расстояния – в Å

Пара ионов	Потенциал	Реалистичный/произвольный
$V...O_d/O_b/O_t$	См. [6]	Реалистичный
$V^+/V^{2+}/V^{3+}/V^{5+}...O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	$U = 4550\exp(-r/0.25)$	Произвольный
$V...O^{2-}$	$U = 4550\exp(-r/0.25)$	Произвольный
$Na...O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	$U = 1226.8\exp(-r/0.3565)$	Произвольный
Na...Na	$U = 300\exp(-r/0.7)$	Произвольный
$B...O_d/O_c$	См. [26]*	Реалистичный
$B^+/B^{3+}...O_d/O_c$	Как $B...O_d/O_c$	Реалистичный
$B...O_t/O^{2-}$	См. [27]*	Реалистичный
$B^+/B^{3+}...O_t/O^{2-}$	Как $B...O_t/O^{2-}$	Реалистичный
$B^{2+}...O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	$1350\exp(-r/0.25)$	Произвольный

* Параметры были пересчитаны и конвертированы из оригинальных единиц.

Таблица 3. Межмолекулярные парные потенциалы, использованные на первой стадии моделирования (процедура самосборки). Единицы энергии даны в эВ, расстояния – в Å

Пара ионов	Потенциал	Реалистичный/произвольный
$O_d/O_b/O_t...O_d/O_b/O_t$	См. [6]	Реалистичный
$O^{2-}...O_t/O^{2-}$	Как $O_t...O_t$ в [6]	Реалистичный
$O^{2-}...O_d$	Как $O_t...O_d$ в [6]	Реалистичный
$O^{2-}...O_c$	Как $O_t...O_c$ в [6]	Реалистичный
$V...O_d/O_b/O_t$	См. [6]	Реалистичный
$V...O^{2-}$	Как $V...O_t$ в [6]	Реалистичный
$V^{+}...O_d/O_b/O_t$	Как $V...O_d/O_b/O_t$ в [6]	Реалистичный
$V^{2+}/V^{3+}/V^{5+}...O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	$U = 4550\exp(-r/0.25)$	Произвольный
$Na...O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	Как $Na^{+}...O^{2-}$ в [28]* $U = 1396\exp(-r/0.29)$ A = 22.37E-10 эрг ≈ 1396 эВ $\rho = 0.29$ Å^{-1}	Реалистичный
Na...Na	См. [28]* A = 13.49 ≈ 842 эВ $\rho = 0.29$ Å^{-1}	Реалистичный
$B...O_d/O_c$	См. [26]* $U = 349.5753\exp(-r/0.29)$	Реалистичный
$B^{+}/B^{2+}/B^{3+}...O_d/O_c$	Как $B...O_d/O_c$	Реалистичный
$B...O_t/O^{2-}$	См. [27]* $U = 10585\exp(-r/0.165)$	Реалистичный
$B^{+}/B^{2+}/B^{3+}...O_t/O^{2-}$	Как $B...O_t/O^{2-}$	Реалистичный

*Параметры были пересчитаны и конвертированы из оригинальных единиц.

вания несколько выше, чем приведены для аналогичных составов в работе [29]. Это, по-видимому, связано с различной термической историей стекол: стекла в работе [29] получены в интервале температур 827–1027°C с выдержкой 30 мин, в то время как в данной работе температура синтеза варьировалась в интервале 900–1200°C, а максимальное время выдержки достигало 3 ч. Слабое уменьшение T_g в данном случае может быть связано с тем, что по мере увеличения содержания V_2O_5 прочные связи B–O–B замещаются более слабыми V–O–V, что позволяет снизить энергию разрыва связей и, следовательно, температуру стеклования. Уменьшение T_c по мере снижения содержания B_2O_3 связано, по-видимому, с изменением фазового состава продуктов кристаллизации и близостью к краю области стеклообразования при высоких концентрациях V_2O_5.

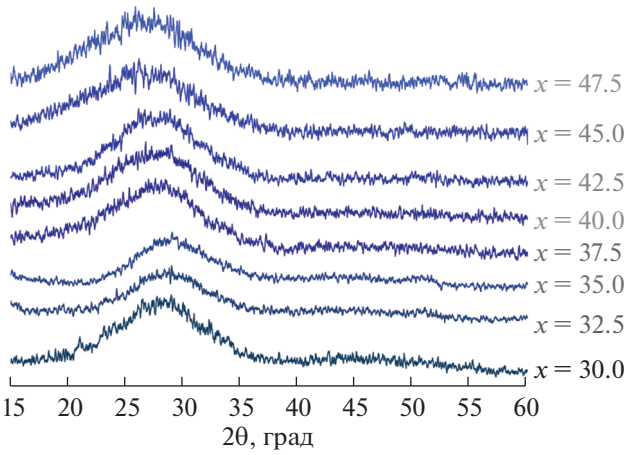


Рис. 3. Дифрактограммы стекол системы $30Na_2O$–xV_2O_5–$(70 - x)B_2O_3$.

В полученных ИК-спектрах (рис. 5) можно выделить полосы, соответствующие колебаниям связей B–O и V–O/V=O в составе различных структурных групп (табл. 4).

Как видно из представленных данных, не наблюдается значительных изменений формы, положения или интенсивности отмеченных полос, что говорит о сохранении химического окружения ионов, формирующих сетку стекла. Следует отметить, что при увеличении доли V_2O_5 происхо-

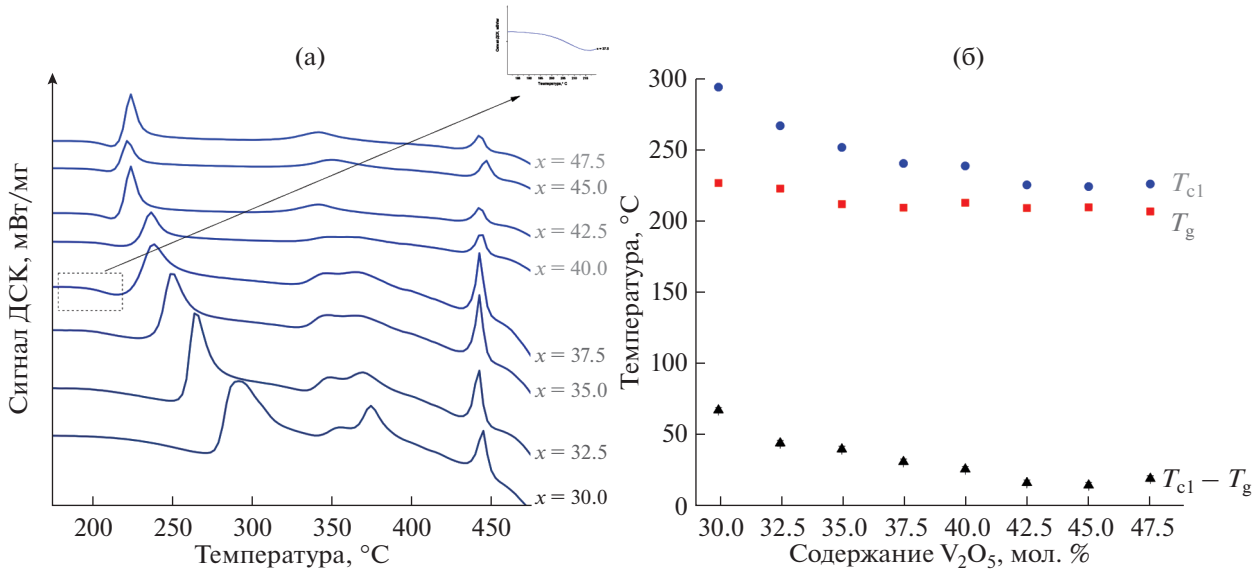


Рис. 4. Кривые ДСК (а) и концентрационные зависимости характеристических температур (б) стекол системы $30Na_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$.

дит закономерный рост интенсивности сигнала, относящегося к колебаниям групп VO_4 [33].

Транспортные характеристики. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса (рис. 6а) имеют линейный вид, что указывает на активационный характер процесса переноса заряда в исследуемых стеклах. Как видно из представленных данных, наибольшее различие в величинах проводимости наблюдается в области низких температур; с увеличением температуры происходит значительное сужение разницы между электропроводностью образцов с наименьшим и наибольшим содержанием оксида ванадия. Это, по-видимому, связано с уменьшением энергии активации процесса по мере увеличения содержания V_2O_5.

Основываясь на результатах, полученных нами ранее для Li-содержащих стекол аналогичного состава, можно предположить, что в данных материалах электропроводность осуществляется в основном за счет перескока электронов между катионами ванадия V^{4+}/V^{5+}. Вклад же ионной составляющей в общую величину электропроводности незначителен вследствие низкого содержания ионов Na^+ в составе стекла и большого ионного радиуса. Из рис. 6б видно, что с увеличением содержания V_2O_5 наблюдается снижение энергии активации, сопровождаемое ростом электропроводности. Известно, что величина энергии активации обусловлена главным образом концентрацией носителей заряда в системе (в данном случае электронов) и расстоянием между атомами, между которыми возможен перескок заряженных частиц (в данном случае ионами V^{4+}/V^{5+}). В рассматриваемой системе вклад в увеличение проводимости вносят оба ранее упомянутых фактора.

Результаты моделирования. Несмотря на различие в начальных координатах ионов, изменение числа ионов в ходе процесса самосборки идет одинаково во всех исследованных системах, что подтверждает статистическую значимость расчетов. Этот факт иллюстрирует рис. 7а: доля ионов O^{2-} закономерно уменьшается и достигает некоторого равновесного значения, близкого для всех систем. Во время процедуры самосборки частицы B^{3+}, B^{2+}, V^{5+}, V^{3+} и V^{2+} практически полностью исчезают уже после 100 000 шагов моделирования

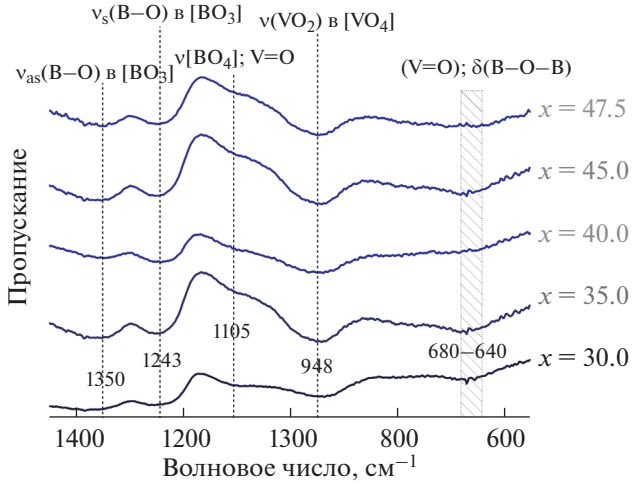


Рис. 5. ИК-спектры стекол системы $30Na_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$.

Таблица 4. Характеристические полосы поглощения ванадатных и боратных структурных единиц и их соотнесение с литературными данными

Волновое число, $см^{-1}$	Тип вибрации	Литература
640–680	δ(B–O–B) δ(V=O)	[30, 31] [32]
948	$\nu(VO_2)$ в $[VO_4]$	[33–36]
1105	$\nu[BO_4]$ ν(V=O)	[31, 37, 38] [36, 39]
1243	ν_s(B–O) в $[BO_3]$	[40]
1350	ν_{as}(B–O) в $[BO_3]$	[41]

(100 пс, рис. 7б), что позволяет не искать для этих ионов реалистичные парные потенциалы (табл. 3). Пример конечной конфигурации системы приведен на рис. 1г.

Длины ковалентных связей между ионами ванадия и разными типами ионов кислорода от системы к системе приведены на рис. 8. Видно, что для каждого типа связи ее длина не зависит от системы, т.е. результаты моделирования статистически достоверны. Естественно, что двойная связь оказалась самой короткой. В целом длины связей хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подробно рассмотрено в [6].

Распределение длин связей B–O дано на рис. 9 (статистика собрана по всем системам). Наиболее распространенная длина связи между бором и терминальным ионом кислорода приходится на ~1.45 Å. Связи бора с мостиковым кислородом короче, максимум распределения приходится на ~1.28 Å.

Авторы расчетной работы [42] получили значения 1.42 и 1.33 Å для расстояний B...O_c и B...O_t соответственно, на основании чего заключили, что их результаты близки к экспериментальным данным, полученным Свенсоном на основании дифракционных экспериментов [43]. Однако в работе [43] указано расстояние 1.37 Å для группы BO_3 и 1.47 Å для BO_4. Поскольку в оксиде бора существуют только трехкоординированные ионы бора, все они соединены с мостиковыми атомами кислорода. Можно предположить, что длина связи 1.37 Å относится к связи B–O_c, а 1.47 Å – к B–O_t, что близко к нашим результатам моделирования.

Наиболее типичные траектории движения некоторых ионов представлены на рис. 10 (дана проекция на координатную плоскость O*xy*).

Можно выделить несколько типов траекторий: осцилляции вокруг одной позиции, вытянутые траектории и траектории с прыжком между двумя позициями. Для большинства ионов характерен первый тип траекторий (на рисунке это не так, поскольку выбраны в основном примечательные траектории). Это подтверждает, что стекло является твердым телом, ионы колеблются вокруг своих положений, даже не обладая строгой периодической решеткой. Наибольший интерес в контексте данной статьи представляют ионы натрия и ванадия. Как уже было сказано, бóльшая часть ионов натрия колеблется вокруг одного положения, т.е. доля подвижных ионов очень мала. Это подтверждает наше предположение о низкой доле ионной проводимости в исследуемых стеклах. Ионы натрия должны быть наиболее подвижными, поскольку не связаны ковалентно с сеткой стекла, тем не менее другие ионы тоже иногда демонстрируют перемещение между позициями и вытянутые траектории. Такие флукту-

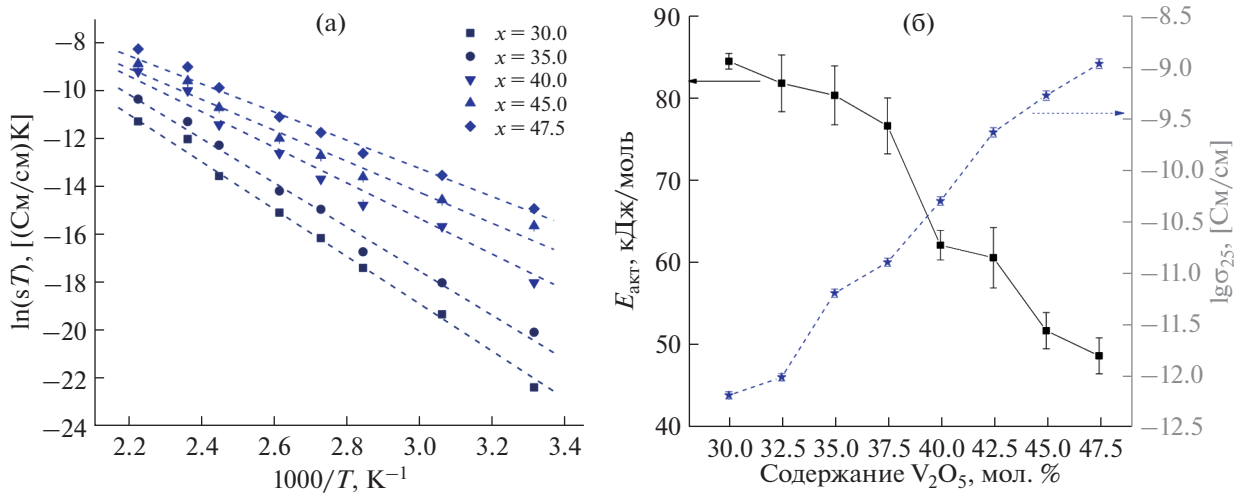


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса (а) и концентрационные зависимости электропроводности (при 25°C) и ее энергии активации (б).

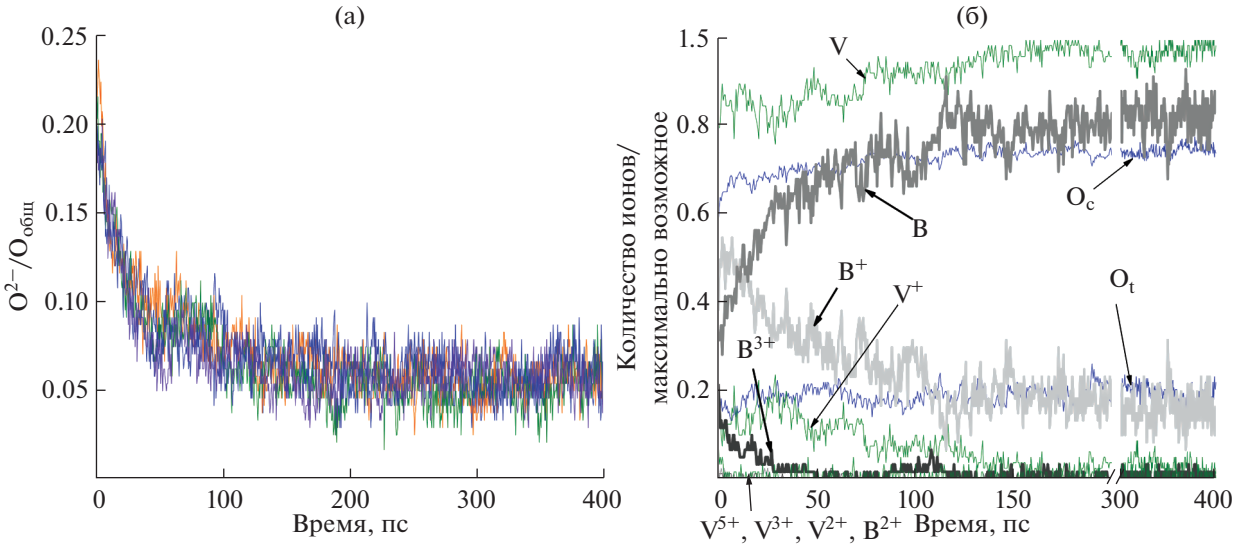


Рис. 7. Изменение числа ионов со временем во время процедуры самосборки: доля ионов O^{2-} к общему числу ионов кислорода для разных стартовых конфигураций (а); доля ионов относительно максимально возможного количества ионов данного сорта для одной из конфигураций (б).

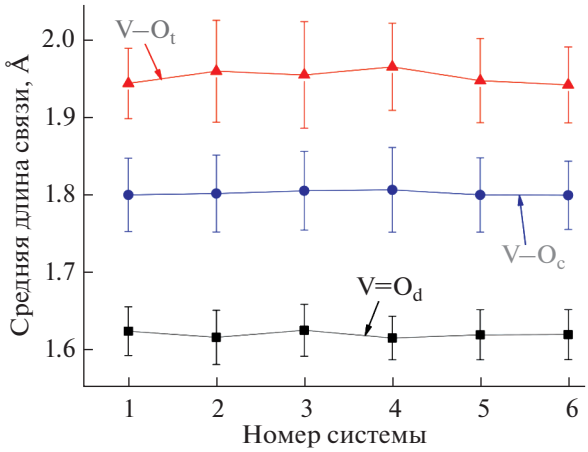


Рис. 8. Средняя длина различных типов связей ванадий–кислород. Распределение построено только по тем парам ионов, между которыми действует внутримолекулярный парный потенциал (1).

ации позиций ионов ванадия могут приводить к тому, что два иона ванадия оказываются на расстоянии, достаточном для обмена электронами, что приводит к невысоким, но заметным величинам электронной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены стекла системы $30Na_2O–xV_2O_5–(70 – x)B_2O_3$, представлена их первичная аттестация методами РФА, ДСК и колебательной спектроскопии. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что по мере замещения оксида бора оксидом ванадия не происходит заметных изменений структуры стекол. Электропроводность стекол невысока и достигает величины 10^{-9} См/см при комнатной температуре для состава с максимальным количеством ванадия. Исследования аналогичной литиевой системы дают основания полагать, что электропроводность обусловлена прыжками электронов между ионами ванадия. В работе впервые применена процедура самосборки при моделировании методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Данный процесс позволяет достаточно быстро получить правдоподобную конфигурацию сетки стекла. Анализ траекторий движения ионов подтверждает предположение о преимущественно электронном характере проводимости.

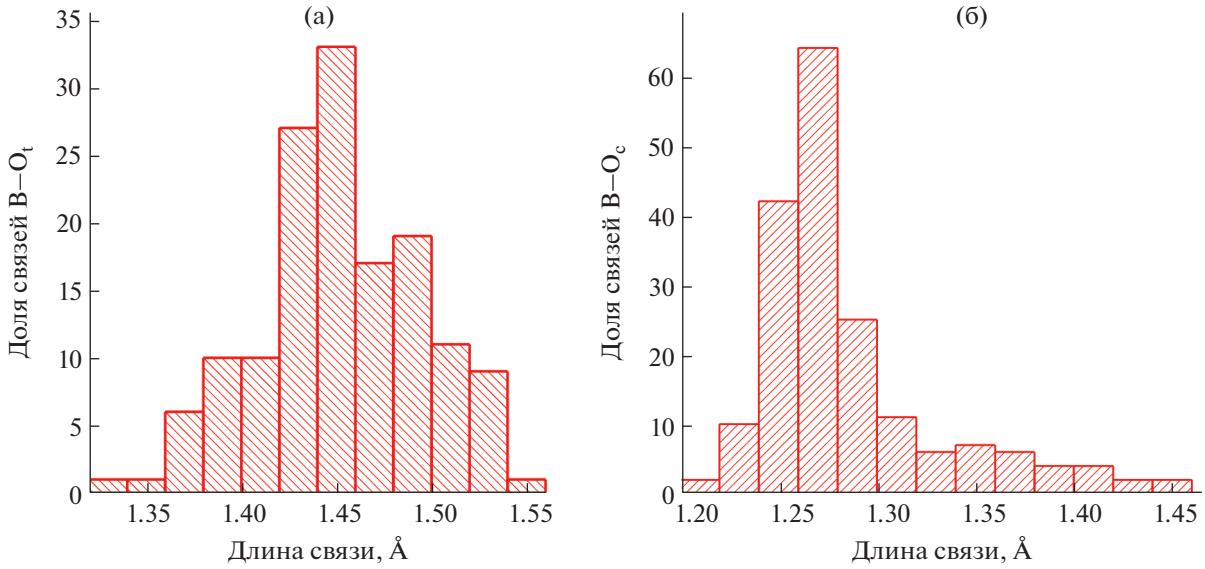


Рис. 9. Распределение длин связей B–O_t (а) и B–O_c (б). Распределение построено только по тем парам ионов, между которыми действует внутримолекулярный парный потенциал (1).

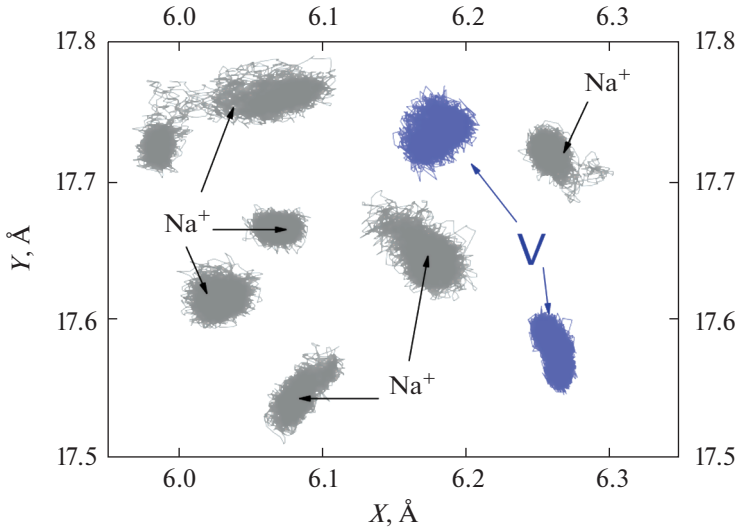


Рис. 10. Траектории движения некоторых ионов (проекция на плоскость O*xy*), собранные в течение 100000 шагов (50 пс).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gonçalves A.P., Lopes E.B., Delaizir G. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 193. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.031
2. *Abdel-Hameed S.A.M., Fathi A.M., Eltohamy M.* // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 510. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.010
3. *Hosseini S.F., Souri D., Mohammadi-Manesh E. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 23364. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.036

4. *Margha F.H., El-Bassyouni G.T., Turky G.M.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 11838. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.064
5. *Japari S.J., Yahya A.K., Hisam R.* // Results Phys. 2020. V. 16. Art. 102905. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102905
6. *Saiko I.A., Saetova N.S., Raskovalov A.A. et al.* // Solid State Ionics. 2020. V. 345. Art.115180. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115180
7. *Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D. et al.* // Ionics. 2018. V. 24. P. 1929. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2452-3
8. *Salehizadeh S.A., Melo B.M.G., Freire F.N.A. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 443. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.012
9. *Takahashi H., Karasawa T., Sakuma T., Garbarczyk J.E.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 1–2. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.12.001
10. *Delaizir G., Seznec V., Rozier P. et al.* // Solid State Ionics. 2013. V. 237. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.02.006
11. *Eraiah B.* // Mapana J. Sci. 2015. V. 14. № 1. P. 9. https://doi.org/10.12723/mjs.32.2
12. *Jozwiak P., Garbarczyk J.E.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2163. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.028
13. *Barczyński R.J., Król P., Murawski L.* // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 1965. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.001
14. *Afyon S., Krumeich F., Mensing C. et al.* // Sci. Rep-UK. 2014. V. 4. Art.7113. https://doi.org/10.1038/srep07113
15. *Gwoo D., Kim T., Han K. et al.* // Electron. Mater. Lett. 2013. V. 9. № 3. P. 309. https://doi.org/10.1007/s13391-013-2199-y
16. *Singh K., Ratnam J.S.* // Solid State Ionics. 1988. V. 31. P. 221. https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90272-X
17. *Lee Y., Lee J.H., Honga S.H., Park Y.* // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 687. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.08.024
18. *Wasiucionek M., Cichosz M., Kurek P., Jakubowski W.* // Solid State Phenom. 1994. V. 39. P. 301. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.39-40.301
19. *Singh K., Ratnam J.* // Solid State Ionics. 1988 V. 28. P. 821. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80154-1
20. *Lyua Y., Liu Y., Yu Z. et al.* // SM&T. 2019. V. 11. Art.e00098. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00098
21. *Rajiv A., Reddy M.S., Uchil J., Reddy C.N.* // Int. J. Eng. Res. Tech. 2013. V. 2. № 4. P. 1893.
22. *Raskovalov A.A.* // Chimica Techno Acta. 2019. V. 6. P. 4. https://doi.org/10.15826/chimtech.2019.6.1.01
23. *Raskovalov A.A.* // SoftwareX. 2019. V. 10. Art.100233. https://doi.org/10.1016/j.softx.2019.04.005
24. *Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11780. https://doi.org/10.1021/jp0611018
25. *Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2020. V. 545. Art.120253. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120253
26. *Verhoef A.H., Den Hartog H.W.* // Radiat. Eff. Defect S. 1991. V. 119–121. P. 493. https://doi.org/10.1080/10420159108220770
27. *Takahashi M., Toyuki H., Umesaki N. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 150. P. 103. https://doi.org/10.1016/0022-3093(92)90103-Q
28. *Delaye J.M., Ghaleb D.* // Mater. Sci. Eng., B. 1996. V. 37. P. 232. https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)01495-0
29. *Muthupari S., Prabakar S., Rao K.J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 10. P. 2646. https://doi.org/10.1021/j100061a023
30. *Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A. et al.* // Phys. B. 2005. V. 365. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.04.037
31. *Narayana Reddy C., Damle R., Anavekar R.V.* // Phys. Chem. Glasses. 2006. V. 47. № 1. P. 34.
32. *Laorodphan N., Pooddee P., Kidkhunthod P. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 453. P. 118. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.005
33. *Khattak G.D., Mekki A., Siddiqui M.N.* // Solid State Ionics. 2012. V. 211. P. 5. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.01.012
34. *Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A. et al.* // Physica B. 2005. V. 635. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.04.037
35. *Dimitriev Y., Dimitrov I., Arnaudov M., Topalov D.* // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 57. P.147. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90417-9
36. *Mandal S., Ghosh A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9388. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9388
37. *Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2006. V. 64. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.039
38. *Narayana Reddy C., Anavekar R.V.* // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. № 2. P. 359. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.062
39. *Iordanova R., Dimitriev Y., Dimitrov V., Klissurski D.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. № 1–2. P. 74. https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90369-7
40. *Erdogan C., Bengisu M., Erenturk S.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 445. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.025
41. *El-Egili K.* // Phys. B. 2003. V. 325. P. 340. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01547-8
42. *Pedesseau L., Ispas S., Kob W.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art.134202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.134202
43. *Swenson J., Borjesson L., Howells W.S.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 9310. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.9310

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 336–343

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.26-162:547-326

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2021 г. А. А. Давыдова[a], Е. В. Ракша[a, *], В. А. Глазунова[b], О. Н. Осколкова[a], В. В. Гнатовская[a], П. В. Сухов[a], В. В. Бурховецкий[b], Г. К. Волкова[b], Ю. В. Берестнева[c], М. В. Савоськин[a]

[a] *Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114 Украина*

[b] *Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283114 Украина*

[c] *Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения РАН, Университетский пр-т, 97, Волгоград, 400062 Россия*

**e-mail: elenaraksha411@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.
После доработки 27.08.2020 г.
Принята к публикации 09.09.2020 г.

С целью расширения ряда возможных предшественников углеродных наночастиц – малослойных графенов и наносвитков – синтезированы бинарные и тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) со сложными эфирами муравьиной и уксусной кислот. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные ССНГ представляют собой соединения II-ой и IV-ой стадий интеркалирования. Показано, что использование этилформиата или смеси этилацетат/бутилацетат в качестве соинтеркалантов ведет к увеличению высоты заполненного интеркалантами слоя по сравнению с нитратом графита. Путем расслоения ССНГ в этиловом спирте при содействии ультразвука получены дисперсии углеродных наночастиц – малослойных графенов и наносвитков. Морфология полученных наночастиц исследована методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: соединения интеркалирования графита, углеродные наночастицы, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21030065

ВВЕДЕНИЕ

Для получения коллоидных дисперсий графена и других углеродных наночастиц [1] в качестве предшественников можно использовать как природный или высокоориентированный пиролитический графит, так и другие материалы, в структуре которых содержатся графеновые слои, например, соединения интеркалирования графита. Такие соединения образуются при внедрении между слоями кристаллической решетки графита частиц интеркалантов [2–4]. При этом межплоскостные расстояния между соседними слоями графита сильно увеличиваются, что способствует генерированию наночастиц в мягких условиях.

Для расщепления графитовой матрицы необходимо преодолеть силы притяжения, существующие между индивидуальными углеродными слоями в предшественнике, а также стабилизировать образующиеся углеродные наночастицы. На данный момент одним из перспективных методов получения углеродных наночастиц [4, 5] является расслоение графита и его соединений интеркалирования в жидких средах под действием ультразвука [6–8]. Данный подход открывает перспективу получения как однослойных и малослойных графеновых частиц, так и родственных им наносвитков и рассматривается как возможный метод коммерческого производства графена и графеноподобных частиц [9].

В данной работе представлены результаты исследования особенностей структуры новых бинарных и тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита (**ССНГ**) со сложными эфирами карбоновых кислот: этилформиатом, этилацетатом и бутилацетатом (табл. 1), а также способности полученных ССНГ к термическому расширению, показана возможность получения на их основе дисперсий углеродных наночастиц.

Таблица 1. Синтезированные соединения соинтеркалирования нитрата графита

ССНГ	Органический соинтеркалант	
	1	2
	Бинарные	
A	Этилформиат	–
B	Этилацетат	–
C	Бутилацетат	–
	Тройные	
D	Этилформиат	Этилацетат
E	Этилформиат	Бутилацетат
F	Этилацетат	Бутилацетат

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, исходная зольность которого составляла 4.56%. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в три этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. На каждом этапе определяли зольность графита по ГОСТ 17818.4-90. Зольность графита после очистки составила 0.01%.

Синтез ССНГ A–F проводили в термостатируемом реакторе при 20°C. К навеске графита ГТ-1 добавляли азотную кислоту (ρ = 1.505 г/см^3) и перемешивали смесь в течение 10 мин. Затем нитрат графита обрабатывали одним (синтез соединений A, B, C) или двумя (синтез соединений D, E, F) соинтеркалантами и перемешивали еще 10 мин. При получении тройных соединений D–F органические соинтеркаланты добавляли последовательно сразу один за другим в равных по объему количествах. Расход дымящей азотной кислоты и соинтеркалантов составлял 0.6 и 6 см^3/г соответственно. Образующийся продукт отделяли фильтрованием и сушили при 20°C до постоянной массы.

Особенности структуры графита и ССНГ исследовали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием CuK_α-излучения (λ_α = 1.54181 Å, U = 30 кВ, I = 20 мА). Для исследований методом РФА использовали свежеприготовленные образцы ССНГ и нитрата графита.

На основе угловых положений пиков на дифрактограммах для нитрата графита и ССНГ определены значения периода идентичности и высоты заполненного интеркалантом слоя [3]. Период идентичности (I_C, Å) рассчитывали в соответствии с уравнением: $I_C = l\dfrac{\lambda}{2\sin\theta_i}$, где λ – длина волны излучения (Å), θ_i – угол скольжения (°), l – порядок отражения под углом θ_i.

Порядок отражения l максимальной интенсивности связан с номером стадии интеркалирования нитрата графита и ССНГ n соотношением $l = n + 1$. Высоту заполненного интеркалантами слоя (d_i, Å) для нитрата графита и ССНГ определяли из соотношения: $d_i = I_C - (n - 1) \times 3.360$, где I_C – период идентичности (Å), n – номер стадии интеркалирования (число графитовых плоскостей между соседними слоями интеркаланта), 3.360 Å – межплоскостное расстояние в исходном графите.

Коэффициент термического расширения (K_V, см^3/г) полученных ССНГ определяли при ударном режиме нагревания (900°C, муфельная печь Fisher Scientific Isotemp ® Model 650 Programmable Muffle Furnace). Величину K_V рассчитывали по формуле: $K_V = \dfrac{V}{m}$, где K_V – коэффициент термического расширения (см^3/г), V – объем графитовой пены (см^3), m – масса навески ССНГ (г).

Морфологию поверхности частиц исходного графита, нитрата графита и ССНГ исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-6490LV (Япония).

Дисперсии углеродных наночастиц получали путем обработки ССНГ ультразвуком на установке И100-6 с рабочими параметрами: 22 кГц, 315, 470 и 630 Вт (ультразвуковая техника Инлаб, Россия) в этаноле в течение 1 ч. Свежеприготовленные дисперсии центрифугировали в течение 5–7 мин (3000 об/мин, центрифуга ОПН-3) и анализировали с использованием спектрофотометра Helios Gamma (Thermo Electron Corporation, США) в диапазоне длин волн 200–600 нм.

Исследования морфологии и внутренней структуры углеродных наночастиц проводили с использованием микроскопа JEM-200A фирмы JEOL. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) формировали из дисперсий ССНГ на специально покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии на сетку. Электронно-микроскопическое изображение или картину электронной дифракции для определения кристаллической структуры образца получали путем изменения напряженности поля магнитных линз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дымящая азотная кислота при взаимодействии с графитом обладает свойствами как интеркаланта, так и окислителя, т.е. является самосто-

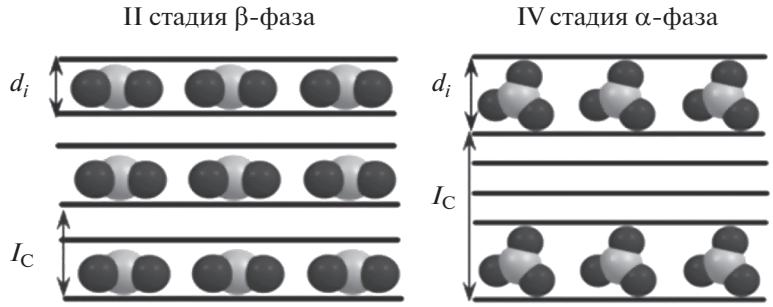


Рис. 1. Стадийная и фазовая структура нитрата графита и его соединений соинтеркалирования.

ятельно внедряющимся интеркалантом. Поэтому для получения нитрата графита не требуется дополнительных реагентов. Соединения интеркалирования графита с азотной кислотой имеют специфическую слоистую структуру: двумерные квазижидкие слои интеркаланта не связаны с графитовой матрицей ковалентными связями и обладают высокой лабильностью. На первом этапе образуется кристаллическая α-фаза нитрата графита, которая характеризуется стехиометрией $C^+_{24n} \cdot NO^-_3 \cdot 5HNO_3$, где n – номер стадии интеркалирования, и высотой заполненного слоя 0.780 нм [10]. Со временем она переходит в β-фазу с высотой заполненного слоя 0.655 нм и стехиометрией $C^+_{24n} \cdot NO^-_3 \cdot 2HNO_3$ [11]. В обзоре [12] приведены успехи синтеза, изучения свойств и получения углеродных материалов на основе широкого ряда соединений интеркалирования графита акцепторного типа и нитрата графита в том числе. Известны бинарные [13–15] и тройные [16–18] соединения соинтеркалирования нитрата графита с органическими соединениями. Установлено [3, 13–18], что модификация нитрата графита органическими соединениями ведет к его дополнительной стабилизации и в то же время способствует значительному увеличению способности к термическому расширению. Общая схема синтеза нитрата графита и его соединений соинтеркалирования (1) включает взаимодействие графита с азотной кислотой с образованием нитрата графита и его последующее соинтеркалирование сложными эфирами карбоновых кислот. Как исходный нитрат графита, так и полученные на его основе соединения соинтеркалирования A–F характеризуются структурой, схематически представленной на рис. 1.

$$C \xrightarrow{HNO_3} C^+_{24n} \cdot NO^-_3 \cdot xHNO_3 \xrightarrow{Int} \rightarrow C^+_{24n} \cdot NO^-_3 \cdot (x-y)HNO_3 \cdot y\mathrm{Int}, \quad (1)$$

где n – номер стадии интеркалирования, Int – органический соинтеркалант (R_1–O–C(O)–R_2).

Морфология поверхности частиц исходного графита, а также полученных ССНГ A–F исследована методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**). Все образцы обладают слоистой структурой (рис. 2). Частицы ССНГ на основе этилформиата (A), высушенные на воздухе при комнатной температуре, демонстрируют подвспученную структуру даже без дополнительной термообработки и еще до помещения в вакуумную камеру электронного микроскопа (рис. 2б). По-видимому, в процессе синтеза этого ССНГ происходит так называемое химическое или реагентное вспучивание. Это можно объяснить частичным гидролизом этилформиата в кислой среде до этанола и муравьиной кислоты (2) и экзотермической реакцией последней с азотной кислотой с выделением большого количества газообразных продуктов – CO_2 и NO_2 (3). Данный факт открывает новые перспективы использования указанного ССНГ в получении графеноподобных наночастиц на его основе.

$$HCOOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_2H_5OH + HCOOH, \quad (2)$$

$$HCOOH + 2HNO_3 \rightarrow CO_2 + 2NO_2 + 2H_2O. \quad (3)$$

Полученный ряд бинарных и тройных ССНГ характеризуется достаточно высокими значениями коэффициента вспучивания – от 275 до 340 см^3/г (табл. 2). Для тройных соединений D–F значение K_V превышает величины для соответствующих бинарных ССНГ, что косвенно указывает на повышение мольной доли соинтеркалантов в межслоевом пространстве.

Структурные изменения графита при его взаимодействии с азотной кислотой и последующей обработке сложными эфирами муравьиной и уксусной кислот исследованы методом РФА. Рис. 3 иллюстрирует дифрактограммы исходного графита, нитрата графита и ССНГ в координатах $I^{0.5}$–2θ в диапазоне значений 2θ = 20°–60°. Анализ дифрактограмм полученных продуктов показал, что все исследуемые эфиры образуют с нитратом графита соединения соинтеркалирования. Дифрактограммы свежеприготовленных образцов ССНГ по своему виду мало отличаются от дифрактограммы нитрата графита, однако наблю-

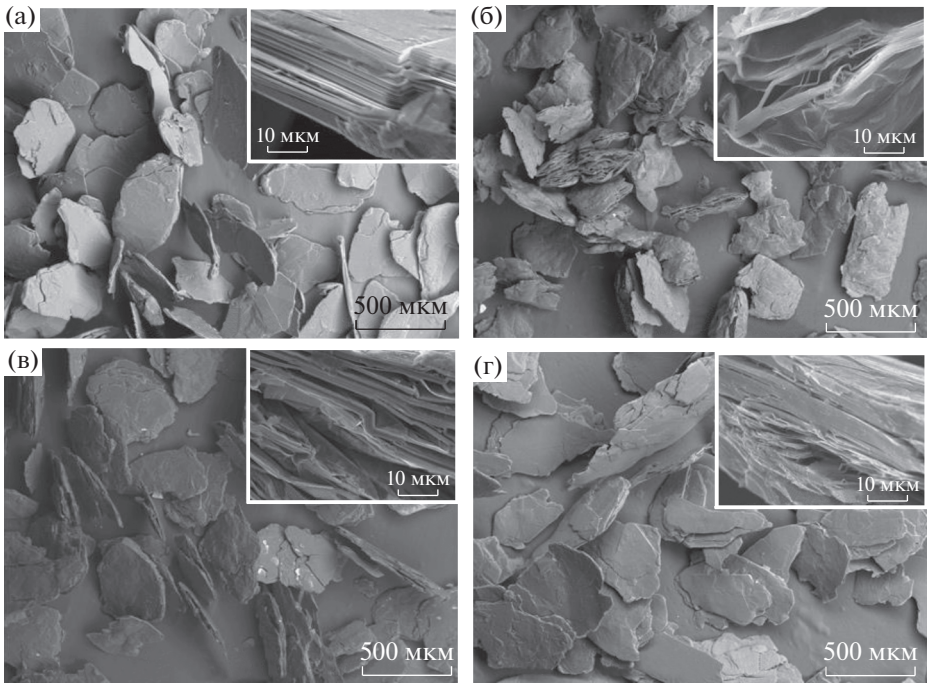


Рис. 2. Типичные СЭМ-микрофотографии исходного графита (а) и соинтеркалантов нитрата графита: (б – A, в – D, г – F).

дается смещение рефлексов в сторону бóльших или меньших углов. Индицирование дифрактограмм бинарных и тройных ССНГ (A–F), выполненное по аналогии с нитратом графита и бинарными ССНГ [3, 15], выявило наличие в исследуемых соинтеркалантах соединений II-ой (β-фаза) и IV-ой (α-фаза) стадий интеркалирования. Фазовый состав продуктов синтеза соединений интеркалирования графита с азотной кислотой в значительной степени определяется концентрацией кислоты и наличием влаги в окружающей среде [19–21]. Различия в фазовом составе полученных соединений интеркалирования с данными авторов [19–21] обусловлены разными условиями синтеза. В отсутствие инертной атмосферы на первом этапе, по-видимому, образуется соединение II-ой стадии (α-фаза), которое далее реагирует по двум направлениям. Первое – потеря интеркалантов с превращением в соединение IV-ой стадии (α-фаза). Второе – реакция соединения II-ой стадии (α-фаза) с влагой воздуха с образованием β-фазы. При этом в образцах нитрата графита и ССНГ одновременно присутствуют соединения II-ой и IV-ой стадий. Постепенное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ для соединения IV-ой стадии наблюдалось для нитрата-ацетата графита [3] при хранении образцов, а после обработки водой свежеприготовленного нитрата-ацетата графита в образце присутствовали только β-фазы соединений II-ой и IV-ой стадий [15]. Данные факты со-

Таблица 2. Структурные характеристики нитрата графита и его соединений соинтеркалирования (A–F), по данным РФА, и коэффициенты вспучивания ССНГ

Объект	IV стадия, α-фаза			II стадия, β-фаза			K_V, см^3/г
	2θ, град	I_C, Å	d_i, Å	2θ, град	I_C, Å	d_i, Å	
Нитрат графита	25.00	17.809	7.729	26.76	9.994	6.634	250
ССНГ							
A	25.36	17.560	7.480	26.68	10.023	6.663	320
B	25.12	17.725	7.645	27.12	9.864	6.504	275
C	25.12	17.725	7.645	26.76	9.994	6.634	295
D	25.04	17.781	7.701	27.16	9.850	6.490	340
E	25.24	17.642	7.562	26.80	9.979	6.619	325
F	24.72	18.007	7.927	26.96	9.921	6.561	315

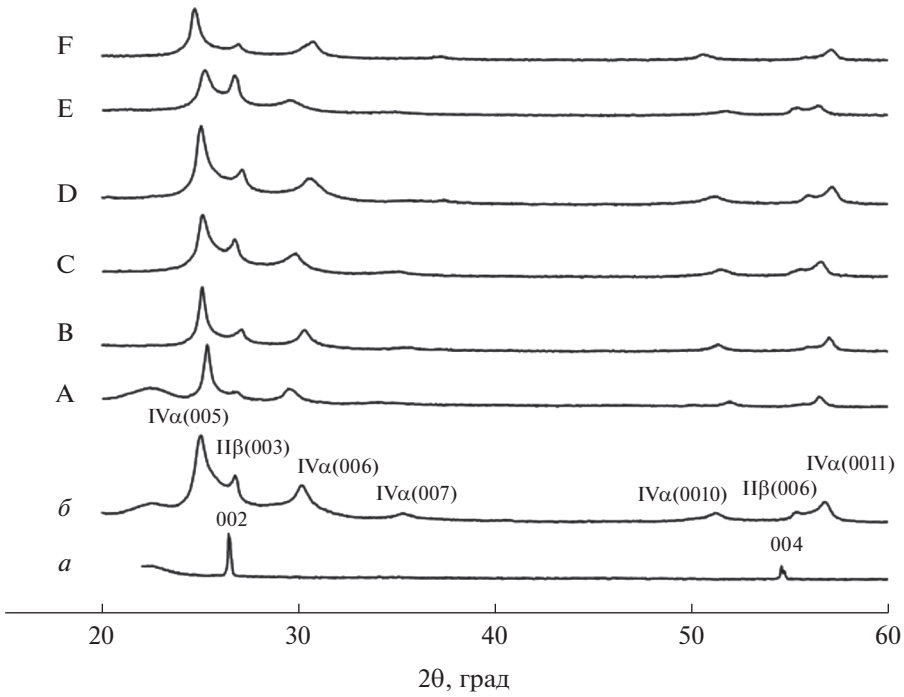


Рис. 3. Дифрактограммы графита (а), нитрата графита (б) и соинтеркалантов нитрата графита A–F.

гласуются с выводами авторов [19, 20] о необходимости присутствия критического количества влаги для реализации перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Отражения в области $2\theta = 26.8°$ и 55.4°, определяемые нами как отражения 003 и 006 соединения II-ой стадии β-фазы для нитрата графита, присутствуют на дифрактограммах и после его обработки органическими соинтеркалантами A–F (рис. 3), уксусной кислотой [3, 15], смесью уксусной кислоты и этилформиата [17], после обработки нитрата-ацетата графита водой [15] и не могут быть обусловлены сорбцией соинтеркалантов на поверхности графита.

На основе данных дифрактограмм для нитрата графита и ССНГ определены значения периода идентичности (I_C, Å) и высоты заполненного интеркалантом слоя (d_i, Å). В табл. 2 представлены соответствующие значения для соединений II-ой и IV-ой стадий интеркалирования. Анализ структурных параметров ССНГ, полученных методом РФА, выявил следующие особенности структурной реорганизации нитрата графита при обработке сложными эфирами карбоновых кислот. При образовании соинтеркалантов A–E для соединений IV-ой стадии интеркалирования наблюдается стабилизация структуры, о чем свидетельствует уменьшение высоты заполненного слоя на 0.03–0.25 Å по сравнению с нитратом графита. Аналогичный эффект наблюдается для соединений II-ой стадии интеркалирования при образовании соинтеркалантов B–F: высота заполненного частицами интеркалантов слоя уменьшается по сравнению с таковой для нитрата графита на 0.02–0.15 Å. Однако для соединений F (IV-ая стадия интеркалирования) и A (II-ая стадия интеркалирования) наблюдается обратный эффект – значение d_i увеличивается. Этот факт позволяет предложить, что соинтеркаланты A и F могут выступать в качестве эффективных предшественников углеродных наночастиц – малослойных графенов и родственных структур.

Ранее нами показано, что в результате расслоения нитрата графита в этаноле при содействии ультразвука образуются наносвитки [4]. Полученные ССНГ A и F также были испытаны в качестве предшественников углеродных наночастиц путем их обработки ультразвуком в среде этилового спирта. Для получения дисперсий углеродных наночастиц свежеприготовленный ССНГ обрабатывали ультразвуком в этиловом спирте в течение 1 ч и анализировали дисперсию методом УФ-спектроскопии, который используется для количественного определения как однослойного графена, так и малослойных графенов в различных растворителях [22–25]. Для водных дисперсий графена, полученных восстановлением оксида графена гидразингидратом [22], а также расслоением соединений интеркалирования графита [25], максимум поглощения в УФ-спектре наблюдается при 268–269 нм. Для дисперсии графена в этаноле, полученной расслоением графита под действием ультразвука, максимум поглощения наблюдался в об-

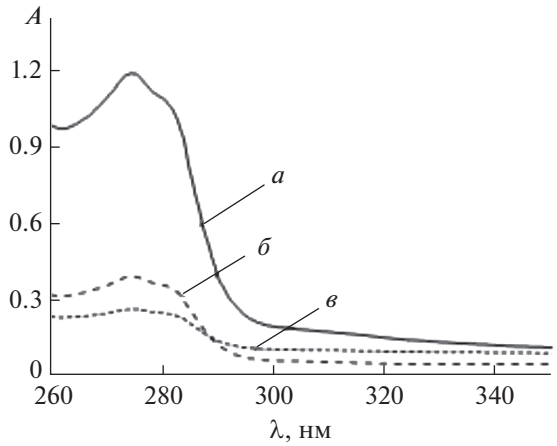


Рис. 4. Типичные УФ-спектры дисперсий наночастиц, полученных при расслоении ССНГ в среде этилового спирта под действием ультразвука (*а* – ССНГ A, 315 Вт; *б* – ССНГ F, 470 Вт; *в* – ССНГ A, 470 Вт).

ласти 255–270 нм [24]. В ацетонитриле дисперсии, полученные расслоением различных прекурсоров графена под действием ультразвука, демонстрировали максимум абсорбции при 273 нм [25]. Анализ спектров поглощения дисперсий углеродных наночастиц, полученных ультразвуковой обработкой ССНГ A и F в среде этилового спирта, в диапазоне длин волн 250–350 нм выявил следующие особенности. Увеличение мощности УЗ-обработки ожидаемо ведет к увеличению числа частиц при расслоении ССНГ в среде этилового спирта. УФ-спектры полученных дисперсий наночастиц в этиловом спирте (рис. 4) помимо ожидаемого максимума в области 273–275 нм содержат еще один в области 279–285 нм. Батохромный сдвиг максимума поглощения обусловлен присутствием интеркалантов – азотной кислоты и соответствующих сложных эфиров. Появление двух максимумов поглощения в диапазоне 250–350 нм обусловлено, возможно, как наличием в исследуемых дисперсиях наночастиц с различным типом морфологии, так и присутствием незначительного количества карбонильных групп. При взаимодействии графита с азотной кислотой возможно окисление его поверхности с образованием кислородсодержащих групп, но для получения оксида графита, дисперсии которого имеют подобный характер спектра поглощения, требуется наличие дополнительного окислителя [26]. Образование заметного числа продуктов окисления графита проявилось бы и в виде дополнительных отражений на дифрактограммах в области $2\theta = 8°–22°$ [26–28]. Генерирование углеродных наночастиц разнообразной морфологии наблюдалось в процессе расслоения графита в жидкой среде под действием ультразвука [29]. Продолжительная обработка ультразвуком может индуцировать значительные морфологические изменения графеновых слоев, генерируемых при расслоении графита, с образованием нанолент, нановолокон, скручиванием графенов и нанолент в наносвитки [30–32]. При получении дисперсий ССНГ нельзя исключить и возможного окисления графеновых частиц, вызванного протеканием радикальных реакций в кавитационных полостях при обработке системы ультразвуком [29, 33]. И по аналогии с оксидом графена, дисперсии которого также имеют второй максимум в районе 300 нм [22, 34], можно допустить, что наблюдаемый для дисперсий ССНГ максимум поглощения при 279–285 нм обусловлен наличием C=O-групп. С другой стороны, показано, что наличие в системе небольших органических молекул снижает вероятность протекания реакций с участием графеновых частиц [33].

Анализ дисперсий, полученных при ультразвуковой обработке ССНГ в этиловом спирте методом ПЭМ показал, что таким образом могут быть получены углеродные наночастицы различной морфологии (рис. 5, 6). Планарные размеры отдельных малослойных графеновых частиц, полученных при расслоении ССНГ A на основе этилформиата (УЗ: 1 ч, 22 кГц, 315 Вт), достигают нескольких микрометров (рис. 5а). Однако в суспензии присутствуют также мелкие аморфные наноуглеродные частицы (рис. 5б). Увеличение мощности УЗ до 470 Вт ведет к уменьшению планарных размеров графеноподобных частиц и образованию в системе наносвитков, диаметр которых составляет 40–85 нм, а длина варьирует от 150 нм до 1 мкм (рис. 5в). В полученных таким образом образцах присутствуют агрегаты более крупных наносвитков (рис. 5г) длиной от 660 нм до 1.6 мкм. Помимо наносвитков суспензия содержит графеновые плоскости (рис. 5г, 5д), плоскостные размеры которых составляют 1–2 мкм. Для малослойных графеновых частиц (рис. 5д) получена типичная микроэлектронограмма, свидетельствующая о том, что анализируемый участок представляет собой кристаллическую структуру.

Аналогичные результаты получены в случае обработки свежеприготовленного образца соинтеркаланта F ультразвуком в этиловом спирте в течение 1 ч (470 Вт). В дисперсии присутствуют наночастицы различной морфологии – малослойные графены и наносвитки (рис. 6). Плоскостные размеры малослойных графенов достигают 1–2 мкм, края многих частиц подкручены. Длина наносвитков варьирует от 200 нм до 1–4 мкм, а диаметр составляет 15–130 нм.

Наличие в системе соинтеркалантов способствует стабилизации получаемых из ССНГ дисперсий наночастиц. Дисперсия, получаемая в этаноле из графита, неустойчива, и полное оседание частиц (разрушение) наблюдается уже через 4 ч

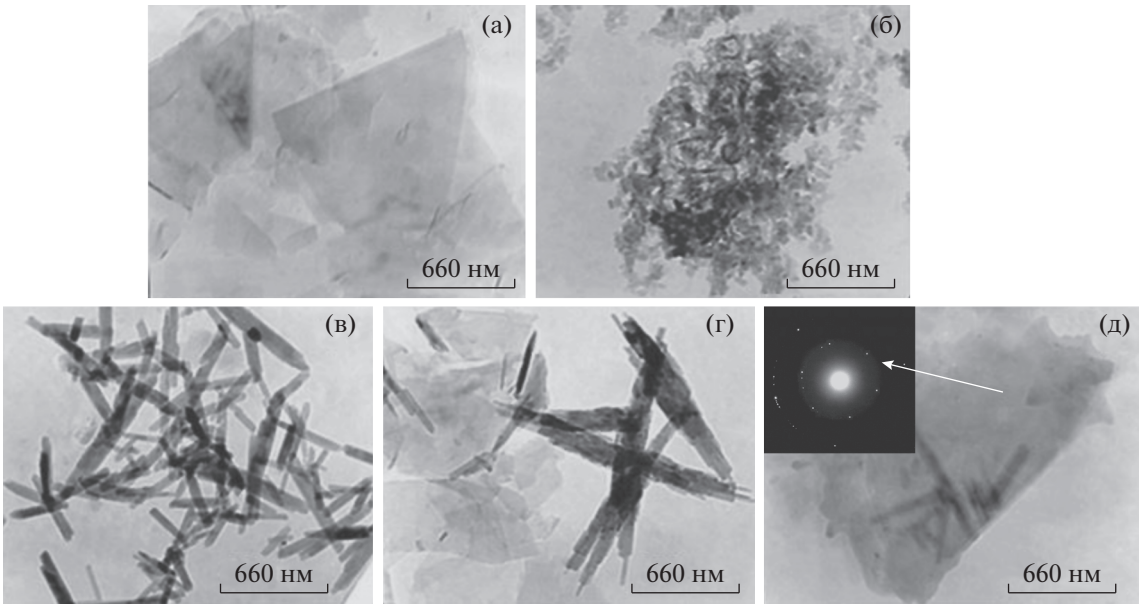


Рис. 5. Типичные ПЭМ-микрофотографии наночастиц, полученных расслоением нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом (A), в этаноле при содействии ультразвука мощностью 315 Вт (а, б) и 470 Вт (в–д).

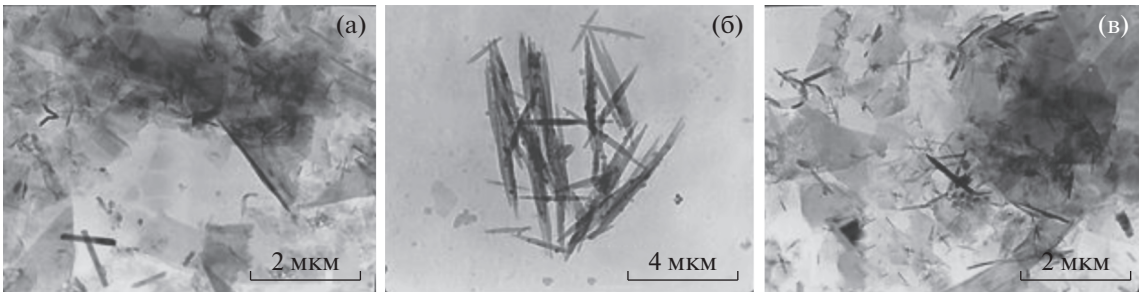


Рис. 6. Типичные ПЭМ-микрофотографии наночастиц, полученных расслоением нитрата графита, соинтеркалированного этилацетатом и бутилацетатом (F), в этаноле при содействии ультразвука (470 Вт).

[24]. Дисперсии соединений A и F в этаноле устойчивы в течение не менее 3 сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен ряд новых бинарных и тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита со сложными эфирами муравьиной и уксусной кислот. Бинарное ССНГ на основе этилформиата и тройное ССНГ на основе этил- и бутилацетата характеризуются бóльшим по сравнению с исходным нитратом графита значением высоты заполненного интеркалантом слоя. Расслоение этих ССНГ в этиловом спирте под действием ультразвука приводит к образованию углеродных наночастиц различной морфологии – малослойных графенов и наносвитков. Увеличение мощности УЗ-обработки от 315 до 470 Вт ведет к уменьшению планарных размеров образующихся наночастиц и способствует формированию наносвитков. Получаемые наночастицы могут быть использованы как армирующие наполнители для полимеров, резин и строительных материалов, а также как сенсоры, сорбционные материалы и подложки различных катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 8. P. 784. [*Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С. и др.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 784.] https://doi.org/10.1070/RC2011v080n08ABEH004181

2. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1080/00018730110113644
3. *Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. № 5–6. P. 1127. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.034
4. *Savoskin M.V., Mochalin V.N., Yaroshenko A.P. et al.* // Carbon. 2007. V. 45. № 14. P. 2797. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.09.031
5. *Xin Y., Sun B., Zhu X. et al.* // Vacuum. 2018. V. 151. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.02.006
6. *Hernandez Y., Nikolosi V., Lotya M. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. № 9. P. 563. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215
7. *Edwards R.S., Coleman K.S.* // Nanoscale. 2013. V. 5. № 1. P. 38. https://doi.org/10.1039/C2NR32629A
8. *Yi M., Shen Z.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 22. P. 11700. https://doi.org/10.1039/C5TA00252D
9. *Arao Y., Mori F., Kubouchi M.* // Carbon. 2017. V. 118. P. 18. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.002
10. *Touzain P.* // Synth. Met. 1979. V. 1. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1016/0379-6779(79)90003-1
11. *Fuzellier H., Melin J., Herold A.* // Mater. Sci. Eng. 1977. V. 3. P. 191. https://doi.org/10.1016/0025-5416(77)90018-0
12. *Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 8. P. 1749. [*Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г. и др.* // Изв. Академии наук, сер. хим. 2005. Т. 54. № 8. С. 1699.] https://doi.org/10.1007/s11172-006-0034-4
13. *Рудаков Е.С., Савоськин М.В., Рудакова Р.И. и др.* // А.с. 1614350 А1 СССР. Опубл. 20.02.1995
14. *Maksimova M.V., Sorokina N.E., Shornikova O.N. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. № 2–3. P. 177. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.013
15. *Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D. et al.* // Theor. Experim. Chem. 2004. V. 40. P. 92. [*Савоськин М.В., Ярошенко А.П., Мысык Р.Д. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 2. С. 88.] https://doi.org/10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9
16. *Рудаков Е.С., Савоськин М.В., Рудакова Р.И. и др.* // А.с. 1476785 А1 СССР. Опубл. 20.02.1995.
17. *Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю. и др.* // Хим. физ. и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 3. С. 448.
18. *Raksha E.V., Davydova A.A., Berestneva Yu.V. et al.* // Advanced Materials, Springer Proceedings in Materials 6 / Ed. Parinov I.A., Chang Sh.H., Long B.T. Springer International Publishing, 2020. P. 41. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45120-2_4
19. *Мищенко Н.М.* Синтез, физико-химические превращения и диффузионные процессы в интеркалированных соединениях графита с азотной кислотой. Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2001. 160 с.
20. *Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 7. P. 1161. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00229-6
21. *Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 422.
22. *Ciplak Z., Yildiz N., Calimli A.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2014. V. 23. № 4. P. 361. https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025
23. *Hayyan M., Abo-Hamad A., AlSaadi M.A. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. № 324. https://doi.org/10.1186/s11671-015-1004-2
24. *Zhang X., Coleman A.C., Katsonis N. et al.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 40. P. 7539. https://doi.org/10.1039/c0cc02688c
25. *Uran S., Alhani A., Silva C.* // AIP Advances. 2017. V. 7. № 3. P. 035323. https://doi.org/10.1063/1.4979607
26. *Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 133. [*Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 131.] https://doi.org/10.1134/S0036023620010210
27. *Buslaeva E.Yu., Kraevskii S.V., Groshkova Yu.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 5. [*Буслаева Е.Ю., Краевский С.В., Грошкова Ю.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 8.] https://doi.org/10.1134/S0036023620010040
28. *Jankovský O., Nováček M., Luxa J. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1. https://doi.org/10.1002/chem.201700809
29. *Tapia J.I., Quintana M.* Handbook of carbon nanomaterials (In 2 Volumes). Volume 5: Graphene – Fundamental Properties. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2014. 549 p. https://doi.org/10.1142/9789814566704_0003
30. *Viculis L.M., Mack J.J., Kaner R.B.* // Science. 2003. V. 299. № 5611. P. 1361. https://doi.org/10.1126/science.1078842
31. *Bang J.H., Suslick K.S.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 10. P. 1039. https://doi.org/10.1002/adma.200904093
32. *Wang S., Tang L.A., Bao Q. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 46. P. 16832. https://doi.org/10.1021/ja905968v
33. *Tapia J.I., Quintana M.* // Mesoporous Biomater. 2016. V. 3. P. 76. https://doi.org/10.1515/mesbi-2016-0010
34. *Stroyuk A.L., Andryushina N.S., Shcherban' N.D. et al.* // Theor. Experim. Chem. 2012. V. 48. P. 2. [*Строюк А.Л., Андрюшина Н.С., Щербань Н.Д. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 1. С. 1.] https://doi.org/10.1007/s11237-012-9235-0

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 344–349

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

ОБРАЗОВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ КАРБОНИЛА ПЛАТИНЫ $[Pt(CO)_2]_n$

© 2021 г. И. В. Федосеев[a, *], А. В. Шевельков[b], К. Б. Поярков[c], В. В. Васекин[a], Н. В. Ровинская[a]

[a] Акционерное общество "Научно-производственный комплекс "Суперметалл" им. Е.И. Рытвина", Озерковская наб., 22/24, корп. 2, Москва, 115184 Россия

[b] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

[c] Московский институт электронной техники, Зеленоград, пл. Шокина, 1, Москва, 124498 Россия

*e-mail: prof.igor.fedoseev@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2020 г.
После доработки 16.09.2020 г.
Принята к публикации 18.09.2020 г.

Светлой памяти академика Виктора Ивановича Спицына посвящается

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термографии, а также путем анализа состава продуктов деструкции карбонила платины установлено, что олигомерный карбонил платины $[Pt(CO)_2]_n$ неустойчив на воздухе при комнатной температуре и быстро разлагается с потерей CO-лигандов за счет их удаления из комплекса в результате диссоциации CO, а также за счет окисления CO-лигандов кислородом воздуха. Описаны процессы деструкции карбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$ и состав продуктов деструкции.

Ключевые слова: карбонил платины, синтез, стабильность, деструкция, продукты деструкции

DOI: 10.31857/S0044457X21030089

ВВЕДЕНИЕ

Первым из карбонилов платиновых металлов в 1910 г. был синтезирован $Ru(CO)_5$, затем в 1940 г. были получены $Rh_2(CO)_8$ и $Ir_2(CO)_8$, а в 1943 г. – $Os(CO)_5$. Общим способом синтеза этих карбонилов была обработка порошка соответствующего металла монооксидом углерода при повышенных давлении и температуре [1]. Нестабильные карбонилы палладия $Pd(CO)_n$, где $n = 1, 2, 3, 4$, были получены только в 1972–1973 гг. путем совместной конденсации атомов Pd и смеси CO + Ar в криогенных условиях [1].

Первое сообщение о получении карбонила платины появилось в 1965 г. [2]. Оказалось, что при обработке растворов H_2PtCl_6 или H_2PtCl_4 монооксидом углерода при атмосферном давлении происходит восстановление Pt(IV) и Pt(II) до Pt(0) с образованием олигомерного карбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$, где n кратно 3.

Образование карбонила платины (**КП**) описывается следующими реакциями:

$$H_2PtCl_6 + 4CO + 2H_2O = Pt(CO)_2 + 2CO_2 + 6HCl, \quad (1)$$

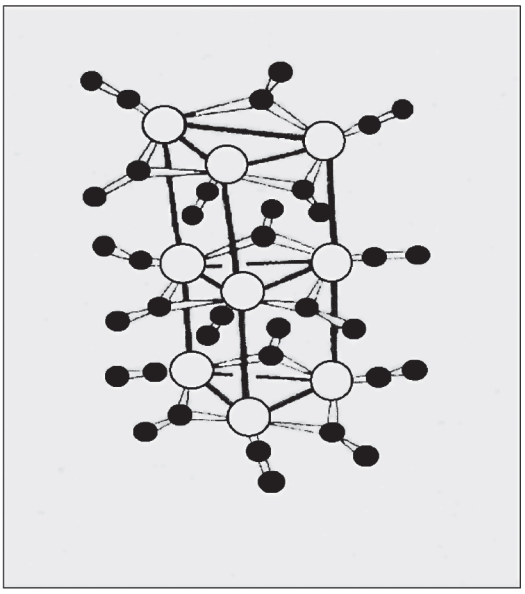
$$H_2PtCl_4 + 3CO + H_2O = Pt(CO)_2 + CO_2 + 4HCl. \quad (2)$$

Визуально протекание реакций (1) и (2) сопровождается образованием на поверхности растворов пленки темно-вишневого цвета и осаждением порошка такого же цвета.

Следует отметить, что независимо от авторов работы [2] это соединение было синтезировано и описано также в работе [3]. Еще раньше образование темно-вишневых пленок при проведении реакций (1) и (2) наблюдали японские и российские исследователи [4, 5], но состав этого продукта не был определен.

Кинетика и механизм реакций (1) и (2) были подробно описаны в работах [6–8]. Оказалось, что скорость протекания реакции (1) значительно меньше, чем реакции (2). Реакция (1) протекает через промежуточную стадию восстановления платины Pt(IV) до Pt(II), это вызывает резкое увеличение скорости образования КП, так как процесс восстановления платины является автокаталитическим [6]. Такое же влияние на скорость реакции (1) вызывает присутствие в растворе хлорокомплекса Pt(IV) комплекса Pt(II) [7].

Исследование состава вещества темно-вишневого цвета показало, что это КП – олигомер с общей формулой $[Pt(CO)_2]_n$, где n кратно 3. Его структура (рис. 1) образована трехчленными цик-



Атомы молекул CO

Атомы Pt

Рис. 1. Олигомерная структура карбонильного комплекса $[Pt(CO)_2]_n$, где *n* кратно 3, по данным работы [3].

лами из атомов Pt, соединенными связями Pt–Pt. Лиганды CO представлены η_1- и η_2-конфигурационными сайтами с ν_{CO} = 2050 и 1865 см$^{-1}$ [3].

Цель настоящей работы заключалась в синтезе олигомерного карбонила платины и исследовании его свойств, в первую очередь стабильности и продуктов деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза КП первоначально использовали реактивный раствор H_2PtCl_6, полученный растворением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, ОАО "Аурат", х. ч.) в дистиллированной воде, и раствор H_2PtCl_6, полученный при регенерации Pt-губок, полученных при исследовании образцов $[Pt(CO)_2]_n$.

Монооксид углерода синтезировали действием концентрированной муравьиной кислоты на горячую концентрированную серную кислоту и собирали в газометре.

Образцы КП получали пропусканием CO через растворы H_2PtCl_6 при атмосферном давлении, интенсивном механическом перемешивании и t = = 60°C. Полученные осадки КП отделяли фильтрацией через стеклянный фильтр и промывали 1 М раствором HCl. Фильтрацию, промывку и хранение осадков КП осуществляли в атмосфере CO.

ИК-спектр записывали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-спектрометре Perkin–Elmer Spectrum One в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G 670 Cu$K_{\alpha 1}$, длина волны излучения λ = 1.54051 Å), съемку осуществляли при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 5° до 100°. Для обработки полученных данных использовали стандартный пакет программ WinX-Pow и базу данных PDF-2.

Термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH 449 Jupiter. Измерения проводили на воздухе и в токе осушенного азота и аргона в интервале температур 25–650°C со скоростью нагрева 5 град/мин в платиновых тиглях. Для калибровки весов использовали стандартный образец $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, точность изменения массы составляла не менее 0.05%. Температуру измеряли с точностью ±0.1°C. Программный пакет Proteus использовали для обработки результатов.

Исследования морфологии и состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6010 Plus/La(JEOL) с энергодисперсионным детектором для проведения элементного EDX-анализа при ускоряющем напряжении 20 кВ в вакууме ≤1 × 10^{-4} Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки стабильности КП на воздухе были сняты ИК-спектры свежеприготовленного образца КП и этого же образца после его выдерживания на воздухе. Полученные результаты приведены в табл. 1.

По данным [9], значения ν_{CO} для различных конфигурационных сайтов адсорбции CO на плотноупакованной поверхности Pt составляют, см$^{-1}$: η_1 – 2153, η_2 – 1961, η_3 – 1853.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в молекуле $[Pt(CO)_2]_n$ присутствуют CO-лиганды (η_1 и η_2), что подтверждается частотами колебаний при 2060 и 1885 см$^{-1}$, характерными соответственно для концевых и мостиковых лигандов CO [3, 10]. Однако на воздухе при комнатной температуре соединение неустойчиво и быстро претерпевает изменения в лигандном составе. Это может быть следствием высокой лабильности CO-лигандов, что характерно для карбонильных комплексов платиновых металлов в низших степенях окисления и проявляется в появлении новой частоты колебаний связи C=O (1815 см$^{-1}$) и исчезновении полосы поглощения при 470 см$^{-1}$ [10, 11]. Кроме того, высокая активность CO-лигандов может приводить к их окислению до CO_2.

Таблица 1. Стабильность карбонила платины на воздухе (ИК-спектры)

№ образца	Продукт	ν_{CO}, см$^{-1}$
1	$[Pt(CO)_2]_n$ по данным [3]	2050, 1865, 445–450
2	$[Pt(CO)_2]_n$ синтезированный, хранение в атмосфере CO	2060, 1865, 470
	$[Pt(CO)_2]_n$ синтезированный после контакта с воздухом, мин	
3	10	2060, 1885, 1815, 470
4	35	2060, 1885, 1815, 1635, 470
5	55	2060, 1885, 1815, 470
6	75	2060, 1885 о.сл, 1815, 470
7	100	2060 сл
8	145	2060 о.сл

При протекании реакций (1) и (2) наблюдается быстрое уменьшение окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) системы. Так, в одном из экспериментов было определено изменение ОВП от времени гидрокарбонилирования. В трехгорлую колбу с платиновым электродом ЭПЛ-02 и хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1М3.1, подсоединенными к милливольтметру ЛПМ-60М с погрешностью измерения ±1%, помещали 150 мл раствора H_2PtCl_6 (платина 18 г/л) в 2М HCl. Через этот раствор пропускали монооксид углерода при атмосферном давлении, интенсивном перемешивании (800 об/мин) и t = 60°C, при этом наблюдали изменение величины ОВП (табл. 2).

Появление осадка $[Pt(CO)_2]_n$ происходило при φ = 340–330 мВ. При выдержке на воздухе после обработки CO величина ОВП быстро возрастала. При интенсивном перемешивании раствора с осадком КП на воздухе в течение 10 мин ОВП возрастала от 265 до 480 мВ, при этом раствор приобретал светло-желтую окраску, характерную для аниона $Pt(CO)Cl_3^-$. Обработка этого раствора CO вызывала быстрое осаждение $[Pt(CO)_2]_n$.

Окисление Pt(0) в $[Pt(CO)_2]_n$ до Pt(II) описывается уравнением:

$$Pt(CO)_2 + 3HCl + O_2 = Pt(CO)Cl_3^- + CO_2 + H^+ + H_2O. \quad (3)$$

В то же время Pt(0) в металлическом виде не окисляется кислородом воздуха в обычных условиях.

Квантово-механические исследования, выполненные на основе метода обобщенного градиентного приближения, показали наличие корреляционной связи между энергией адсорбции и энергией выхода электрона с поверхности металла [12, 13]. Наибольшим абсолютным значениям энергии адсорбции соответствуют плотноупакованные поверхности (111) для ГЦК и (001) для ГПУ-структур. По мере роста конфигурационного индекса η_{CO} наблюдается увеличение абсолютного значения энергии адсорбции CO [14–16], что снижает работу выхода электрона атома Pt и делает возможным протекание реакции (3).

Для определения термической устойчивости КП исследовали образец $[Pt(CO)_2]_n$, находившийся на подложке в атмосфере CO. При вскрытии образца на воздухе и переносе его в рабочий тигель начиналось его разложение, которое сопровождалось неконтролируемым изменением массы. Записать кривую изменения массы образца оказалось возможным в атмосфере осушенного азота или аргона, причем результаты, полученные в атмосфере двух разных газов, не отличались с точностью до погрешности, вызванной частичным разложением образца в процессе его приготовления. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Наблюдаются две стадии разложения исходного КП. Первая стадия заканчивается при 100°C и сопровождается потерей 27.31% массы образца. Превышение потери массы по сравнению с рассчитанной для полного удаления CO (22.3%), вероятно, связано с тем, что при подготовке образца к исследованию происходит краткий контакт с атмосферой, приводящий к воздействию кислорода воздуха и паров воды на КП, что типично для большинства карбонильных производных платины [17, 18]. Вторая стадия начинается при 365–370°C, определяется, по-видимому, удалением тонкодисперсного углерода за счет его окисления и заканчивается около 470°C. При этом потеря массы образца составляет 0.74%.

Аналогичный образец $[Pt(CO)_2]_n$ был высушен на воздухе при 100°C в течение 10 ч, затем был проведен рентгенофазовый анализ полученного соединения (рис. 3а). Результаты РФА свидетельствуют об отсутствии в этом образце, за исключением металлической платины, других кристаллических продуктов. При этом интенсивность фона

Таблица 2. Изменение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) раствора H_2PtCl_4 + HCl при обработке CO

Время обработки, мин	0	5	7	10	11	14	16	18
ОВП*, мВ	525	345	330	302	297	277	265	265

* На платиновом и хлорсеребряном электродах.

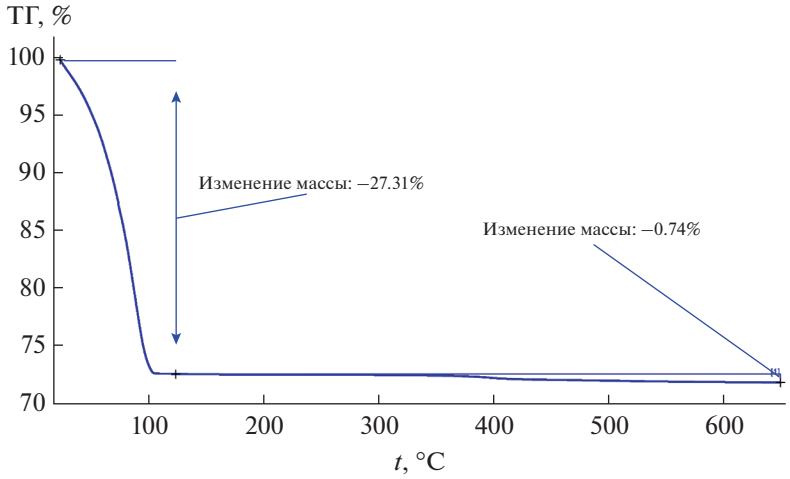


Рис. 2. Термограмма образца $[Pt(CO)_2]_n$ в атмосфере азота.

увеличилась в направлении малых величин 2θ, что может свидетельствовать о присутствии в образце аморфного алмазоподобного углерода, описанного в работе [19] как тетрагональный углерод t_a-C, или недавно предсказанного пентаалмаза – новой формы углерода высокой прочности, сочетающей sp^2- и sp^3-гибридные атомы углерода [20].

Для уменьшения содержания аморфных примесей и укрупнения размера частиц образец КП отжигали в печи при температуре 500°C в течение 10 ч. Результаты рентгеновской дифракции полученного после отжига образца представлены на рис. 3б. Низкий фон и отсутствие пиков, не относящихся к фазе платины, свидетельствуют об отсутствии аморфных и кристаллических примесей в образце соответственно. Узкие пики высокой интенсивности указывают на высокую степень кристалличности образца, кроме того, примесные фазы в детектируемом количестве отсутствуют.

В табл. 3 приведены физико-химические параметры t_a-C в сравнении с алмазом.

Это объясняет, почему при наличии высокой абразивности Pt-губок, полученных деструкцией $[Pt(CO)_2]_n$, их рентгенофазовый анализ не показал присутствия кристаллических структур, включая алмазоподобную, кроме структуры платины.

Подобную форму углерода мы находили и при исследовании продуктов разложения карбонильных комплексов палладия. РФА палладиевых черней, образующихся при деструкции комплекса, показал наличие высокого фона в области малых величин 2θ, при этом палладиевые губки обладали высокой абразивностью [21].

Несколько образцов КП были исследованы методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**). В табл. 4 приведены составы поверхности образцов, выдержанных на воздухе при разных температурах. Отмечается, что с повышением температуры выдержки образцов происходит уменьшение доли углерода в платиновой губке.

Во всех исследованных образцах продуктов деструкции КП не обнаружен кислород. Таким образом, продукты деструкции не содержат CO при большом содержании углерода. Это подтверждают и результаты ИК-спектроскопии, показавшие быстрое удаление CO-лигандов из КП. И это не может быть результатом только их высокой лабильности, но, скорее всего, сопровождается деструкцией молекул CO по реакции, обратной реакции Белла–Будуара:

$$2CO = C + CO_2, \quad (4)$$

которую могут катализировать наночастицы платины на своих дефектах [14]. Возможна также диссоциация адсорбированных молекул CO с последующей диффузией атомов углерода внутрь кристаллической решетки платины [22].

Результаты исследований методом РЭМ показывают, что с увеличением температуры выдержки $[Pt(CO)_2]_n$ в полученных продуктах уменьша-

Таблица 3. Физико-химические параметры алмаза и аморфного тетрагонального углерода t_a-C [19]

Форма углерода	Доля sp^3-атомов, %	Плотность, г/см^3	Ширина запрещенной зоны, эВ	Твердость, ГПа
Алмаз	100	3.5	5.5	100
t_a-C	80–88	3.1	2.5	80

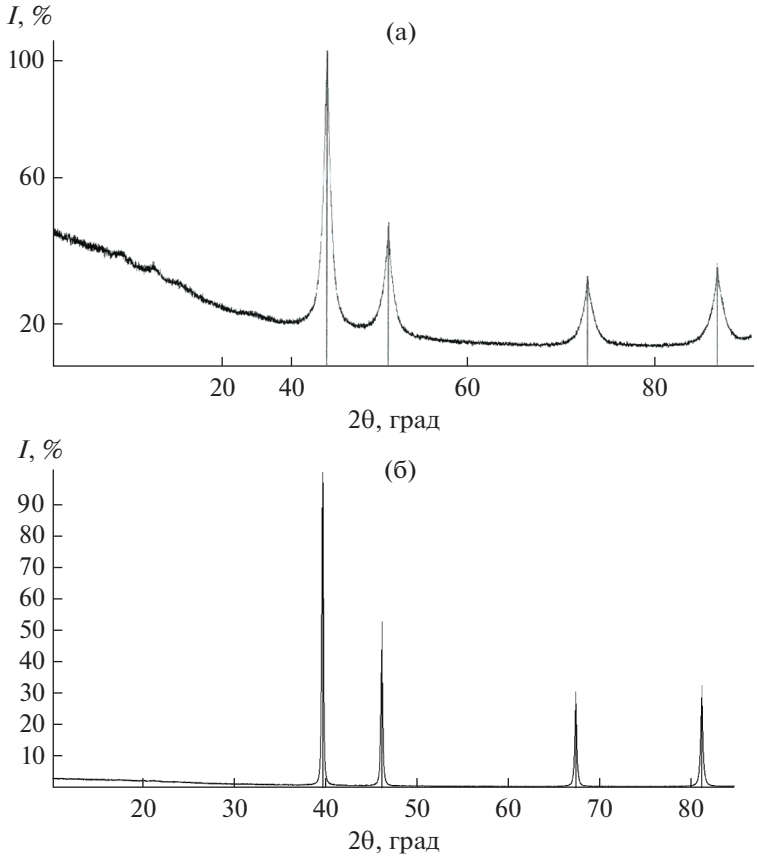


Рис. 3. Дифрактограммы образцов платиновой губки, полученных в результате деструкции $[Pt(CO)_2]_n$ и сушки при 100°C в течение 10 ч (а) и при 500°C в течение 10 ч (б). Вертикальными штрихами показана теоретическая рентгенограмма платины.

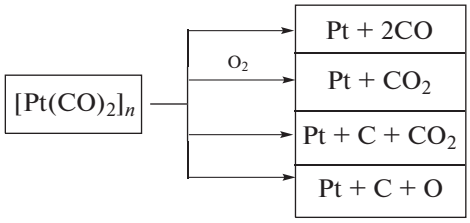
ется содержание углерода по сравнению с платиной. Но дальнейшая длительная выдержка КП при 1000°C не приводит к полному удалению углерода. После растворения выдержанных при 1000°C платиновых губок в царской водке остается ~0.1% углеродных субстанций в виде нитей, зерен, имеющих высокую абразивность. Такое количество согласуется с данными РФА отожженного образца, где малое содержание углеродных субстанций не детектируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность результатов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термографии и анализа состава продуктов деструкции $[Pt(CO)_2]_n$ позволяет сделать следующие выводы.

1. Олигомерный карбонил платины $[Pt(CO)_2]_n$ неустойчив на воздухе при комнатной температуре и быстро разлагается с потерей CO-лигандов.

2. Потеря CO-лигандов происходит как за счет их удаления из комплекса из-за их высокой лабильности, так и в результате диссоциации CO за счет катализа наночастицами платины по реакции (4). Кроме того, активные CO-лиганды могут окисляться кислородом воздуха. Процесс деструкции карбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$ можно представить следующей схемой:



3. В образцах системы Pt–C углерод находится в аморфной форме, и атомы углерода частично находятся в состоянии sp^3-гибридизации.

4. При нагревании на воздухе содержание углерода в системе Pt–C уменьшается с ростом температуры, но и при длительном прокаливании при температуре 1000°C углерод полностью не удаляется из системы и остается в количестве ~0.1% от массы платины в форме зерен и нитей, обладающих высокой абразивностью.

Таблица 4. Содержание платины и углерода в продуктах деструкции $[Pt(CO)_2]_n$ по данным РЭМ

№ образца	Точка анализа	Содержание, ат. %		Pt : C, ат. %	Условия подготовки образца
		Pt	C		
1	1	64.64	35.36	1.83 : 1	Сушка на воздухе при 200°C в течение 2 ч
	2	62.82	28.65	2.19 : 1	
	3	64.31	35.09	1.83 : 1	
	4	64.54	30.85	2.09 : 1	
	5	64.29	30.85	2.09 : 1	
	6	59.29	33.43	1.77 : 1	
	7	59.07	34.47	1.71 : 1	
	8	60.61	31.90	1.90 : 1	
	9	45.52	39.18	1.16 : 1	
	10	59.39	36.33	1.64 : 1	
	11	57.73	35.30	1.63 : 1	
	Среднее	61.11	33.75	1.81 : 1	
2	1	70.13	29.89	2.35 : 1	Сушка на воздухе при 500°C в течение 2 ч
	2	78.88	21.12	3.74 : 1	
	3	79.37	20.63	3.85 : 1	
	Среднее	76.12	23.88	3.18 : 1	
3	1	83.16	16.84	4.94 : 1	Сушка на воздухе при 700°C в течение 1 ч
	2	76.10	13.83	5.50 : 1	
	3	81.11	16.90	4.80 : 1	
	4	70.75	12.75	5.53 : 1	
	Среднее	77.53	15.08	5.19 : 1	

Температура выдержки, °C	Комнатная	200	500	700
Pt : C, ат.	1 : 1	9 : 5	16 : 5	26 : 5
Система Pt–C	PtC	Pt_9C_5	$Pt_{16}C_5$	$Pt_{26}C_5$

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спицын В.И., Федосеев И.В.* Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980. 200 с.
2. *Booth G., Chatt J., Chini P.* // Chem. Commun. 1965. V. 24. P. 639. https://doi.org/10.1039/C19650000639
3. *Матвеев К.И., Рачковская Л.Н., Еременко Н.К.* // Изв. СО АН СССР. 1968. Вып. 2. № 4. С. 81.
4. *Sano I.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1934. V. 9. P. 320.
5. *Гельман (Никитина) А.* Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами. М.–Л.: Изв. АН СССР, 1945. 96 с.
6. *Спицын В.И., Федосеев И.В.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1415.
7. *Спицын В.И., Федосеев И.В.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 2. С. 398.
8. *Спицын В.И., Федосеев И.В.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 7. С. 1800.
9. *Abild-Pedersen F., Anderson M.P.* // Surf. Sci. 2007. V. 601. № 7. P. 1747. https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.01.052
10. *Kratzl K., Kratky T., Günther S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 13962. https://doi.org/10.1021/jacs.9b07083
11. *Nováková J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 2704. https://doi.org/10.1039/B101307F
12. *Stoppa A., Termentzidis K., Paier G. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195440. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195440
13. *Steckel J., Eichler A., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 8. P. 085416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085416
14. *Gil A., Clotet A., Ricart J.M. et al.* // Surf. Sci. 2003. V. 530. P. 71. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00307-8
15. *Lin W., Zhu Y.F., Lian J.S., Jiang Q.* // J. Phys. Chem., C. 2007. V. 111. P. 1005. https://doi.org/10.1021/jp0661488
16. *Sorbelli D., Belpassi L., Tarantelli F., Belanzoni P.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 6161. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00765
17. *Berti B., Cesari C., Conte F. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 7578. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00447
18. *Cesari C., Ciabatti I., Femoni C. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1655. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02750
19. *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 37. P. 129. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0
20. *Fujii Y., Maruyama M., Cuong N.T., Okada S.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 125. P. 016001. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.016001
21. *Федосеев И.В., Шевельков А.В., Васекин В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 162. https://doi.org/10.31857/S0044457X20020038
22. *Balmes A., Resta A., Wermeiller D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 4796. https://doi.org/10.1039/C2CP22873D

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 350–357

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.0:531.7+546.96:661.896+541.128.12

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО НИТРИДНОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ С ЛИТИЕВЫМИ ПРОТИВОКАТИОНАМИ – ПРЕДКАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

© 2021 г.
В. Ю. Ткаченко[a, b], З. М. Джабиева[b, *], Г. В. Шилов[b], Л. В. Авдеева[b], В. В. Добрыгин[a], Т. С. Джабиев[b]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[b] *Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: dzhabiev@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2020 г.
После доработки 12.09.2020 г.
Принята к публикации 14.09.2020 г.

Синтезирована литиевая соль биядерного нитридного комплекса рутения $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$. Строение комплекса изучено методом РСА. Кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 7.4044, b = = 8.1818, c = 8.7123 Å, α = 117.970°, β = 115.139°, γ = 90.014°, V = 408.65 Å^3, Z = 1, $\rho_{выч}$ = 2.654 г/см^3. Комплекс термостабильный, в кислой среде он димеризуется с образованием тетраядерного кластера $Ru_4N_2O_5^+$ – активного катализатора четырехэлектронного окисления воды с выделением O_2. Эффективность катализатора в реакции окисления воды (TON) достигает 356 за 1 ч.

Ключевые слова: рутений, биядерный нитридный комплекс, синтез, катализ, искусственный фотосинтез

DOI: 10.31857/S0044457X21030181

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно остро стоит проблема загрязнения окружающей среды отходами производства. Это связано с накоплением углекислого газа в атмосфере, что приводит к парниковому эффекту и в итоге может привести к глобальному потеплению всей Земли. Поэтому поиск альтернативных источников энергии является актуальной задачей. Таким источником является солнечная энергия.

Наиболее актуальной задачей XXI в. является поиск путей утилизации солнечной энергии (**СЭ**). Бóльшая часть современных источников энергии в мире образовалась из солнечного света, преобразованного фотосинтезирующими организмами в химическую энергию. Поэтому многие современные исследования сосредоточены на так называемом искусственном фотосинтезе – фотоиндуцированном разложении воды на кислород и водород, который является наиболее перспективным энергоносителем в будущем [1–4]. Для создания эффективных фотокаталитических преобразователей СЭ в химическую энергию необходимо иметь стабильные высокоэффективные катализаторы.

В преобразователях СЭ одной из ключевых стадий является формирование продуктов многоэлектронного окисления воды в координационной сфере кластерного катализатора под действием одноэлектронных окислителей. В оксигенном фотосинтезе (**ОФС**) такого рода одноэлектронными окислителями (“дырками”) являются катион-радикалы $P680^{+\cdot}$, а катализатором окисления воды – фермент вода : пластохинон – оксидоредуктаза с марганцевым кофактором Mn_4CaO_5 [5]. В фотокаталитических преобразователях солнечной энергии вместо ионов марганца в катализаторе могут быть использованы ионы других переходных металлов, например рутения.

Хорошо изученные ранее рутениевые катализаторы окисления воды, одним из представителей которых является *cis*,*cis*-$[(bpy)_2Ru(OH_2)]_2O^{4+}$ (“голубой димер” и его многочисленные аналоги), проявляют невысокую активность (TON = = 30–40 оборотов) из-за наличия органических лигандов, которые окисляются быстрее, чем во-

да, и содержат лабильные связи Ru–O–Ru, приводящие к разрушению катализатора [6–10]. Помимо лигандов существенную роль в активности и стабильности катализатора играют и противокатионы (K^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ и др.), окружающие полианионное ядро [11–18].

Для создания активного и стабильного рутениевого катализатора в данной работе исследованы следующие подходы:

1) замена органических лигандов в комплексах на неорганические лиганды;

2) замена кислородного мостика между ядрами рутения на азотный;

3) использование в синтезе противокатионов Li^+.

Ранее была получена калиевая соль биядерного комплекса рутения, изучено ее строение и некоторые физические свойства [19–21]. Сведения о синтезе литиевой соли нитридоцентрированного комплекса и его участии в катализе реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе (**ИФС**) найти не удалось.

В настоящей работе представлены результаты синтеза комплекса $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$, изучения его строения методом РСА и каталитических свойств в реакции окисления воды в ИФС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплекса проводили на воздухе с использованием коммерческих реагентов (Fluka). Синтез осуществляли по методике [22] в две стадии.

1. Получение нитрозильного комплекса рутения $Li_2[RuNOCl_5] \cdot 2H_2O$:

$$RuCl_3 \xrightarrow[-NO,NO_2]{\text{изб. } LiNO_2,\ 6.5\ M\ HCl} \rightarrow RuNOCl_3 \xrightarrow[50^\circ C,\ 3\ ч]{\text{изб. } LiNO_2,\ 6.5\ M\ HCl} \rightarrow Li_2[RuNOCl_5] \cdot 2H_2O.$$

В колбу с магнитной мешалкой заливали теплый раствор $RuCl_3$ (2.4 г, 0.0157 моль) в 10 мл H_2O. К нему добавляли избыток $LiNO_2$ (3 г, 0.0344 моль) в 5 мл воды. Реакцию вели в 6.5 М растворе HCl. После завершения реакции и выделения NO и NO_2 добавляли еще избыток $LiNO_2$ (2.5 г, 0.0289 моль) в 3 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 50°C до окрашивания раствора в малиновый цвет. Затем раствор оставляли испаряться при комнатной температуре до малого объема. Кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Выход 70%.

	Cl	N	Ru	O
Найдено, %:	49.50;	3.91;	28.31;	13.36.
Для $Li_3RuNO_3Cl_5H_4$				
вычислено, %:	49.48;	3.92;	28.21;	13.39.

ИК-спектр (KBr, ν, $см^{-1}$): Ru–Cl 189, 285, 328; Ru–N–O 340; Ru–N 583; N–O 900.

2. Получение биядерного нитридного комплекса рутения $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$:

$$Li_2[RuNOCl_5] \cdot 2H_2O \xrightarrow[90^\circ C,\ 3\ ч]{SnCl_2,HCl} \rightarrow Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O].$$

К свежеприготовленному раствору $Li_2[RuNOCl_5] \cdot 2H_2O$ (3.64 г, 0.00826 моль) в 20 мл H_2O добавляли раствор $SnCl_2$ (5 г, 0.0219 моль) в 40 мл 20%-ной HCl. Смесь нагревали при перемешивании в течение 3 ч при 90°C. Раствор из малинового становился красно-коричневым, при охлаждении его на бане (спирт + жидкий азот) выпадали кристаллы, которые отделяли от маточного раствора, промывали минимальным количеством холодной воды, затем 35%-ным раствором ацетона и высушивали. Перекристаллизовывали из 20%-ного раствора HCl. Выход 50%.

	Cl	N	Ru	O	H
Найдено, %:	50.91;	2.53;	36.28;	5.72;	0.75.
Для $Li_3Ru_2NO_2Cl_8H_4$					
вычислено, %:	50.95;	2.52;	36.32;	5.75;	0.72.

ИК-спектр (KBr, ν, $см^{-1}$): Cl–Ru–Cl 220, Ru–Cl 301, Ru–N–Ru 330, Ru–N 1075.

Отнесение полос выполнено на основании данных [23].

Элементный анализ соединений выполнен в Аналитическом центре Института проблем химической физики РАН на CHNOS-анализаторе Vario EI (Германия), содержание хлора определяли меркурометрически [24], рутений – на атомно-абсорбционном спектрометре MGA-915 (Россия). ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре Bruker INVENIO R в диапазоне 6000–80 $см^{-1}$, образец для анализа готовили в виде таблетки с KBr.

Рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD-дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Англия). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO (AgilentTechnologies UK Ltd, Англия) [25]. Структурные исследования в полном объеме проводили при температуре 100 K. Кристаллическая структура была расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Позиции атомов водорода молекулы воды выявлены из разностных синтезов и уточнены с наложением ограничений на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты вы-

полнены с использованием комплекса программ SHELXTL 6.14 [26]. Параметры элементарной ячейки кристаллов и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1, координаты атомов независимой части структуры – в табл. 2, основные длины связей и валентные углы – в табл. 3.

Кинетику восстановления комплекса $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ (Ru^{IV}–N–Ru^{IV}) изучали на спектрофотометре Specord M-40 на длине волны $\lambda = 283$ нм в термостатируемой кварцевой кювете с $l = 1$ см. Текущую концентрацию комплекса определяли по закону Бугера–Ламберта–Бэра: $A = \varepsilon\,[\text{cat}]\,l$ ($\varepsilon = 13000$ M^{-1} $см^{-1}$). Количество выделившегося кислорода рассчитывали по формуле для идеального газа $\mu = pV/RT$ (моль). Для установления состава и строения образованного *in situ* тетраядерного катализатора окисления воды использовали метод ESI-масс-спектрометрии. Масс-спектр получен на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCM-2020 (Shimadzu Corporation, Япония), оснащенном автодозатором SIL-20 AC. Водные растворы вводили в электроспрей-источник ионизации с помощью автодозатора со скоростью потока 20 мкл/мин. Объем вводимой пробы варьировали от 0.1 до 3 мкл. При приложении к капилляру напряжения (от 0.5 до 4.5 кВ) происходит тонкодисперсное распыление анализируемого раствора, конечной стадией которого является полевое испарение ионов, содержащихся в пробе. Часть этих ионов через вакуумный интерфейс поступает в масс-анализатор.

Кинетику образования кислорода в ходе реакции изучали на вакуумной стеклянной установке. В термостатируемый реактор заливали раствор катализатора в 3М HCl, а в боковое устройство – раствор окислителя $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. После предварительной дегазации с замораживанием и размораживанием (3 раза) растворы доводили до нужной температуры, смешивали и наблюдали реакцию. С помощью калиброванного вакуумного манометра следили за кинетикой выделения кислорода. После окончания реакции газообразные продукты собирали в масс-спектрометрическую ампулу, соединенную с реактором.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов реакции проводили на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для многосубстратных концертных процессов, которым является ОФС, очень важно минимальное расстояние между ионами переходного металла в каталитическом центре. Для этой цели был синтезирован биядерный комплекс $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ (Ru^{IV}–N–Ru^{IV}), молекулярная структура которого представлена на

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристалла и основные кристаллографические данные

Параметр	Значение
Брутто-формула	$H_4Cl_8Li_3NO_2Ru_2$
M	556.68
T, K	100
Длина волны	0.71073 Å
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$
a, Å	7.4044(3)
b, Å	8.1818(3)
c, Å	8.7123(4)
α, град	117.970(4)
β, град	115.139(4)
γ, град	90.014(3)
V, Å^3	408.65(3)
Z	1
$\rho_{выч}$, г/см^3	2.654
μ, мм$^{-1}$	3.901
F(000)	308
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.15 × 0.05
Область сбора данных по θ, град	2.91–34.06
Общее число отражений	5841
Число независимых отражений	3359 [R(int) = 0.0236]
Число уточняемых параметров	82
GOOF по F^2	1.030
R-факторы по [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0281$, $wR2 = 0.0570$
R-факторы по всем отражениям	$R1 = 0.0343$, $wR2 = 0.0601$
Остаточная электронная плотность (min/max), eÅ^3	−1.142 /1.528

Таблица 2. Координаты атомов (×10^4) и эквивалентные изотропные смещения (Å^2 × 10^3)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
N(1)	0	0	0	7(1)
Ru(1)	1117(1)	2138(1)	2235(1)	6(1)
Li(1)	1410(1)	−2531(1)	2821(1)	15(1)
Li(2)	5000	0	0	16(1)
Cl(1)	−470(1)	1117(1)	3600(1)	11(1)
Cl(2)	4069(1)	1118(1)	3599(1)	11(1)
Cl(3)	2911(1)	3597(1)	1295(1)	10(1)
Cl(4)	−1616(1)	3596(1)	1296(1)	10(1)
O(1)	2530(3)	4821(2)	5053(3)	12(1)
H(1A)	3870(30)	5000(40)	5910(40)	14
H(1B)	1960(40)	5030(40)	5820(40)	14

Таблица 3. Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в комплексе

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
N(1)–Ru(1)#1	1.7236(2)	Ru(1)–Cl(1)	2.3692(6)
N(1)–Ru(1)	1.7236(2)	Ru(1)–Cl(4)	2.3871(6)
Ru(1)–O(1)	2.1685(17)	Ru(1)–Cl(3)	2.3872(6)
Ru(1)–Cl(2)	2.3686(6)		
Угол	**ω, град**	**Угол**	**ω, град**
Ru(1)#1N(1)Ru(1)	180.0	O(1)Ru(1)Cl(4)	85.17(5)
N(1)Ru(1)O(1)	179.72(6)	Cl(2)Ru(1)Cl(4)	171.78(2)
N(1)Ru(1)Cl(2)	93.136(17)	Cl(1)Ru(1)Cl(4)	89.62(2)
O(1)Ru(1)Cl(2)	86.62(5)	N(1)Ru(1)Cl(3)	95.058(17)
N(1)Ru(1)Cl(1)	93.138(17)	O(1)Ru(1)Cl(3)	85.08(5)
O(1)Ru(1)Cl(1)	86.73(5)	Cl(2)Ru(1)Cl(3)	89.61(2)
Cl(2)Ru(1)Cl(1)	90.38(2)	Cl(1)Ru(1)Cl(3)	171.79(2)
N(1)Ru(1)Cl(4)	95.073(17)	Cl(4)Ru(1)Cl(3)	89.21(2)

Матрицы для генерации эквивалентных позиций: #1 $-x, -y, -z$.

рис. 1. Он представляет собой кристаллы красного цвета, хорошо растворимые в воде. Согласно данным РСА, это биядерный центросимметричный комплекс с линейным скелетом. В кристаллической структуре комплекса два атома рутения связаны азотным мостиком. Расстояние Ru–N в этом комплексе более короткое (1.72 Å), чем расстояние Ru–O (1.86 Å) в его кислородном аналоге $Li_4[Ru_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]$ [17], что свидетельствует о наличии двойной связи между атомами Ru и N. Кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, параметры ячейки: $a = 7.4044$, $b = 8.1818$, $c = 8.7123$ Å; $\alpha = 117.970°$, $\beta = 115.139°$, $\gamma = 90.014°$, $V = 408.65$ Å^3, $Z = 1$, $\rho_{выч} = 2.654$ г/см^3. В структуре, изображенной на рис. 1, два атома рутения, лежащие в зеркальной плоскости, имеют искаженную октаэдрическую координацию с молекулами воды, которые находятся в *транс*-положении к азоту. Атомы хлора затеняют друг друга вследствие жестокой мультиплетной связи Ru–N–Ru. В табл. 3 приведены длины связей и валентные углы в структуре. Атомы хлора отклоняются от атома азота на ~95°. Внутримолекулярное расстояние N...Cl в этом соединении равно 3.06 Å. Если бы угол NRuCl был равен 90°, а не 95°, то расстояние N...Cl составило бы 2.9 Å, т.е. было бы слишком коротким и атомы N...Cl сильнее отталкивались бы друг от друга. Расстояние между затененными атомами Cl >3.6 Å. В структуре имеются также два независимых иона лития. Оба иона Li^+ координированы к 8 атомам хлора в пустотах искаженного куба с расстояниями Li–Cl 3.15–3.34 Å. На рис. 2 представлена упаковка димеров в кристалле в виде искаженного куба, в углах которого расположены атомы азота.

Возможность распада комплекса в кислом растворе маловероятна. Для подтверждения этого предположения ранее мы сравнили ИК-спектры исходного твердого комплекса и вещества, полученного выпариванием при комнатной температуре на роторном испарителе его раствора, выдержанного в течение 2 сут [23]. Сравнение показало, что полоса при $\nu^{ac} = 1075$ см$^{-1}$, характерная для валентных колебаний связи Ru–N–Ru, присутствует в ИК-спектрах обоих веществ, но в спектре вещества, полученного после выпаривания раствора, появляется вторая полоса при $\nu^{ac} = 1049$ см$^{-1}$, что может быть вызвано замещением атомов хлора на молекулы воды.

Восстановление комплекса координированными молекулами воды

Перед исследованием механизма каталитического окисления воды соединениями $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Ce(IV)) предварительно была изучена реакция восстановления комплекса координированными молекулами воды в отсутствие экзогенного окислителя. На рис. 3 показан элек-

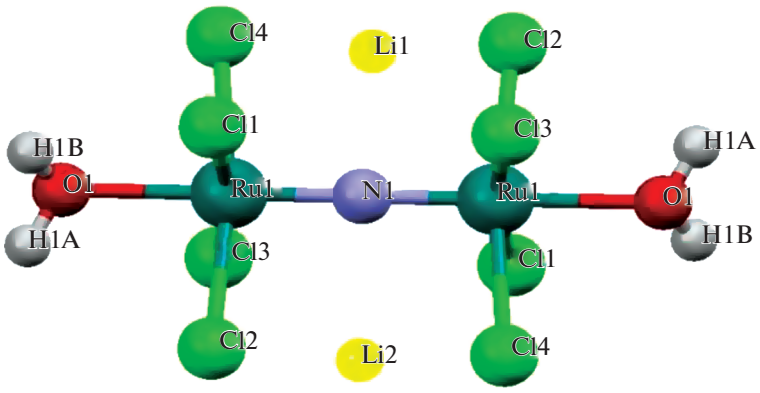


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$.

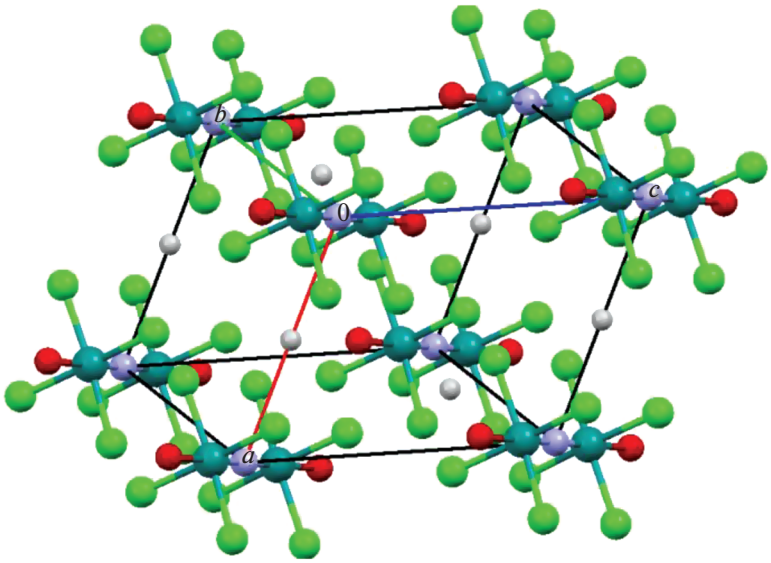


Рис. 2. Упаковка димеров в кристалле (вид вдоль кристаллографической оси *b*).

тронный спектр поглощения кислого раствора комплекса (кривая *1*) и его изменение во времени.

Видно, что в ходе восстановления комплекса Ru^{IV}–N–Ru^{IV} происходит убыль его концентрации. Кривая *1* на рис. 4 хорошо спрямляется в координатах $\{[Ru_2]^{-1}, \tau\}$, что свидетельствует о бимолекулярном механизме реакции восстановления. Из линейной анаморфозы *2* кинетической кривой *1* в соответствующих координатах определена константа скорости реакции $k_2 = 0.22$ M^{-1} $мин^{-1}$. Подставив это значение в дифференциальное уравнение второго порядка $-d[Ru_2]/d\tau = k_2 [Ru_2]^2$, получим расчетное кинетическое уравнение реакции (сплошная кривая *1* на рис. 4), которое хорошо согласуется с экспериментальной кривой *1* (кружочки). Из рис. 4 видно, что бимолекулярная реакция идет до 85%-ного превращения.

Исходный комплекс Ru^{IV}–N–Ru^{IV} является двухэлектронным окислителем, следовательно, для четырехэлектронного окисления двух молекул воды до O_2 ему необходимо димеризоваться в тетраядерный кластер по реакции (1):

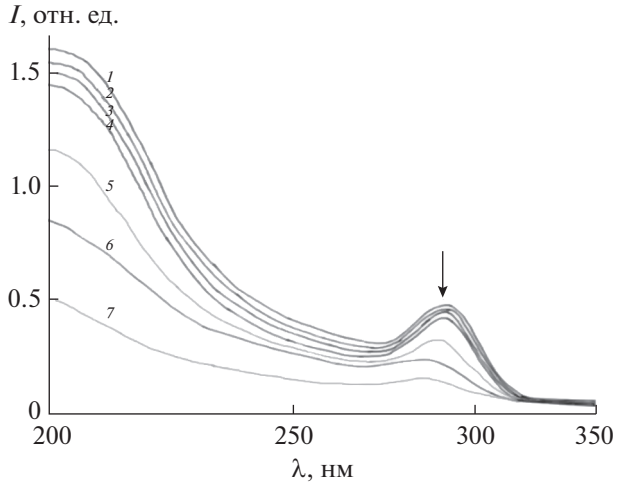


Рис. 3. Электронный спектр поглощения раствора комплекса в 3М HCl при 65°C и его изменение во времени $[Ru^{IV}–N–Ru^{IV}] = 1.0 \times 10^{-3}$ M, время, мин: *1* – 0, *2* – 10, *3* – 30, *4* – 60, *5* – 120, *6* – 200, *7* – 270.

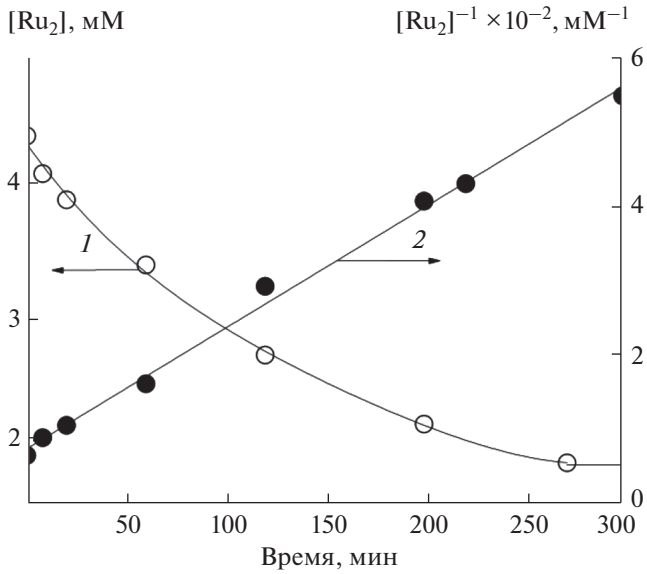


Рис. 4. Кинетика восстановления комплекса Ru^{IV}–N–Ru^{IV} (*1*) и ее линейная анаморфоза (*2*).

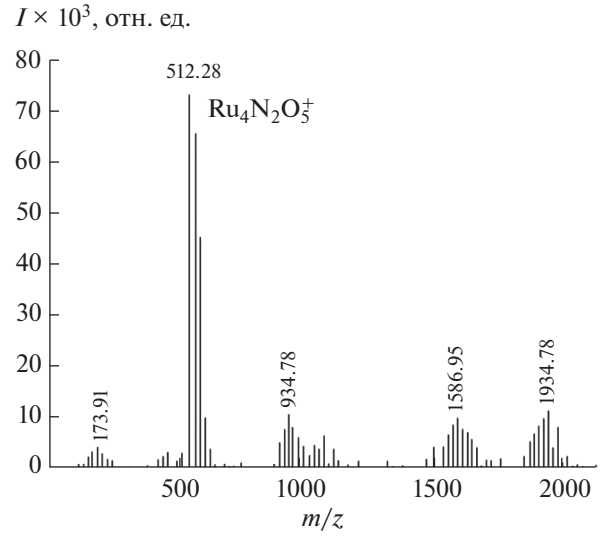


Рис. 5. ESI-масс-спектр продуктов восстановления комплекса $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ (1.0×10^{-3} М) в смеси $CH_3CN : H_2O : HCOOH = 29 : 70 : 1$.

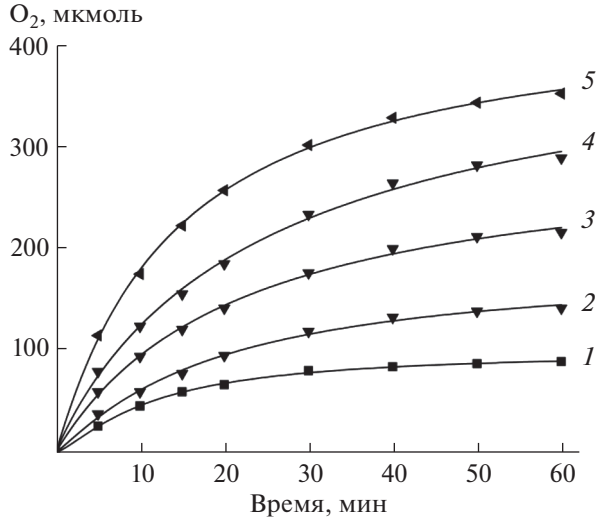


Рис. 6. Кинетика образования O_2 при разных концентрациях Ce(IV). $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ – 1×10^6 моль, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$: *1* – 4×10^{-5}, *2* – 6×10^{-5}, *3* – 1×10^{-4}, *4* – 2×10^{-4}, *5* – 4×10^{-4} моль при 65°C в 3 М HCl.

$$2\left[Ru^{IV}\text{–}N\text{–}Ru^{IV}\right] + 2H_2O = \\ = 2\left[Ru^{III}\text{–}N\text{–}Ru^{III}\right] + O_2 + 4H^+. \quad (1)$$

Методом ESI-масс-спектрометрии было установлено образование тетрарутениевого динитридного комплекса $Ru_4N_2O_5^+$. В масс-спектре, изображенном на рис. 5, присутствует максимальный пик молекулярной массы $m/z = 512.28$, который соответствует тетрарутениевому динитридному катиону $Ru_4N_2O_5^+$.

Таким образом, тетраядерные комплексы образуются в результате самоорганизации двух исходных биядерных комплексов Ru^{IV}–N–Ru^{IV}. Они осуществляют четырехэлектронное окисление воды до O_2 в координационной сфере тетраядерного кластера.

Изучение реакции окисления воды соединениями $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, катализированной кластерами рутения $Ru_4N_2O_5^+$

Каталитическое окисление воды до O_2 соединениями церия в координационной сфере тетрарутениевого кластера осуществляется также по четырехэлектронному механизму по реакции (2):

$$4Ce(IV) + 2H_2O = 4Ce(III) + O_2 + 4H^+. \quad (2)$$

В каталитическом процессе для регенерации восстановленного тетрамера $[Ru^{III}\text{–}N\text{–}Ru^{III}]_2$ в активное состояние $[Ru^{IV}\text{–}N\text{–}Ru^{IV}]_2$ необходимо израсходовать четыре одноэлектронных окислителя Ce(IV). Но это не означает, что происходит одновременное столкновение четырех молекул Ce(IV), идут последовательные бимолекулярные реакции ступенчатого окисления восстановленного комплекса $[Ru^{III}\text{–}N\text{–}Ru^{III}]_2$ до $[Ru^{IV}\text{–}N\text{–}Ru^{IV}]_2$ с его последующим распадом на $[Ru^{III}\text{–}N\text{–}Ru^{III}]_2$, O_2 и 4 H^+ по реакции (1).

Для оценки эффективности катализатора (числа оборотов катализатора – TON) были проведены кинетические исследования реакции образования кислорода при избытке $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в 3 М HCl при 65°C. На рис. 6 представлены кинетические кривые выделения кислорода при разных концентрациях окислителя. Концентрацию Ce(IV) варьировали от 4×10^{-3} до 4×10^{-2} М. Из рис. 6 видно (кривая *5*), что скорость образования O_2 высокая (TOF = 0.38 c^{-1}, число оборотов катализатора TON = 356).

В табл. 4 приведены активности катализатора при разных концентрациях окислителя.

В ходе исследований обнаружено, что противокатион оказывает существенное влияние на стабильность и эффективность катализатора. На рис. 7 представлены кинетические кривые образования O_2 в присутствии нитридных комплексов с противокатионами K^+ и Li^+. Сравнивая кинетические кривые, видно, что кривая с K^+ достаточно быстро запределивается, т.е. катализатор разрушается, идет образование оксосоединений рутения в более высокой степени окисления, в отличие от кривой с противокатионом Li^+. Сравнение активностей двух аналогичных комплексов с разными противокатионами показало, что число оборотов комплекса с катионом Li^+ (TON = 356) в 3 раза выше, чем с катионом K^+ (TON = 112), и на

Таблица 4. Влияние концентрации окислителя на активность катализатора

$[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6] \times 10^3$, M	TOF	TON
4	0.092	90
6	0.123	123
10	0.205	218
20	0.26	292
40	0.383	356

порядок выше, чем у ранее описанных биядерных рутениевых комплексов с органическими лигандами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование полученной литиевой соли биядерного нитридного комплекса рутения позволило нам установить механизм реакции окисления воды и показать существенные различия его каталитической активности и стабильности по сравнению с комплексом *cis*,*cis*-$[(bpy)_2Ru(OH_2)]_2O^{4+}$ и его многочисленными аналогами, содержащими органические лиганды и лабильные связи Ru–O–Ru. Обнаружен эффект противокатиона Li^+, хотя механизм его действия пока не ясен и является предметом дальнейших исследований.

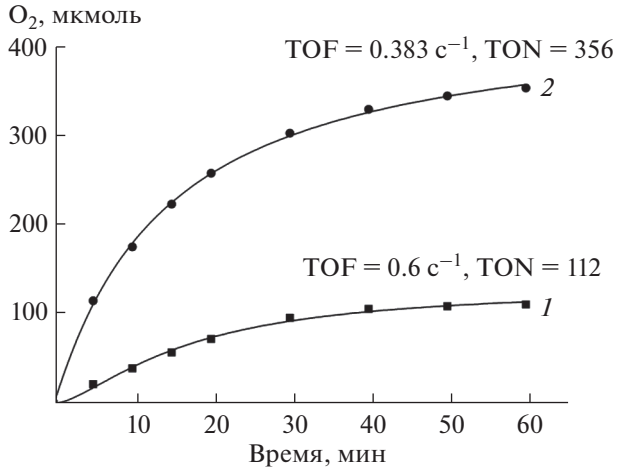


Рис. 7. Кинетика образования O_2 в присутствии комплексов с разными противокатионами: *1* – $K_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$, *2* – $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$. TOF – частота оборотов, т.е. максимальное количество образующегося O_2 на одном активном центре в единицу времени (1 с); TON – число оборотов, т.е. количество молей O_2, образовавшееся на одном моле катализатора за время реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ АААА-А19-119071190045-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джабиев Т.С., Шилов А.Е.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1146. [*Dzhabiev T.S., Shilov A.E.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 12. P. 1146.] https://doi.org/10.1070/RC2012v081n
2. *Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V., Âkermark B.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. https://doi.org/10.1021/cr400572
3. *Дьячков Е.П., Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 971. [*D'yachkov E.P., D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1152. https://doi.org/10.1134/S0036023619090080]
4. *Козлов Д.А., Козлова Т.О., Щербаков А.Б. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 1003. [*Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1088. https://doi.org/10.1134/S003602362007013X]
5. *Umena Y., Kawakami K., Shen Y.R., Kamiya M.* // Nature. 2011. V. 473. P. 55. https://doi.org/10.1038/nature09913
6. *Hurst J.K.* // Science. 2010. V. 328. P. 315. https://doi.org/10.1126/science.1187721
7. *Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029. https://doi.org/10.1021/ja00378a053
8. *Yagi M., Kaneko M.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. https://doi.org/10.1021/cr9801081
9. *Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798. https://doi.org/10.1021/ja0486824
10. *Suess-Fink G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888. https://doi.org/10.1002/anie.200801121
11. *Джабиев Т.С., Денисов Н.Н., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е.* // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 2. С. 263. [*Dzhabiev T.S., Denisov N.N., Moiseev D.N., Shilov A.E.* // Dokl. Biochem. Biophys. 2004. V. 396. № 1–6. P. 151. https://doi.org/10.1023/B:DOBI.0000033515.31091.f4]
12. *Sartorel A., Carraro M., Scorrano G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006. https://doi.org/10.1021/ja0778371
13. *Geletii Y.V., Botar B., Koegerler P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3896. https://doi.org/10.1002/anie.200705652
14. *Geletii Y.V., Huang Zh., Hou Yu. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. https://doi.org/10.1021/ja901373m
15. *Sala X., Romero I., Rodriguez M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 2842. https://doi.org/10.1002/anie.200802659

16. *Besson C., Huang Zh., Geletii Y.V. et al.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2784. https://doi.org/10.1039/B926064A

17. *Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ткаченко В.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 724. [*Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Tkachenko V.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 688. https://doi.org/10.1134/S003602361606005X]

18. *Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 230. [*Dzhabieva Z.M., Tkachenko V.Yu., Dzhabiev T.S.* // Russ. High Energy Chem. 2017. V. 51. № 3. P. 215. https://doi.org/10.1134/S0018143917030043]

19. *Ciehanovich M., Skapski A.C.* // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 1792. https://doi.org/10.1039/J19710001792

20. *Cleare By M., Griffith W.P.* // Chem. Commun. 1968. P. 1302. https://doi.org/10.1039/C19680001302

21. *Mukaida M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. P. 3805. https://doi.org/10.1246/bcsj.43.3805

22. *Seddon E., Sedeon K.* The Chemistry of Ruthenium. The Netherlands: Elsevier, Amsterdam, 1984. 1373 p.

23. *Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Avdeeva L.V. et al.* // Biomimetics. 2020. V. 5. № 1. P. 3. https://doi.org/10.3390/biomimetics5010003

24. *Cheng W.J.* // Microchem. J. 1959. V. 24. № 6. P. 989.

25. Agilent. Crys Alis PRO. Agilent Technologies UK Ltd. Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.

26. *Sheldrick G.M.* (8/06/2000) SHELXTL: Structure Determination Software Suite; v.6.14; Brucker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 358–363

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5

ДИКАРБОКСИЛАТЫ *ТРИС*(2-МЕТОКСИ-5-ХЛОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ $(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb[OC(O)R]}_2$, R = CH_2Br, $CH_2C_6H_4F$-3, $C_6H_3F_2$-2,3. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2021 г.
В. В. Шарутин[a], *, О. К. Шарутина[a]

[a] *Южно-Уральский университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия*

**e-mail: sharutinvv@susu.ru*

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.
После доработки 13.08.2020 г.
Принята к публикации 27.08.2020 г.

В кристалле сольвата *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с бензолом $(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$ (I) · · $1/2C_6H_6$, полученного из $SbCl_3$ и 2-метокси-5-хлорфениллития в эфире и перекристаллизованного из бензола, атомы сурьмы имеют тригональное окружение лигандов с учетом координации атомов кислорода MeO-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния Sb···OMe 3.053(1), 3.054(1) и 3.011(1) Å, КЧ = 3 + 3). Действие гидропероксида третичного бутила на смесь *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы и бромуксусной, 3-фторфенилуксусной, 2,3-дифторбензойной кислот в эфире приводит к синтезу тригонально-бипирамидальных дикарбоксилатов триарилсурьмы $(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb[OC(O)R]}_2$, где R = CH_2Br (II), $CH_2C_6H_4F$-3 (III), $C_6H_3F_2$-2,3 (IV), с карбоксильными лигандами в апикальных позициях. В кристаллах II–IV имеет место дополнительная координация атома металла с атомами кислорода O=C- и MeO-групп.

Ключевые слова: дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21030156

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени наиболее изученными арильными соединениями сурьмы были фенильные и в меньшей степени *п*-толильные производные [1]. Наличие вакантных *d*-орбиталей у атомов сурьмы позволяет образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, содержащими пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами, что приводит к увеличению координационного числа металла и часто влияет на реакционную способность соединений. Так, известны немногочисленные арильные производные сурьмы, имеющие в фенильных заместителях такие потенциальные координирующие центры, как атомы азота [2–8] или кислорода [9–17].

Известно, что дикарбоксилаты триарилсурьмы способны оказывать противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие, а также обладают электрохимическими и фотолюминесцентными свойствами [18–28]. Изучались фотокаталитические свойства этих соединений [29]. Установлено, что фторсодержащие заместители влияют на такие свойства, как способность к абсорбции и липофильность, а значит, на химическую и биологическую активность соединений [30, 31]. Фторсодержащие соединения в настоящее время используются в медицине [32, 33]. В работе [20] авторы отмечают, что антилейшманиозная активность сурьмаорганических производных повышается, если в молекулярных структурах присутствует большое количество взаимодействий, в частности, за счет атомов галогенов.

В настоящей работе впервые получена *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьма (**I**), изучены ее реакции с карбоновыми кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида и установлены особенности строения полученных соединений $(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb[OC(O)R]}_2$, где R = CH_2Br (**II**), $CH_2C_6H_4F$-3 (**III**), $C_6H_3F_2$-2,3 (**IV**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 K. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур

проводили по известным программам [34–36]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Соединение I (CCDC 1977662): кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, a = 8.899(3), b = 21.324(12), c = 13.703(5) Å, β = 107.413(13)°, V = 2481.1(19) Å^3, Z = 4, $\rho_{выч}$ = 1.567 г/см^3; μ = 1.458 мм$^{-1}$, F(000) = = 1164.0. Измерено 6270 независимых отражений (R_{int} = 0.0353), 294 параметра уточнения: R_1 = = 0.0251, wR_2 = 0.0564.

Соединение II (CCDC 1985087): кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 9.604(13), b = 12.034(12), c = = 15.042(14) Å, α = 108.66(4)°, β = 95.24(5)°, γ = = 111.48(5)°, V = 1489(3) Å^3, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 1.834 г/см^3; μ = 3.919 мм$^{-1}$, F(000) = 800.0. Измерено 7530 независимых отражений (R_{int} = 0.0400), 357 параметров уточнения: R_1 = 0.0301, wR_2 = 0.0726.

Соединение III (CCDC 1981658): кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 10.668(9), b = 12.434(8), c = = 14.239(8) Å, α = 106.48(2)°, β = 98.17(3)°, γ = = 95.42(3)°, V = 1775(2) Å^3, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 1.596 г/см^3; μ = 1.063 мм$^{-1}$, F(000) = 856.0. Измерено 8980 независимых отражений (R_{int} = 0.0514), 461 параметр уточнения: R_1 = 0.0334, wR_2 = 0.0718.

Соединение IV (CCDC 1986142): кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 9.456(3), b = 11.929(7), c = 18.220(7) Å, α = 108.109(18)°, β = 90.379(16)°, γ = 94.94(3)°, V = 1945.0(16) Å^3, Z = 2, $\rho_{выч}$ = = 1.536 г/см^3; μ = 0.981 мм$^{-1}$, F(000) = 898.0. Измерено 10023 независимых отражения (R_{int} = = 0.0249), 477 параметров уточнения: R_1 = 0.0288, wR_2 = 0.0741.

Сольват *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы с бензолом (I · 1/2C_6H_6) синтезировали по методике, описанной в [12]. Получили бесцветные кристаллы I · 1/2C_6H_6 (85%) с $t_{пл}$ = 178°C. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3088, 3045, 2997, 2960, 2937, 2837, 2517, 2036, 1863, 1570, 1463, 1431, 1377, 1286, 1261, 1234, 1178, 1141, 1101, 1045, 1020, 887, 812, 802, 732, 715, 692, 673, 638, 545, 528, 441.

	C	H
Найдено, %:	49.10;	3.63.
Для $C_{24}H_{21}Cl_3O_3Sb$		
вычислено, %:	49.19;	3.59.

Соединения II–IV синтезировали способом, описанным в [13].

Соединение II. Бесцветные кристаллы с $t_{пл}$ = = 128°C. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3102, 2991, 2839, 1726, 1665, 1580, 1477, 1437, 1383, 1315, 1283, 1256, 1186, 1146, 1111, 1047, 1015, 930, 891, 829, 812, 685, 642, 565, 484, 451.

	C	H
Найдено, %:	36.48;	2.73.
Для $C_{25}H_{22}Br_2Cl_3O_7Sb$		
вычислено, %:	36.50;	2.68.

Соединение III. Бесцветные кристаллы с $t_{пл}$ = = 169°C. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3007, 2943, 2843, 1713, 1657, 1614, 1599, 1477, 1449, 1439, 1383, 1294, 1252, 1180, 1142, 1109, 1049, 1015, 962, 922, 908, 889, 827, 781, 729, 685, 644, 530, 484, 451.

	C	H
Найдено, %:	49.98;	3.60.
Для $C_{37}H_{30}Cl_3F_2O_7Sb$		
вычислено, %:	52.05;	3.52.

Сольват IV с бензолом. Бесцветные кристаллы с $t_{пл}$ = 147°C. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3088, 2980, 2843, 1645, 1589, 1479, 1439, 1383, 1342, 1323, 1271, 1254, 1182, 1151, 1049, 1015, 955, 836, 818, 765, 756, 681, 642, 519, 486, 447.

	C	H
Найдено, %:	50.62;	3.13.
Для $C_{38}H_{27}Cl_3F_4O_7Sb$		
вычислено, %:	50.67;	3.00.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Трис(2-метокси-5-хлорфенил)сурьму (I) синтезировали из 5-хлор-2-метоксифениллития и $SbCl_3$ по реакции:

$$3(5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)\text{Li} + \text{SbCl}_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb(I)} + 3\text{LiCl}.$$

Исходное соединение лития получали по методике [12]. Соединение I выделяли после перекристаллизации из бензола в форме сольвата I · 1/2C_6H_6.

Установлено, что дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы можно синтезировать с высоким выходом из триарилсурьмы, окислителя и соответствующих карбоновых кислот:

$$\text{I} + 2\text{HOC(O)R} + t\text{-BuOOH} \rightarrow$$
$$\rightarrow (5\text{-Cl-2-MeO-C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb[OC(O)R]}_2 +$$
$$+\ \text{t-BuOH} + \text{H}_2\text{O},$$
$$\text{R} = \text{CH}_2\text{Br (II)}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3 (III)}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3 (IV)}$$

Соединение IV выделяли в виде сольвата IV · 1/2C_6H_6.

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются интенсивные полосы при ~450 (Sb–C), ~1250

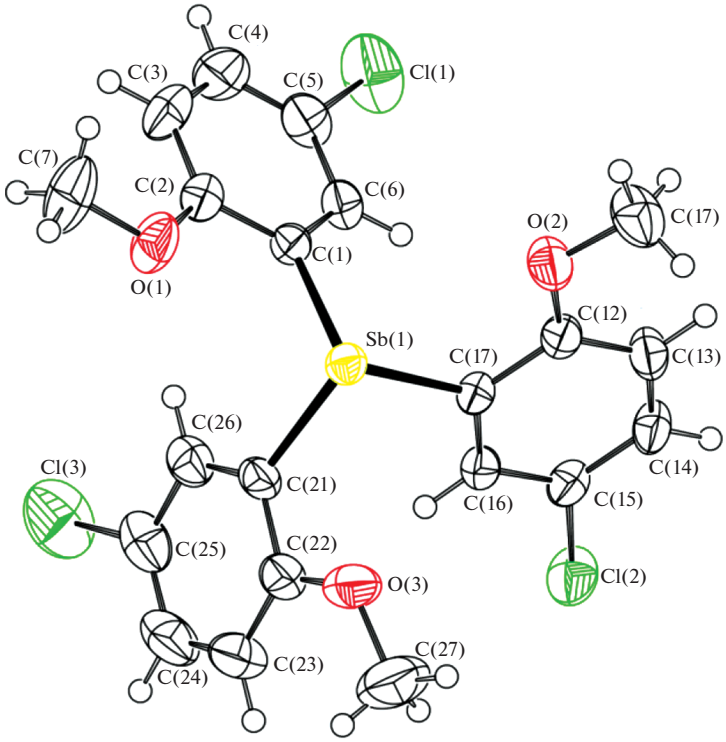


Рис. 1. Общий вид молекулы I. Для неводородных атомов приведена нумерация и показаны эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности.

(O–C), ~1670 (O=C), ~1470 (Ar), ~2835 (H–C_{Alk}), ~3050 $см^{-1}$ (H–C_{Ar}).

По данным РСА, молекула соединения I имеет конфигурацию тригональной пирамиды (рис. 1).

Длины связей Sb–C равны 2.167(2), 2.174(2) и 2.166(2) Å. Атомы кислорода MeO-групп координированы на атом сурьмы. Углы CSbC и внутримолекулярные расстояния Sb···O составляют 92.30(7)°, 94.70(8)°, 94.63(8)° и 3.053(1), 3.054(1), 3.011(1) Å соответственно, что сравнимо с аналогичными углами и расстояниями в *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьме (92.19(6)°, 94.23(6)°, 94.52(6)° и 2.985(1), 3.051(1), 3.052(1) Å) [12]). Наличие внутримолекулярных контактов в I обусловливает уменьшение валентных углов CSbC по сравнению с производными Ph_3Sb (95.15–98.02° [37]) и *p*-Tol_3Sb (97.3° [38]), в которых такие контакты отсутствуют.

В соединениях II–IV атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 2–4). В кристалле II атом брома в одном из бромацетатных лигандов статистически разупорядочен между двумя положениями в соотношении 0.55 : 0.45. В кристалле IV · $0.5C_6H_6$ один из 2,3-дифторбензоатных фрагментов имеет ориентационную разупорядоченность.

Суммы валентных углов в экваториальной плоскости составляют 359.96° (II), 359.86° (III), 359.38° (IV). Углы OSbC несколько отклоняются от теоретического значения: 87.44(13)°–97.59(13)° (II), 83.12(9)°–96.14(9)° (III), 82.86(17)°–100.09(7)° (IV). Аксиальные углы OSbO (176.53(7)° в II, 172.97(7)° в III, 177.01(5)° в IV) отличаются от идеального значения 180°. Длины связей Sb–C имеют близкие значения: 2.101(3)–2.116(3) Å в II, 2.100(3)–2.120(2) Å в III, 2.100(2)–2.118(2) Å в IV. Расстояния Sb–O (2.109(3), 2.113(3) Å в II, 2.091(2), 2.091(2) Å в III, 2.1012(19), 2.1346(18) Å в IV) соизмеримы с ковалентными длинами связей Sb–O (2.05 Å [39]). В II–IV бидентатные карбоксилатные лиганды несимметричны, внутримолекулярные расстояния Sb···O(=C) равны 3.000(3), 3.181(3) Å в II, 3.171(3), 3.064(3) Å в III и 2.997(2), 3.124(2) Å в IV, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O (3.58 Å [40]). Атомы кислорода метоксигрупп в II–IV координированы на атом сурьмы (3.155(1), 3.122(1), 3.110(1) Å для II, 3.182(1), 3.172(1), 3.170(1) Å для III и 3.203(1), 3.119(1), 3.060(1) Å для IV) в меньшей степени, чем в I.

Известно, что карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы, как правило, расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты Sb···O(=C) формируются внутри

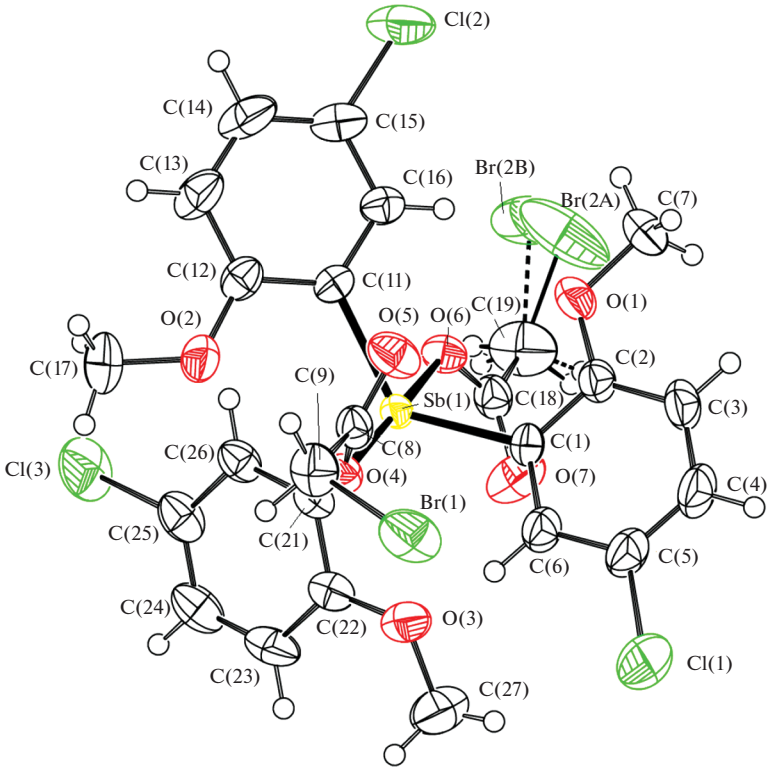


Рис. 2. Общий вид молекулы II. Для неводородных атомов приведена нумерация и показаны эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности. Для разупорядоченного атома брома показаны два положения: Br(2A) и Br(2B).

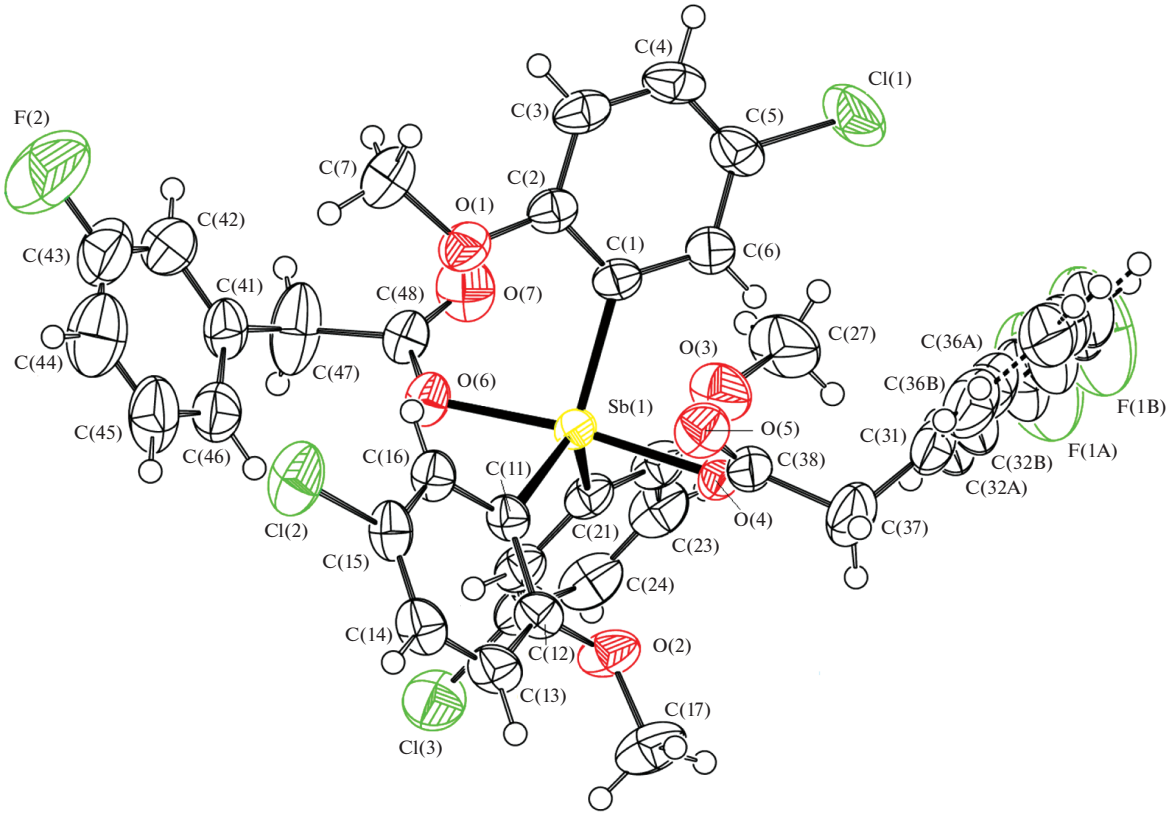


Рис. 3. Общий вид молекулы III. Для неводородных атомов приведена нумерация и показаны эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности. Для разупорядоченного ароматического кольца C(31)–C(36) показаны два положения.

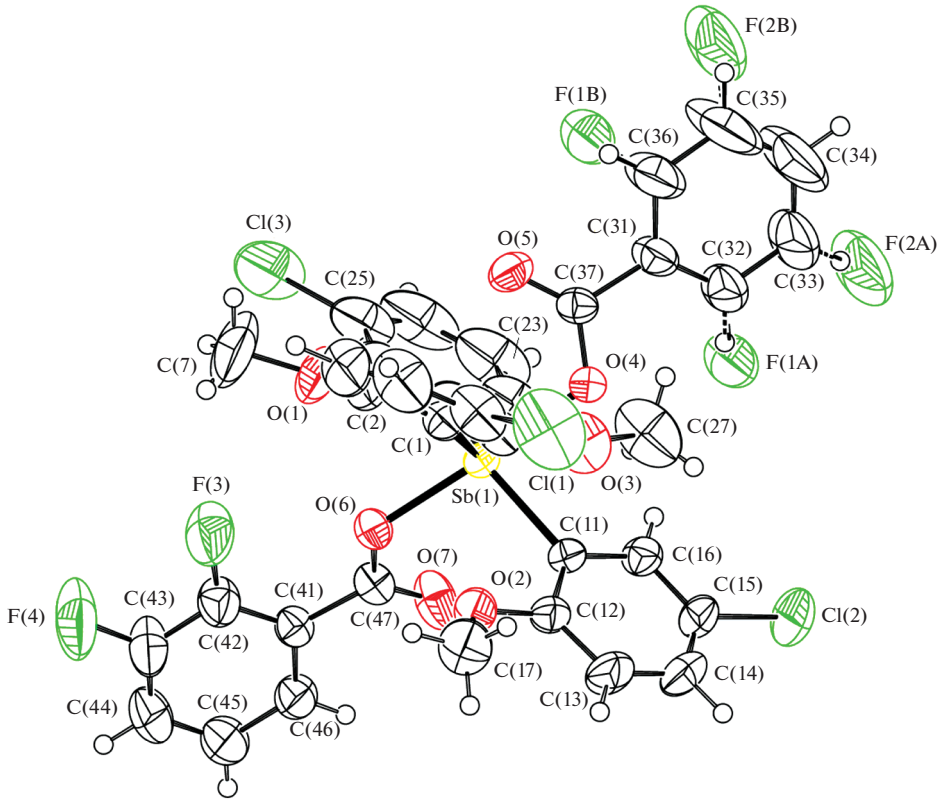


Рис. 4. Общий вид молекулы IV. Для неводородных атомов приведена нумерация и показаны эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности. Один из дифторбензоатных фрагментов имеет ориентационную разупорядоченность.

одного экваториального угла, значение которого может возрастать до 161.47(6)° [41]. Однако в соединениях II, III и IV карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов, которые изменяются в интервалах 110.50(12)°–124.81(12)° в II, 115.57(10)°–123.08(10)° в III и 107.43(8)°–126.27(10)° в IV, как и в молекулах дикарбоксилатов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [42], расстояния Sb···O_{Me} (3.110(3)–3.155(3) Å в II, 3.170(3)–3.182(3) Å в III и 3.060(2)–3.203(2) Å в IV) несколько больше, чем в I.

Итак, наличие в II–IV карбоксилатных лигандов, имеющих в своем составе карбонильные атомы кислорода, обусловливает дополнительные невалентные внутримолекулярные взаимодействия Sb···O(=C), ослабленные из-за присутствия электроноакцепторных заместителей в радикале R карбоксилатных лигандов, и взаимодействия Sb···OMe, приводящие к увеличение КЧ атома сурьмы до 6 в I и 10 в II–IV.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2019. deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk
2. *Onishi K., Douke M., Nakamura T. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2012. V. 117. P. 77. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.009
3. *Copolovici D., Isaia F., Breunig H.J. et al.* // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 26569. https://doi.org/10.1039/C4RA03482A
4. *Copolovici D., Bojan V.R., Rat C.I. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 6410. https://doi.org/10.1039/C003318A
5. *Okajima S., Yasuike S., Kakusawa N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2002. V. 656. P. 234. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01622-4
6. *Yamamichi H., Matsukawa S., Kojima S. et al.* // Heteroat. Chem. 2011. V. 22. P. 553. https://doi.org/10.1002/hc.20721
7. *Reznicek T., Dostal L., Ruzicka A. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2012. V. 26. P. 237. https://doi.org/10.1002/aoc.2845
8. *Obata T., Matsumura M., Kawahata M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.008
9. *Matano Y., Nomura H., Hisanaga T. et al.* // Organometallics. 2004. V. 23. P. 5471. https://doi.org/10.1021/om0494115

10. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1491. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1631. https://doi.org/10.7868/S0044457X15120211] https://doi.org/10.1134/S0036023615120219
11. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al.* // Russ. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 10. C. 781. [*Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др.* // Коорд. химия. 2011. № 10. С. 782.] https://doi.org/10.1134/S1070328411090089
12. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 10. P. 2102. [*Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 10. С. 1649.] https://doi.org/10.1134/S1070363211100100
13. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1561. [*Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1640.] https://doi.org/10.1134/S0036023611100196
14. *Matano Y., Nomura H., Suzuki H.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 1340. https://doi.org/10.1021/ic991120e
15. *Matano Y., Nomura H., Suzuki H.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 1940. https://doi.org/10.1021/ic0110575
16. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. № 10. P. 1665. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др.* // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. № 10. С. 1646.] https://doi.org/10.1134/S1070363212100064
17. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 4. P. 326. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 481. https://doi.org/10.7868/S0044457X14040217] https://doi.org/10.1134/S0036023614040202
18. *Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002
19. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 6. P. 465. https://doi.org/10.1002/aoc.3456
20. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. № 5. P. e3606. https://doi.org/10.1002/aoc.3606
21. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2013. V. 42. № 48. P. 16733. https://doi.org/10.1039/c3dt51382c
22. *Ma Y.Q., Yu L., Li J.S.* // Heteroat. Chem. 2002. V. 13. № 4. P. 299. https://doi.org/10.1002/hc.10033
23. *Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al.* // Molecules. 2014. V. 19. № 5. P. 6009. https://doi.org/10.3390/molecules19056009
24. *Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 9. P. 662. https://doi.org/10.1002/aoc.491
25. *Li J.S., Liu R.C., Chi X.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 7. P. 2176. https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.012
26. *Ma Y., Li J., Xuan Z. et al.* // J. Organomet. Chem. 2001. V. 620. № 1–2. P. 235. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00799-3
27. *Li J.S., Ma Y.Q., Cui J.R. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15. № 7. P. 639. https://doi.org/10.1002/aoc.200
28. *Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039
29. *Lowe K., Powell R.* // J. Fluor. Chem. 2001. V. 109. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00371-2
30. *Smart B.E.* // J. Fluor. Chem. 2001. V. 109. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00375-X
31. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Слепухин П.А.* // Журнал неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 907. https://doi.org/10.31857/S0044457X20070193 [*V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.N. Efremov, and P.A. Slepukhin*, Russ. J. Inorg. Chem., 65 (7), 992 (2020). https://doi.org/10.1134/S0036023620070190]
32. *Park B.K., Kitteringham N.R.* // Drug Metab. Rev. 1994. V. 26. № 3. P. 605. https://doi.org/10.3109/03602539408998319
33. *Maienfisch P., Hall R.G.* // Chimia Int. J. Chem. 2004. V. 58. № 3. P. 93. https://doi.org/10.2533/000942904777678091
34. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
35. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
36. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
37. *Adams E.A., Kolis J.W., Pennington W.T.* // Acta Crystallogr. 1990. V. C46. P. 917. https://doi.org/10.1071/C96042
38. *Sobolev A.N., Romm I.P., Belskii V.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 1979. V. 179. P. 153. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)95217-3
39. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. https://doi.org/10.1039/B801115J
40. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. https://doi.org/10.1021/jp8111556
41. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 10. P. 2131. [*Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. № 10. С. 1636.] https://doi.org/10.1134/S1070363209100107
42. *Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 22. [*Артемьева Е.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 25. https://doi.org/10.31857/S0044457X20010031] https://doi.org/10.1134/S0036023620010039

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 364–370

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.149

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ВДОЛЬ ОСИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. П. Н. Дьячков[a], *, Е. П. Дьячков[a]

[a] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.09.2020 г.
После доработки 08.10.2020 г.
Принята к публикации 12.10.2020 г.

Рассчитаны фазовые и групповые скорости распространения электрического и магнитного поля вдоль оси металлических углеродных нанотрубок. Рассмотрение проведено в рамках модели, согласно которой электронное распределение в нанотрубках описывается цилиндрическим слоем почти свободного электронного газа с учетом эффектов его возмущения внешним электрическим полем и межэлектронным взаимодействием. Для поперечного магнитного поля (ТМ-типа) и поперечного электрического поля (ТЕ-типа) определены зависимости частоты поля и фазовых и групповых скоростей от волнового числа k_z. Установлено, что частоты всех ТЕ-мод с увеличением k_z монотонно растут, групповые скорости положительны и направления распространения фазовой и групповой волн совпадают. Для мод ТМ-типа при низких значениях k_z групповая скорость отрицательна и направления распространения фазовой волны и групповой волны противоположны, что может иметь практическое значение для создания на их основе средств управления передачей сигналов и энергии между элементами наноэлектроники.

Ключевые слова: моделирование, углеродные нанотрубки, электромагнитные поля, распространение

DOI: 10.31857/S0044457X21030077

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (**УНТ**) образованы неметаллическими атомами, тем не менее некоторые УНТ обладают металлическим электронным типом зонной структуры и высокой электропроводностью вплоть до сверхпроводимости и баллистического электронного и спинового транспорта при низких температурах [1–4]. Геометрию одностенных УНТ можно представить как результат сворачивания в виде цилиндра ленты, вырезанной из графитового слоя (графена), причем ориентация углеродных шестиугольников в УНТ определяется целыми индексами n_1 и n_2 [1, 2]. Все УНТ (n, n) с одинаковыми значениями $n_1 = n_2 = n$ металлические. Благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и термической стабильности они могут использоваться в качестве проводов для переноса заряда и электромагнитного излучения между элементами наноэлектроники [1, 2]. В последнем случае металлические УНТ служат в качестве нановолноводов, в которых перенос фотонов вдоль нанопровода осуществляется с участием поверхностных плазмонов, т.е. возбужденных электронных состояний, связанных с электромагнитным излучением [5–11]. Ведущая роль поверхности нанотрубки обусловлена тем, что лазерное излучение не может быть сконцентрировано в областях менее сотен нанометров, т.е. ниже дифракционного предела света.

Цель настоящей работы – рассчитать частотные зависимости фазовых и групповых скоростей распространения электрического и магнитного поля вдоль оси УНТ (n, n) с n = 5, 10, 15 и 20. Будем считать, что УНТ не содержат дефектов строения и являются идеальными проводящими системами, в которых отсутствуют потери энергии. При этом задача сводится к определению структуры и условий существования электромагнитных полей, которые будем считать монохроматическими. Задача определения поля, т.е. векторов **E** и **H**, тогда сводится к интегрированию волновых уравнений с учетом граничных условий на поверхности трубки. Рассмотрение будет проведено в рамках развитой ранее так называемой линеаризованной гидродинамической модели, согласно которой электронное распределение в УНТ описывается цилиндрическим слоем почти свободного электронного газа [12–19]. Эта модель первоначально была предложена для изучения диэлектрических свойств и коллективных возбуждений σ- и π-электронов в УНТ, для расчетов эффектов торможения заряженных частиц,

движущихся перпендикулярно и параллельно оси УНТ, и для интерпретации спектров энергетических потерь электронов в УНТ [5, 12, 20, 21].

МЕТОД РАСЧЕТА

Следуя [13–16], будем рассматривать УНТ как бесконечно тонкую и длинную цилиндрическую оболочку радиуса a и полагать, что валентные электроны равномерно распределены по поверхности УНТ с такой же плотностью $n_0 = 1.52 \times 10^{20}$ м$^{-2}$, что и в графене. Используем цилиндрические координаты $\mathbf{r} = (r, \varphi, z)$ и рассмотрим гармоническую электромагнитную волну с частотой ω, распространяющуюся вдоль оси нанотрубки z:

$$\mathbf{E}(r,\varphi,z,t) = \mathbf{E}(r,\varphi)e^{i(\omega t - k_z z)}, \quad (1)$$

$$\mathbf{B}(r,\varphi,z,t) = \mathbf{B}(r,\varphi)e^{i(\omega t - k_z z)}, \quad (2)$$

где k_z характеризует периодичность поля вдоль оси системы и называется волновым числом или постоянной распространения направляемой волны.

Электромагнитная волна будет возмущать однородное распределение электронов, которое можно рассматривать как заряженную жидкость с полем скоростей $\mathbf{u}(\mathbf{r}_S, t)$ и возмущенной плотностью $n_1(\mathbf{r}_S, t)$, где $\mathbf{r}_S = (\varphi, z)$ – координаты точки на цилиндрической поверхности УНТ. Смещения электронов должны подчиняться уравнению непрерывности [13–16]:

$$\frac{\partial n_1(\mathbf{r}_S,t)}{\partial t} + n_0\nabla_{\parallel}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r}_S,t) = 0 \quad (3)$$

и условию сохранения импульса:

$$\frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}_S,t)}{\partial t} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{r}_S,t) - \frac{\alpha}{n_0}\nabla_{\parallel}n_1(\mathbf{r}_S,t) + \frac{\beta}{n_0}\nabla_{\parallel}\left(\nabla_{\parallel}^2 n_1(\mathbf{r}_S,t)\right), \quad (4)$$

где $\mathbf{E}_{\parallel} = E_z\hat{e}_z + E_\phi\hat{e}_\phi$ – тангенциальная составляющая электромагнитного поля, e – заряд, а m_e – масса электрона. Оператор

$$\nabla_{\parallel} = \hat{e}_z\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{a}\hat{e}_\phi\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (5)$$

отвечает дифференцированию по касательной к поверхности нанотрубки. Выражение $e\mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{r}_S,t)$ в правой части уравнения (4) – это сила, действующая на электрон на поверхности нанотрубки; второе и третье слагаемые моделируют силы межэлектронного взаимодействия в электронном газе. Здесь $\alpha = v_F^2/2 \approx 6.4 \times 10^{12}$ м^2/с^2 выражается через скорость Ферми двумерного электронного газа v_F в графене, а $\beta = (a_B v_B)^2/4 \approx 3.3 \times 10^{-9}$ м^4/с^2 – через боровские радиус a_B и скорость v_B.

Векторы электрического $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и магнитного $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ поля могут быть найдены из волновых уравнений и вместе с индуцированной электронной плотностью $n_1(\mathbf{r}_S, t)$ представлены в виде разложения в ряды Фурье. Соответствующие выражения приведены в работах [13–16]. Таким образом, с учетом граничных условий для электрического и магнитного поля, согласно которым в присутствии индуцированной электронной плотности на поверхности нанотрубки радиальная составляющая электрического поля претерпевает разрыв при $r = a$, магнитное поле непрерывно и отсутствуют градиенты поля на поверхности идеального проводника, можно определить дисперсионные соотношения между частотой ω и k_z в высокочастотном режиме, когда $k_z \gg \omega/c$ [13–16]:

$$\omega_m^{TE} = \left(\alpha\left(k_z^2 + \frac{m^2}{a^2}\right) + \beta\left(k_z^2 + \frac{m^2}{a^2}\right)^2 - \Omega_p^2 k_z^2 a^2 I_m'(k_z a)K_m'(k_z a)\right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\omega_m^{TM} = \left(\alpha\left(k_z^2 + \frac{m^2}{a^2}\right) + \beta\left(k_z^2 + \frac{m^2}{a^2}\right)^2 + \Omega_p^2\left(\frac{m^2}{a^2k_z^2} + 1\right)I_m(k_z a)K_m(k_z a)\right)^{1/2}, \quad (7)$$

где $m = 0, 1,...$ нумерует собственные состояния в порядке возрастания энергии, $I_m(x)$, $K_m(x)$, $I_m'(x)$ и $K_m'(x)$ – модифицированные функции Бесселя и их производные, а

$$\Omega_p = \left(\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 m_e a}\right)^{1/2}. \quad (8)$$

Электромагнитное поле в нанотрубке, как и в любой системе с цилиндрической симметрией, можно представить как сумму полей двух типов: поперечного магнитного поля (ТМ-типа) и поперечного электрического поля (ТЕ-типа). В первом случае поле не имеет магнитных составляющих вдоль оси z трубки ($H_z = 0$ и $E_z \neq 0$), а во втором – $H_z \neq 0$ и $E_z = 0$, т.е. отсутствует компонента z электрического поля. Наконец, зная дисперсионные соотношения (6) и (7) между частотой и волновым числом k_z, определяющим периодичность полей ТЕ- и ТМ-типа вдоль оси нанотрубки, можно определить фазовые скорости:

$$v_{ph,m} = \omega_m/k_z, \quad (9)$$

т.е. скорости перемещения точки постоянной фазы вдоль оси системы, и групповые скорости:

$$v_{gr,m} = d\omega_m/dk_z, \quad (10)$$

т.е. скорости распространения энергии и электромагнитных сигналов вдоль нанотрубки.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для УНТ разного диаметра на рис. 1 приведены рассчитанные зависимости частот ω_m ($m = 0$, 1 и 2) от волнового числа k_z для основного ($m = 0$) и двух возбужденных состояний. В случае ТЕ-мод минимальные значения ω_m соответствуют точке $k_z = 0$, и увеличение k_z сопровождается монотонным возрастанием ω_m. Для $m = 0$ дисперсионные кривые $\omega_m(k_z)$ проходят через начало координат. Увеличение m сопровождается смещением дисперсионной кривой в высокочастотную область, а переход к трубкам большего диаметра – к низкочастотному сдвигу кривых. Вид дисперсионных кривых $\omega_m(k_z)$ предопределяет зависимости фазовых (v_{ph}) и групповых (v_{gr}) скоростей ТЕ-мод от k_z (рис. 2 и 3). Для дисперсионной кривой, отвечающей основному состоянию $m = 0$, вблизи начала координат частота ω_0 приближенно пропорциональна k_z, поэтому фазовая скорость $v_{ph,0} = \omega_0/k_z \approx 1 \times 10^7$ м/с почти не меняется с увеличением волнового числа. Совершенно иная картина наблюдается для дисперсионных кривых с $m \neq 0$ и ненулевыми частотами при нулевой величине k_z. Здесь фазовая скорость быстро падает от бесконечных значений при $k_z = 0$ до v_{ph} порядка 1×10^7 м/с при $k_z \approx 3$ нм$^{-1}$, причем при $k_z > 3$ нм$^{-1}$ v_{ph} почти не зависит от m, k_z и диаметра УНТ. Зависимости групповой скорости $v_{gr,m} = d\omega_m/dk_z$ от волнового числа приведены на рис. 3. Они отражают скорость изменения частоты с ростом k_z. Поскольку частоты всех ТЕ-мод с увеличением k_z монотонно растут, все групповые скорости положительны, т.е. направления распространения фазовой и групповой скоростей совпадают. Рост k_z сопровождается уменьшением $v_{gr,0}$ от 0.9×10^7 до 0.3×10^7 м/с и ростом $v_{gr,1}$ и $v_{gr,2}$ от 0.1×10^7 до 0.3×10^7 м/с. Для основной моды $m = 0$ вблизи начала координат частота ω_0 пропорциональна k_z, поэтому групповая и фазовая скорости здесь совпадают. Для остальных значений m групповые скорости меньше фазовых, и особенно сильно это различие проявляется вблизи $k_z = 0$.

Обратимся теперь к дисперсионным кривым ТМ-мод (рис. 1). В этом случае независимо от m при $k_z = 0$ все частоты ω_m стремятся к бесконечности, быстро спадают с ростом k_z, достигая минимальных значений (1–3) $\times 10^{16}$ с$^{-1}$ при $k_z \sim$ ~ 3–5 нм$^{-1}$, и затем медленно приближенно линейно возрастают при дальнейшем увеличении волнового числа. Соответственно, фазовые скорости в диапазоне $0 < k_z < 3$–5 нм$^{-1}$ резко падают от бесконечности до ~1×10^7 м/с и далее почти не меняются (рис. 2). Первоначальное уменьшение и последующий рост частот ω_m в зависимости от k_z приводят к изменению знака групповой скорости $v_{gr,m} = d\omega_m/dk_z$ (рис. 3). При низких значениях k_z групповая скорость отрицательна, а значит, направления распространения фазовой волны и групповой волны противоположны. Переход к большим значениям k_z приводит к смене знака v_{gr} на положительный, при этом фазовые и групповые волны распространяются в одном направлении. Изменение знака v_{gr} позволяет использовать нанотрубку для передачи энергии и информации между элементами молекулярной электроники в противоположных направлениях путем варьирования волнового числа или частоты ТМ-мод.

Заметим, что в последнее время проводится интенсивный поиск материалов, в которых свойственные им возбуждения обладают отрицательной групповой скоростью, и выполняются экспериментальные исследования распространения импульсов света с отрицательными групповыми скоростями в различных оптических средах. Это явление, помимо фундаментального, может иметь практическое значение для создания на его основе средств управления сигналами [22–29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены фазовые и групповые скорости распространения электрического и магнитного поля вдоль оси четырех УНТ типа “кресло”. Установлено, что направления распространения фазовой и групповой волн совпадают в случае ТЕ-мод. Для мод ТМ-типа при низких значениях k_z групповая скорость отрицательна и направления распространения фазовой волны и групповой волны противоположны, причем переход к большим величинам k_z сопровождается изменением направления распространения групповых волн.

Наконец, отметим, что данная модель, в которой не учитываются тонкие детали атомной и зонной структуры металлических нанотрубок, а сами они характеризуются только диаметром a и поверхностной электронной плотностью n_0, вполне применима для моделирования аналогичных электромагнитных свойств других углеродных и даже неуглеродных, например золотых, нанотрубок. Достаточно определить n_0 и задать значения a.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

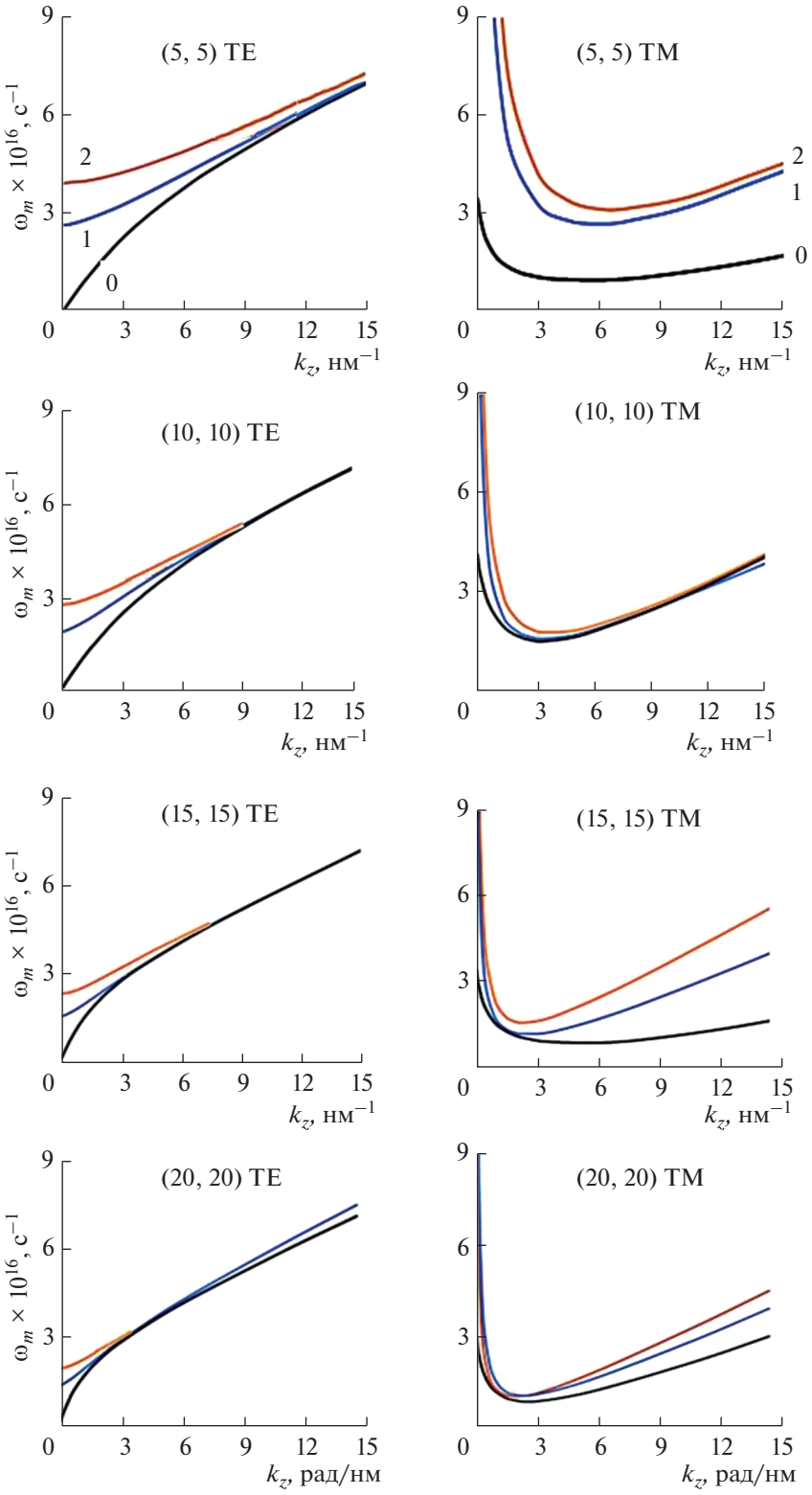


Рис. 1. Зависимости частот электромагнитного поля ω_m от m, волнового числа k_z, геометрии УНТ и типа волны.

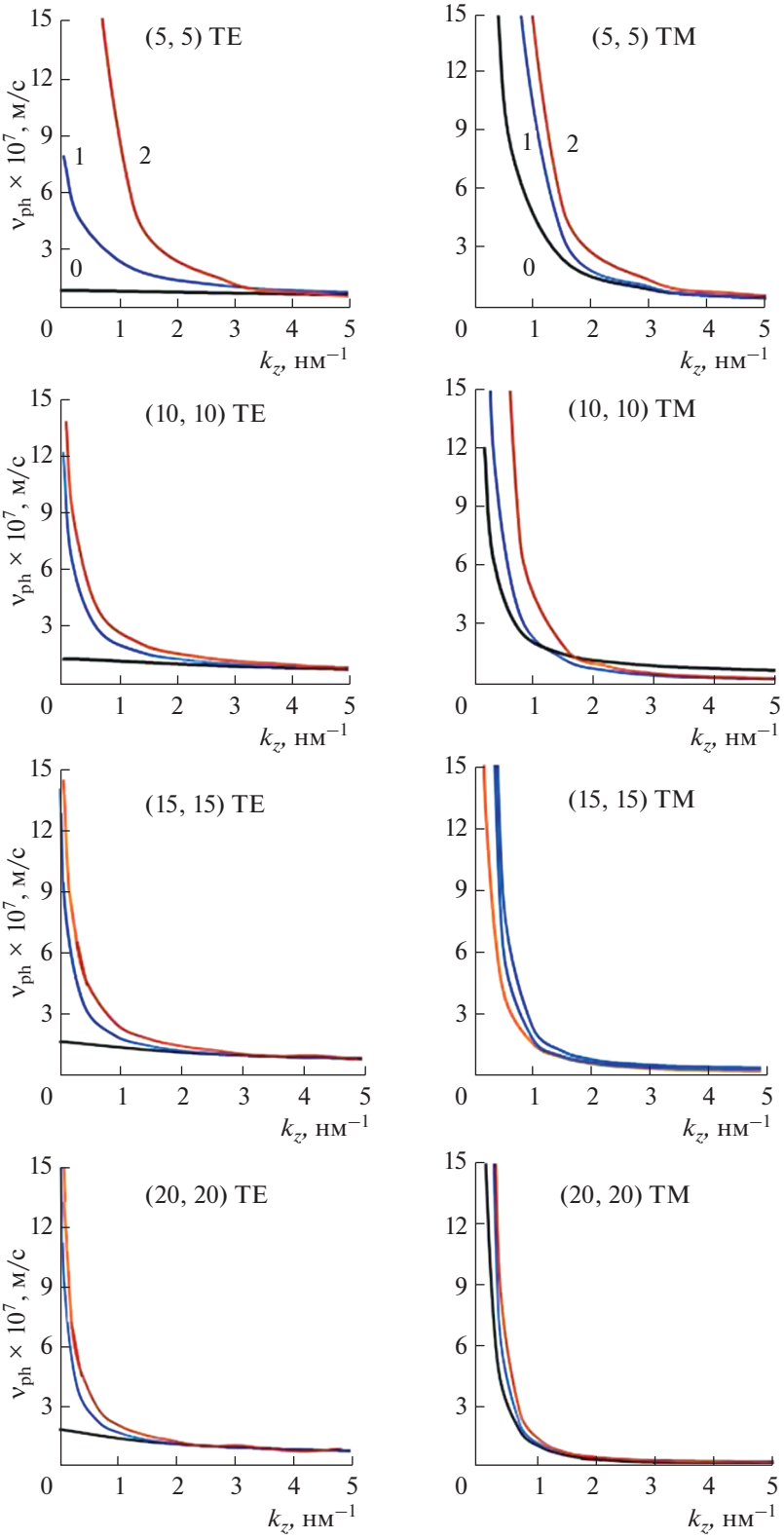


Рис. 2. Зависимости фазовых v_{ph} скоростей от m, волнового числа k_z, геометрии УНТ и типа волны.

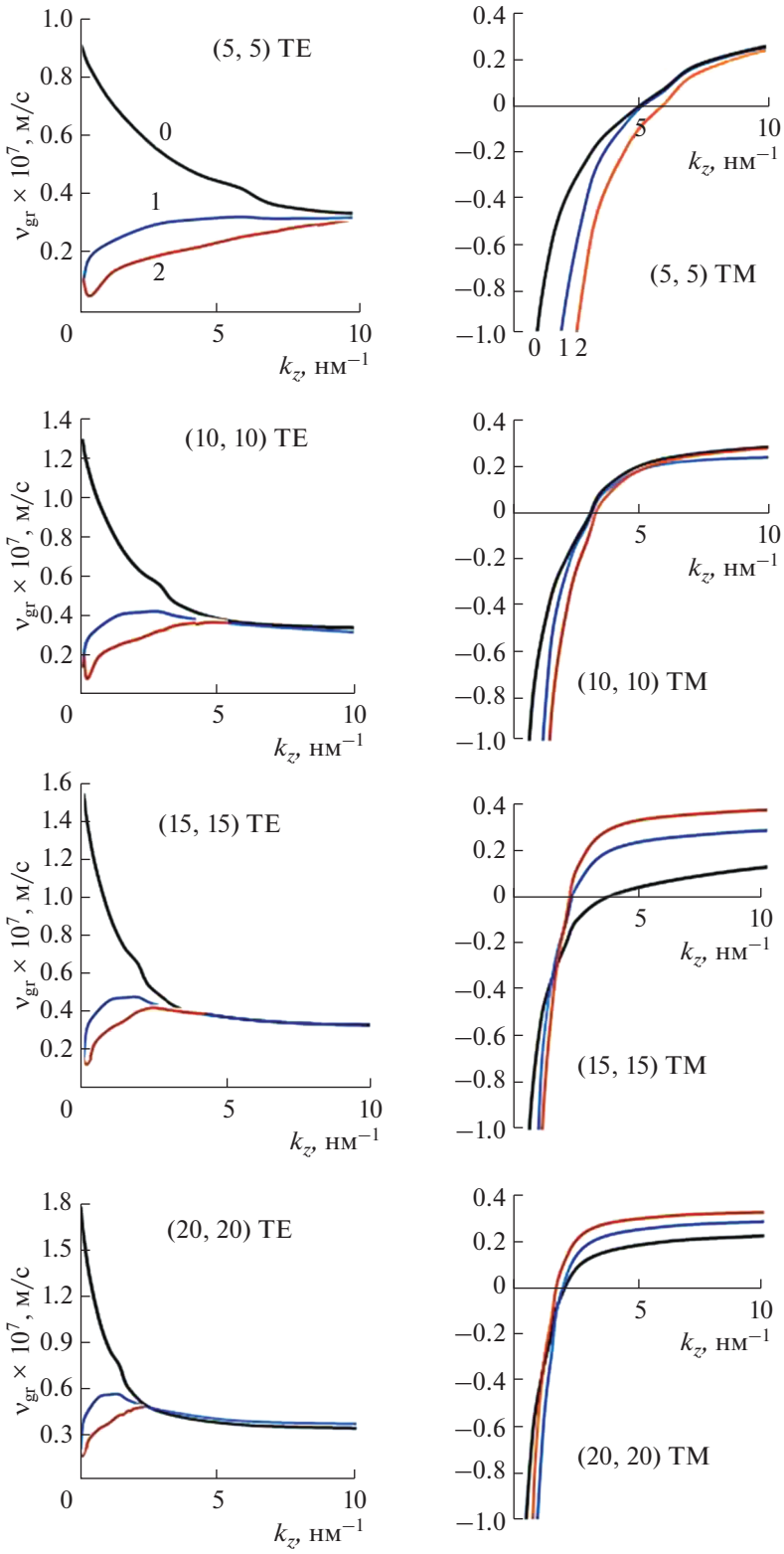


Рис. 3. Зависимости групповых v_{gr} скоростей от m, волнового числа k_z, геометрии УНТ и типа волны.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1998.
2. *Дьячков П.Н.* Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Лаборатория знаний, 2020. 491 с.
3. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 55. [Дьячков П.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 60.] https://doi.org/10.1134/S0036023618010072
4. *Дьячков П.Н., Дьячков Е.П.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1320. [*D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1130. https://doi.org/10.1134/S0036023616100089]
5. *Jiang X.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 13487. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.13487
6. *Liu L., Han Z., He S.* // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 6645. https://doi.org/10.1364/OPEX.13.006645
7. *Ozbay E.* // Science. 2006. V. 311. P. 189. https://doi.org/10.1126/science.1114849
8. *Riaz A., Alam A., Balaji P. et al.* // Adv. Electron. Mater. 2018. P. 1800265. https://doi.org/10.1002/aelm.201800265
9. *Islam M.S., Matin M.A., Hossain M.* // Electromagnetic Wave Propagation Characteristics in Single Walled Metallic Carbon Nanotube. 8th International Conference on Electrical and Computer Engineering. Dhaka, Bangladesh, 2014. P. 575.
10. *Moradi A.* // J. Electromagn. Anal. Appl. 2010. V. 2. P. 672. https://doi.org/10.4236/jemaa.2010.212088
11. *Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 10. С. 2008.
12. *Wang Y.-N., Miškovic Z.L.* // Phys. Rev. A. 2004. V. 69. P. 022901. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.69.022901
13. *Wei L., Wang Y.N.* // Phys. Lett. A. 2004. V. 333. P. 303. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.01.085
14. *Javaherian C., Shokri B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 055307. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055307
15. *Yannouleas C., Bogachek E.N., Landman U.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 10225. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.10225
16. *Moradi A.* // Optics Communications. 2010. V. 283. P. 160. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.09.038
17. *Moradi A.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 133103. https://doi.org/10.1063/1.4997454
18. *Moradi A., Sharif F.* // Opt. Commun. 2012. V. 285. P. 11636. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.11.098
19. *Moradi A.* // Appl. Phys. B. 2013. V. 11. P. 127. https://doi.org/10.1007/s00340-012-5315-z
20. *Stöckli T., Bonard J.M., Chätelain A. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 115424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.115424
21. *D'yachkov P.N.* Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves. London: CRC Press, Taylor and Francis, 2019. 212 p.
22. *Маньков Ю.И.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. Р. 850.
23. *Макаров В.П., Рухадзе А.А.* // УФН. 2011. Т. 181. С. 1357. https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112n.1357
24. *Zhang L., Zhan L., Qian K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 093. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.093903
25. *Qian K., Zhan L., Zhang L. et al.* // Opt. Lett. 2011. V. 36. P. 2185. https://doi.org/10.1364/OL.36.002185
26. *Boyd R.W., Gauthier D.J.* // Science. 2009. V. 326(5956). P. 1074.
27. *Glasser R.T., Vogl U., Lett P.D.* // Opt. Express. 2012. V. 20. https://doi.org/10.1364/OE.20.01370213702
28. *Dolling G., Enkrich C., Wegener M. et al.* // Science. 2006. V. 312. P. 892. https://doi.org/10.1126/science.1126021
29. *Gehring G.M., Schweinsberg A., Barsi C. et al.* // Science. 2006. V. 312. P. 895. https://doi.org/10.1126/science.1124524

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 371–376

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.332.031,546.02

ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ СВИНЦА(II) И ЦИНКА(II) В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2021 г. Н. А. Грибченкова[a], К. Г. Сморчков[a], А. С. Смирнов[a], А. С. Алиханян[a, *]

[a] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.
После доработки 09.09.2020 г.
Принята к публикации 12.09.2020 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования в системе PbO–ZnO в интервале температур 1010–1120 K. Установлено, что насыщенный пар над системой состоит из молекул монооксида свинца, его ассоциатов, атомов свинца, молекул кислорода и смешанных оксидов $PbZnO_2$, Pb_2ZnO_3, $PbZn_2O_3$, $Pb_2Zn_2O_4$, Pb_3ZnO_4. Определен мольный состав насыщенного пара и получены величины парциальных давлений всех компонентов газовой фазы при температуре 1110 K. Экспериментальные данные позволили по 2-му закону термодинамики рассчитать ряд стандартных энтальпий гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования смешанных оксидов $\Delta_f H^\circ_{298}(PbZnO_2) = -290.4 \pm 6.6$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(Pb_2ZnO_3) = -488.2 \pm 21.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(PbZn_2O_3) = -628.4 \pm 11.9$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(Pb_2Zn_2O_4) = -883.2 \pm 15.1$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(Pb_3ZnO_4) = -697.1 \pm 31.6$ кДж/моль.

Ключевые слова: эффузионный метод, масс-спектрометрия, смешанные оксиды, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044457X21030090

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды свинца и цинка – одни из основных компонентов многих стекол с различными свойствами и назначением, оптические, термические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава [1–3]. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно приводить к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над сложными оксидными системами и, в частности, над системой PbO–ZnO.

Цель настоящей работы – масс-спектрометрическое исследование состава газовой фазы, определение термодинамических характеристик процессов парообразования в системе PbO–ZnO и расчет стандартных энтальпий образования простых и сложных оксидов в насыщенном паре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно данным [4, 5], фазовая диаграмма системы PbO–ZnO имеет простую эвтектику с составом 95 мол. % PbO и температурой 850–870°C. При температуре эвтектики наблюдается незначительное растворение оксида цинка (не более 3 мол. %) в оксиде свинца. Таким образом, можно считать, что ниже температуры эвтектики система представляет собой механическую смесь оксидов цинка и свинца, активность которых практически равна единице на всем протяжении составов.

Твердофазный синтез образцов состава 10.0, 50.0 и 90.0 мол. % PbO проводили в платиновых тиглях на воздухе при температуре 1073 K в течение 35 ч. Исходными веществами служили PbO (желтый) и ZnO квалификации “ос. ч.” (Merck, Германия). Смеси оксидов растирали со спиртом в яшмовой ступке перед началом отжига и несколько раз, прерывая отжиг. Чистоту и фазовый состав синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным методами анализа.

Парообразование в системе исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным

Таблица 1. Масс-спектр газовой фазы над системой PbO–ZnO, $T = 1110$ K, $U_{ониз} = 60$ В*

Ион	E_i, эВ**	Относительная интенсивность***	Ион	E_i, эВ	Относительная интенсивность
Pb^+	7.4	(270) 70.2	$Pb_2ZnO_2^+$	<15	0.7
PbO^+	8.8	(87) 43.6	$Pb_2Zn_2O_4^+$	<14	1.2
$PbZnO_2^+$	10.0	6.6	$Pb_3O_2^+$	11.0	11
$PbZn_2O_3^+$	10.0	25	$Pb_3O_3^+$	9.2	8.9
Pb_2O^+	<12.5	72	$Pb_3ZnO_4^+$	–	1.1
$Pb_4O_3^{2+}$	14.0	8.3	$Pb_4O_4^+$	8.8	98
$Pb_2O_2^+$	8.0	100			

* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.
** Точность измерения энергии ионизации (E_i) 1 эВ.
*** Значения интенсивности ионных токов, указанных в скобках, соответствуют начальному периоду парообразования в системе PbO–ZnO.

анализом газовой фазы на приборе МС-1301. Испарение проводили в интервале температур 1010–1120 K. В работе использовали камеры из оксида циркония с алундовыми крышками с отношением площади испарения к эффективной площади эффузии ~200. Температуру измеряли Pt–Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°C. Масс-спектр газовой фазы снимали при ионизирующем напряжении 50–60 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав газовой фазы над системой PbO–ZnO

В табл. 1 приведен масс-спектр газовой фазы при сублимации системы PbO–ZnO начального состава 50 мол. % PbO.

Анализ масс-спектра и исследование процессов ионизации молекул насыщенного пара показали, что в газовой фазе над системой PbO–ZnO кроме молекул оксида свинца и его ассоциатов $(PbO)_n$, где $n = 2$–4, присутствуют молекулы смешанных оксидов $PbZnO_2$, $PbZn_2O_3$, Pb_2ZnO_3, $Pb_2Zn_2O_4$, Pb_3ZnO_4 и атомы свинца. Учитывая, что процесс парообразования оксида свинца протекает конгруэнтно [6], в газовой фазе есть еще и молекулы кислорода. Причем в условиях эффузионного эксперимента соотношение парциальных давлений должно быть равно $p_{Pb}/p_{O_2} = 5.08$. Как показало исследование процессов ионизации, формирование масс-спектра насыщенного пара протекает практически без глубокой фрагментации молекул, например, ионы PbO^+ образованы только из молекул PbO, ионы $PbZnO_2^+$ – из молекул $PbZnO_2$. Некоторым исключением являются ионы Pb_2O^+ и $Pb_3O_2^+$, образованные при диссоциативной ионизации молекул Pb_2O_2 и Pb_3O_3 соответственно. Доказательством этого является равенство тангенсов углов наклона, полученных по температурным зависимостям ионных токов Pb_2O^+, $Pb_2O_2^+$ и $Pb_3O_2^+$, $Pb_3O_3^+$.

Для определения характера парообразования был выполнен эксперимент по изотермической сублимации навески в системе PbO–ZnO начального состава 50 мол. % PbO. Как показали измерения интенсивности ионных токов (табл. 1), все они, за исключением Pb^+ и PbO^+, в течение всего периода парообразования оставались постоянными вплоть до полного исчезновения. По окончании эксперимента, по данным РФА, в эффузионной камере в качестве нелетучего продукта остался оксид цинка. Полученные результаты полностью согласуются с фазовой диаграммой [4, 5] и свидетельствуют о постоянстве и близости к единице активностей оксидов свинца и цинка в процессе сублимации системы PbO–ZnO. Таким образом, процесс парообразования в этой системе может быть выражен следующими гетерофазными реакциями:

$$PbO_{(тв)} = Pb_{(г)} + 0.5O_2, \quad (1)$$

$$nPbO_{(тв)} = (PbO)_{n\,(г)} \quad (n = 1, 2, 3, 4), \quad (2)$$

$$nPbO_{(тв)} + mZnO_{(тв)} = Pb_nZn_mO_{(n+m)\,(г)} \quad (n = 1, 2, 3; m = 1, 2). \quad (3)$$

Расчет абсолютных величин парциальных давлений был выполнен по предварительной калибровке масс-спектрометра по известной величине парциального давления молекул PbO при $T = 1110$ K $p_{PbO} = 6.6 \times 10^{-6}$ атм, приведенной в работе [6], атомным сечениям ионизации [7], скорректиро-

Таблица 2. Величины парциальных давлений (атм) насыщенного пара над системой PbO–ZnO при $T = 1110$ K

Молекула	Давление	Молекула	Давление
Pb	8.04×10^{-6}*	Pb_2ZnO_3	0.61×10^{-7}
	3.87×10^{-6} [8]		
	3.20×10^{-5} [10]		
	1.70×10^{-6} [11]		
O_2	1.58×10^{-6}*	$PbZn_2O_3$	2.17×10^{-6}*
	0.76×10^{-6} [8]		
	0.67×10^{-6} [10]		
	3.35×10^{-7} [11]		
PbO	6.58×10^{-6}*	$Pb_2Zn_2O_4$	0.10×10^{-6}*
	6.08×10^{-5} [8]		
	6.34×10^{-6} [9]		
	0.59×10^{-6} [10]		
	1.19×10^{-5} [11]		
	7.40×10^{-6} [12]		
Pb_2O_2	1.73×10^{-5}*	Pb_3ZnO_4	7.10×10^{-8}*
	2.67×10^{-5} [8]		
	4.94×10^{-6} [9]		
	1.62×10^{-5} [11]		
	1.50×10^{-5} [12]		
$PbZnO_2$	1.21×10^{-6}*	Pb_4O_4	8.17×10^{-6}*
			2.37×10^{-5} [8]
			9.47×10^{-6} [9]
			6.31×10^{-6} [11]
			7.90×10^{-6} [12]
Pb_3O_3	1.52×10^{-6}*		
	– [8]		
	– [9]		
	3.55×10^{-6} [11]		
	– [12]		

* Величины давлений, полученные в настоящей работе.

ванному правилу аддитивности и значениям интенсивности ионных токов масс-спектра, полученного в настоящей работе. Рассчитанные таким образом величины парциальных давлений приведены в табл. 2.

Поскольку активность оксида свинца в системе PbO–ZnO практически равна единице, состав газовой фазы и величины парциальных давлений молекул $(PbO)_n$ должны быть такими же, как и над чистым оксидом свинца, что согласуется с большей частью известных литературных данных (табл. 2), за исключением результатов недавно вышедшей работы [10]. Согласно этому исследованию [10], насыщенный пар состоит из атомов свинца, молекул кислорода и оксида свинца PbO.

По найденным величинам парциальных давлений над системой PbO–ZnO рассчитали мольный состав металлов в газовой фазе, который оказался равен: $n(Pb) = 94.0$ мол. %, $n(Zn) = 6.0$ мол. %. Следует отметить, что подобный состав газовой фазы необходимо учитывать при высокотемпературной варке стекол и переработке шлаков в цветной металлургии.

Термодинамические характеристики простых и комплексных оксидов свинца

В ходе исследования температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов (величин парциальных давлений) масс-спектра насыщенного пара над системой PbO–ZnO (табл. 1) в интервале температур 1010–1120 K по уравнениям Клаузиуса–Клапейрона и Вант–Гоффа методом наименьших квадратов рассчитали стандартные энтальпии реакций (2), (3). Полученные таким образом значения энтальпии и значения, пересчитанные к $T = 298.15$ K, представлены в табл. 3, 4.

Пересчет энтальпий реакций (2) к $T = 298.15$ K был выполнен по известным теплоемкостям твердого оксида свинца [13] и молекул $(PbO)_{n\ (г)}$, оцененным и приведенным в работе [8].

При пересчете энтальпий гетерогенных реакций (3) к $T = 298.15$ K использовали известные теплоемкости твердых оксидов свинца, цинка [14] и оцененные нами значения для комплексных молекул оксидов. При этом приняли, что теплоемкость смешанного оксида равна теплоемкости молекулы оксида свинца, содержащего такое же число атомов металла, например, $c_p(Pb_2Zn_2O_4) = c_p(Pb_4O_4)$.

Таблица 3. Стандартные энтальпии реакций сублимации оксидов свинца (кДж/моль)

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{1075}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$				
		наши данные	[6]	[8]	[9]	[11]
$PbO_{(к)} = PbO_{(г)}$	300.4 ± 5.0	310.1 ± 5.5	289.5 ± 4.0	278.1 ± 5.0	286.9	286.2 ± 0.8
$2PbO_{(к)} = (PbO)_{2\ (г)}$	305.5 ± 6.3	310.2 ± 8.0	313.8 ± 4.5	306.4 ± 8.7	286.2	310.4 ± 2.0
$3PbO_{(к)} = (PbO)_{3\ (г)}$	321.0 ± 10.1	325.7 ± 12.0	339.7 ± 7.0	414.0 ± 21.8	–	324.0 ± 1.2
$4PbO_{(к)} = (PbO)_{4\ (г)}$	296.0 ± 8.1	310.3 ± 12.5	313.0 ± 10.5	290.8 ± 18.0	271.8	287.1 ± 0.4

Таблица 4. Стандартные энтальпии реакций (3) и образования комплексных оксидов, кДж/моль

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{1075}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$-\Delta_f H^\circ_{298}$
$PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = PbZnO_{2\,(г)}$	292.9 ± 4.0	297.1 ± 6.0	290.4 ± 6.6
$PbO_{(к)} + 2ZnO_{(к)} = PbZn_2O_{3\,(г)}$	319.2 ± 8.9	323.9 ± 11.0	628.4 ± 11.9
$2PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = Pb_2ZnO_{3\,(г)}$	317.3 ± 19.0	322 ± 21.0	488.2 ± 21.5
$2PbO_{(к)} + 2ZnO_{(к)} = Pb_2Zn_2O_{4\,(г)}$	287.1 ± 11.4	291.8 ± 14.0	883.2 ± 15.1
$3PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = Pb_3ZnO_{4\,(г)}$	322.0 ± 29.6	335.8 ± 31.0	697.1 ± 31.6

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования оксидов свинца

Оксид	$\Delta_f H^\circ_{298}$					
	наши данные	[6]*	[15]	[11]**	[8]	[9]
$PbO_{(к)}$	−222.7 ± 6.0	−219.0	–	−220.5 ± 1.5	–	−218.7 ± 0.8***
$PbO_{(г)}$	87.4 ± 7.8	70.5	–	69.6 ± 4.0	53.5 ± 5	72.37
$(PbO)_{2\,(г)}$	−135.2 ± 9.3	−124.2	−126.2 ± 10.9	−122.8 ± 4.0	−143.0 ± 5	−137.14
$(PbO)_{3\,(г)}$	−342.4 ± 14.4	−317.3	−335.0 ± 16.7	−325.8 ± 4.0	−259.5 ± 25	–
$(PbO)_{4\,(г)}$	−580.5 ± 14.4	−563.0	−574.3 ± 25.1	−579.3 ± 4.0	−621.0 ± 15	−591.23

* Рассчитано по данным [6].
** Значения энтальпий относятся к температуре 0 K.
*** Найдено в работе [9] методом ЭДС.

Энтальпию реакции (1) находили путем исследования температурной зависимости в интервале 1010–1120 K, ее константы равновесия, которая, учитывая конгруэнтный характер парообразования оксида свинца, может быть записана в виде:

$$k_p(1) = p_{Pb}p_{O_2}^{0.5} = p_{Pb}^{1.5} \quad (4)$$

или через ионный ток I^+_{Pb}, соответствующий ионизации только атомов свинца:

$$k_p^*(1) = \left(I^+_{Pb}T\right)^{1.5}, \quad (5)$$

где $p_{Pb}(p_{O_2})$ – парциальное давление атомов свинца (молекул кислорода) над оксидом свинца при температуре T; I^+_{Pb} – ионный ток, образованный при ионизации атомов свинца.

Расчет методом наименьших квадратов по уравнению Вант-Гоффа привел к значению стандартной энтальпии реакции (1), равному $\Delta_r H^\circ_T(1) = 409.6 \pm 7.0$ кДж/моль, величина которой, пересчитанная к $T = 298.15$ K, по данным [13], составила 417.8 ± 7.0 кДж/моль.

По найденным значениям стандартных энтальпий реакций (1)–(3) и известной энтальпии образования оксида цинка [14] по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования оксидов свинца $PbO_{(к)}$, $(PbO)_{n\,(г)}$ и комплексных соединений на основе оксидов свинца и цинка $Pb_nZn_mO_{(n+m)\,(г)}$ (табл. 4, 5).

Как видно из табл. 3, 5, полученные нами термодинамические характеристики оксидов свинца хорошо согласуются с большинством литературных данных, за исключением результатов, приведенных в работе [10], согласно которой газовая фаза над желтым оксидом свинца состоит из атомов свинца, молекул кислорода и оксида свинца PbO. Полученные данные могут быть связаны только с методикой проведения экспериментальных исследований [10]. В своей работе, выполненной эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы, авторы использовали иридиевую ячейку Кнудсена. Безусловно, иридий – наилучший материал ячеек Кнудсена при исследовании химически активных соединений, в частности оксидов металлов, но только в том случае, если насыщенный пар над изучаемым соединением не содержит атомов или молекул металла. В противном случае последние будут растворяться при высоких температурах в материале (иридий, платина) камер Кнудсена. Этот процесс, как отмечалось многократно, приводит к заметным искажениям состава насыщенного пара [16–18] и термодинамическим характеристикам изучаемых соединений. Кроме того, подобная ситуация приводит к тому, что материал ячейки уже нельзя рассматривать как индивидуальный инертный металл, так как его свойства могут определяться химической

активностью растворенного металла. Согласно [10], иридиевая камера использовалась для исследования различных оксидов, включая оксиды щелочных металлов, а именно оксида натрия в интервале температур 1000–1100 K [19]. На основании даты публикации работы [19] можно предположить, что исследование Na_2O происходило в тот же период, что и PbO, и могло предшествовать ему. Процесс парообразования Na_2O протекает с переходом в газовую фазу атомов натрия и молекул кислорода [20, 21]:

$$Na_2O_{(к)} = 2Na_{(г)} + 0.5O_2. \quad (6)$$

Велика вероятность того, что в этих условиях иридиевая эффузионная камера будет содержать растворенный натрий, активность которого, учитывая массы камеры и исследуемой навески Na_2O, должна быть не выше 0.001–0.0005. Это предположение согласуется с результатами работ [22, 23], в которых изопиестическим методом исследовали взаимодействие паров цинка с металлической платиной и золотом. Так, при взаимодействии в течение 4–6 сут в областях, обогащенных платиной и золотом, активность растворенного цинка при температуре 1173 K составляла $a_{Zn}(Pt) = 0.016$ и $a_{Zn}(Au) = 0.04$. Согласно диаграмме Эллингама [24], в интервале температур 273–1800 K натрий является сильным восстановителем в реакциях с оксидом свинца:

$$PbO_{(k)} + 2Na(Ir)_{(k)} = Pb_{(г)} + Na_2O_{(k)}. \quad (7)$$

Расчет энергии Гиббса этой реакции при $T = 1110$ K и $a_{PbO} = 1$, $a_{Na} = 0.001$, $a_{Na_2O} = 1$, $P_{Pb} = 3.2 \times 10^{-5}$ атм приводит к отрицательному значению $\Delta G^{\circ}_{1110} = -32.0$ кДж/моль. Полученный результат позволяет дать вполне разумное объяснение результатам работы [10] – высокое содержание атомов свинца и отсутствие полимерных молекул в насыщенном паре. Первоначально высокие интенсивности ионного тока Pb^+ в наших исследованиях (табл. 1), по всей видимости, связаны с аналогичными причинами – содержанием незначительной примеси оксида натрия в керамической эффузионной камере, быстрое выгорание которого сопровождается установлением равновесного пара над оксидом свинца.

Необходимо отметить некоторое различие между работами Поповича [8] и Кнаке [9] с одной стороны и Семенихина [15], Дроворта [6], Казенаса [11] и данного исследования – с другой, связанное с содержанием тримерных молекул оксида свинца $(PbO)_3$. Первая группа авторов [8, 9] считает, что в газовой фазе оксида свинца эти молекулы в измеримых количествах отсутствуют, а ионы $Pb_3O_2^+$ и $Pb_3O_3^+$ в масс-спектре образованы за счет диссоциативной ионизации молекул Pb_4O_4. Данный вывод сделан при анализе энергий появления ионов и кривых эффективности ионизации. Используя аналогичный подход и исследуя температурные зависимости интенсивностей основных ионов масс-спектра, авторы второй группы [6, 11, 15] и настоящей работы пришли к выводу, что в насыщенном паре оксида свинца присутствуют тримерные молекулы. В пользу этого предположения говорят результаты исследования процессов парообразования оксида свинца. Как видно из табл. 3, значения энтальпий сублимации тримерных молекул, рассчитанные по ионным токам $Pb_3O_2^+$, $Pb_3O_3^+$, заметно выше значений энтальпии сублимации тетрамерных молекул. Этот результат однозначно свидетельствует о присутствии в насыщенном паре тримерных молекул, которым в масс-спектре соответствуют в основном ионы $Pb_3O_2^+$, $Pb_3O_3^+$. Свое заключение авторы [8, 9] сделали, по всей видимости, основываясь на относительно высоком значении энергии появления (9.1 эВ) иона $Pb_3O_3^+$, считая его осколочным ионом, образованным при диссоциативной ионизации тетрамерных молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как правило, надежность экспериментальных данных определяется совпадением термодинамических характеристик, рассчитанных по 2- и 3-му законам термодинамики. Но в данном исследовании при расчете стандартных энтальпий гетерофазных реакций и образования оксидов свинца и смешанных оксидов по экспериментальным данным использовали только 2-й закон термодинамики. Это связано с отсутствием надежных данных по молекулярным константам молекул оксидов в газовой фазе. Однако о корректности данного исследования можно судить по хорошему совпадению значения стандартной энтальпии образования кристаллического (желтого) оксида свинца, найденного в настоящей работе методом Кнудсена, с таковыми, найденными методом ЭДС [9, 25] и приведенными в справочниках [26, 27].

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы исследован процесс парообразования двухкомпонентной системы PbO–ZnO.

Впервые установлено, что в насыщенном паре наряду с молекулами оксида свинца и его ассоциатов присутствуют молекулы смешанных оксидов с общей формулой $Pb_nZn_mO_{(n+)\,(г)}$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 2$).

По 2-му закону термодинамики впервые рассчитаны стандартные энтальпии образования пяти смешанных оксидов: $PbZnO_{2\,(г)}$, $PbZn_2O_{3\,(г)}$, $Pb_2ZnO_{3\,(г)}$, $Pb_2Zn_2O_{4\,(г)}$, $Pb_3ZnO_{4\,(г)}$, оксидов свинца общей формулы $(PbO)_{n\,(г)}$ и $PbO_{(к)}$, хорошо согласующиеся с большинством литературных данных.

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. *Sayyeda M.I., Rammahb Y.S., Abouhaswab A.S. et al.* // Physica B: Condens. Mater. 2018. V. 548. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.024
2. *Sideka H.A.A., Elazoumia S.H., El-Mallawanyb R. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 523. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119640
3. *Ticha H., Schwarz J., Tichy L.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 237. P. 121834. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121834
4. *Jak E., Decterov S.A., Wu P. et al.* // Metall. Mater. Trans. 1997. V. B28B. P. 1011. https://doi.org/10.1007/s11663-997-0055-x
5. *Shevchenko M.E., Jak E.* // Calphad. 2019. V. 64. P. 318. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.01.011
6. *Drowart J., Colin R., Exsteen G.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. № 511. P. 1376. https://doi.org/10.1039/tf9656101376
7. *Mann J.B.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646. https://doi.org/10.1063/1.1840917
8. *Popovic A., Lesar A., Gucek M., Bencze L.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997. V. 11. P. 459. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0231(199703)11:5<459::aid-rcm889>3.0.co;2-g
9. *Knacke O., Richthoven A.* // Z. Phys. Chem. 1994. № 187. S. 257. https://doi.org/10.1524/zpch.1994.187.part_2.257
10. *Kobertz D.* // Calphad. 2019. V. 65. P. 155. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.02.012
11. *Казенас Е.К., Петров А.А.* // Металлы. 1996. № 4. С. 22.
12. *Lopatin S.I., Mittova I.Ya., Gerasimov F.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 10. P. 1646. [*Лопатин С.И., Миттова И.Ю., Герасимов Ф.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1749.] https://doi.org/10.1134/S0036023606100214
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965. Т. IV. Кн. 2. 1970.
14. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965. Т. VI. Кн. 2. 1972.
15. *Семенихин А.Н., Рыков А.Н., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 150. Р. 1663.
16. *Gribchenkova N.A., Steblevsky A.B., Alikhanyan A.S.* // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 1151. P. 6. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.009
17. *Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77.e82. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136
18. *Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. https://doi.org/10.31857/S0044457X20110185
19. *Kobertz D.* // Calphad. 2019. V. 64. P. 327. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.01.006
20. *Hildenbrand D.L., Murad E.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 9. P. 3403. https://doi.org/10.1063/1.1674508
21. *Steinberg M., Schofield K.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 3901. https://doi.org/10.1063/1.460666
22. *Sasaki H., Nagai T., Maeda M.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 504. P. 475. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.146
23. *Sasaki H., Miyake M., Maeda M.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. E82. https://doi.org/10.1149/1.3332468
24. *Ellingham H.J.T.* // J. Soc. Chem. Industry. Transactions and Communications. 1944. P. 125. https://doi.org/10.1002/jctb.5000630501
25. *Bannister M.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 787. https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90063-6
26. *Wagman D.D.* Nati. Bureau Standards Rep. 1965. V. 89. P. 8919.
27. JANAF Thermochemical Tables. Part II // J. Phys. Chem. Ref. 1985. Suppl. 1. P. 1643.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 377–381

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ЕЕ СОСТОЯНИЯ

© 2021 г. В. А. Шестаков[a], *, В. И. Косяков[a]

[a] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

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

Поступила в редакцию 19.08.2020 г.
После доработки 09.09.2020 г.
Принята к публикации 12.09.2020 г.

Изучены закономерности изменения вида субсолидусной фазовой диаграммы при изменении температуры или давления в трехкомпонентной системе со стехиометрическими соединениями на основании топологического подхода. Введено понятие сопряженных фазовых диаграмм в p–T-пространстве. Определены пять типов фазовых реакций, приводящих к таким диаграммам. Установлены топологические особенности сопряженных диаграмм. Полученные закономерности могут быть использованы для перечисления сопряженных фазовых диаграмм в субсолидусной области, которая имеет особое значение для решения прикладных задач материаловедения.

Ключевые слова: трехкомпонентные системы, фазовые диаграммы, топология фазовых диаграмм, фазы постоянного состава

DOI: 10.31857/S0044457X21030168

ВВЕДЕНИЕ

Образование минералов, получение материалов и композиций, химическая деградация твердотельных устройств – это процессы, протекающие в гетерогенных многокомпонентных системах. Поэтому исследование таких процессов, на раннем этапе представленное, например, работами [1–3], активно продолжается и в настоящее время. Прогресс в исследовании и использовании этих процессов для создания новых технологий в существенной степени основан на результатах теоретических и экспериментальных исследований фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Изучению общих закономерностей таких диаграмм посвящено множество работ. К настоящему времени достаточно хорошо развита теория дифференциации многокомпонентных систем, т.е. разбиения исходного фазового комплекса на составляющие с учетом особенностей взаимодействия компонентов в элементах огранения и числа компонентов в системе [4, 5]. С использованием теории графов изучена топология фазовых диаграмм многокомпонентных систем, позволившая разработать их классификацию и оптимизировать процесс экспериментального исследования [6–10]. Для прогнозирования и построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем на основе принципа совместимости элементов строения диаграмм, частных составляющих (n-компонентных) и общей ((n + 1)-компонентной) систем с учетом требования правила фаз Гиббса разработан и успешно используется метод трансляции [11–13]. При решении различных научных и прикладных задач, например для выбора оптимальных составов образцов с целью синтеза соединений или композиций, активно проводятся экспериментальные исследования и 3D-моделирование фазовых диаграмм или их фрагментов [14–19].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фазовые диаграммы конденсированных трехкомпонентных систем являются геометрическими конструкциями в пространстве состояний. Обычно это 0-мерные (p, T = const), 1-мерные (p или T = const) и двумерные (p, $T \neq$ const) пространства. Чаще всего в статьях, монографиях, справочниках и базах данных представляют конкретные диаграммы тройных систем или их фрагменты. Подобное представление тройных систем имеет размерность от 2 до 4 в объединенном (p, T, x_1, x_2) пространстве состава и параметров состояния. Отметим, что координаты p, T, x_1, x_2 являются независимыми переменными.

В литературе (см., например, работы [20–25]) описано множество реальных и виртуальных диа-

грамм трехкомпонентных систем. Ограничимся рассмотрением простейших диаграмм с твердыми фазами постоянного состава и непрерывным жидким раствором. Предполагается, что область гомогенности этих твердых фаз невелика (менее 0.1 ат. %), поэтому мы их рассматриваем как стехиометрические. Их удобно разделить на две части: диаграммы плавкости и субсолидусные диаграммы. Они отделены друг от друга дискретной поверхностью солидуса, состоящей из треугольных граней, расположенных в параллельных плоскостях. Рассмотрим изобарную фазовую диаграмму тройной системы, состоящей из конденсированных фаз. Ее поверхность ликвидуса изоморфна графу многогранника с трехвалентными вершинами [6], а проблему построения множества схем поверхности ликвидуса в системах с заданным количеством бинарных и тройных соединений легко свести к генерации множества графов с заданным числом таких вершин [7]. Менее подробно изучено строение субсолидусных диаграмм тройных систем. Если в рассматриваемых системах содержатся только фазы постоянного состава, то такие диаграммы при p, T = const являются разбиениями концентрационного треугольника с заданными количествами бинарных и тройных соединений на элементарные треугольники [8, 9]. Пусть состояние тройной системы указано точкой на p–T-диаграмме системы, а ее строение описывается определенным графом триангуляции. Под триангуляцией фазовой диаграммы будем понимать разбиение концентрационного треугольника на элементарные треугольники, вершины которых помечены индексами компонентов, бинарных и тройных соединений. Будем считать две триангуляции одинаковыми, если они построены из одного и того же набора помеченных треугольников. Пусть состояние равновесной субсолидусной системы изменяется вдоль заданной p–T-траектории. Изменение δp и δT вдоль траектории не влияет на топологию триангуляции до тех пор, пока траектория не пересечет моновариантную линию на p–T-диаграмме. Точка пересечения показывает состояние системы в момент протекания в ней фазовой реакции, приводящей к появлению диаграммы с другой топологией (сопряженной диаграммы). Таким образом, последовательное протекание фазовых реакций при изменении состояния системы A–B–C приводит к “многоэтажному” строению фазовых диаграмм вдоль заданной траектории в p, T-пространстве. Триангуляция треугольника ABC неизменна внутри этажа, но изменяется при переходе на следующий этаж диаграммы. Поэтому для построения субсолидусного фрагмента диаграммы необходимо задать изобарно-изотермические сечения во всех областях p–T-диаграммы. Альтернативным представлением является описание одного изобарно-изотермического сечения и список фазовых реакций вдоль всех моновариантных линий фазовой диаграммы. В настоящей работе рассмотрено построение таких фрагментов и определены закономерности, необходимые для перечисления сопряженных фазовых диаграмм в субсолидусной области, которая имеет особое значение для решения прикладных задач.

Построение сопряженных фазовых диаграмм

Возможные схемы реакций с участием фаз постоянного состава при монотонном изменении T или p в тройной системе показаны на рис. 1. Отметим, что фазовые реакции протекают при постоянных интенсивных параметрах, но при изменении T (или p) массы одних фаз уменьшаются, а других – увеличиваются. Состояние системы до, во время и после инвариантного равновесия отмечено цифрами I, II и III. Эвтектоидная реакция между фазами α, β и γ приводит к образованию фазы δ. При этом образуются три новые коноды и появляются три новые грани фазового комплекса. При дальнейшем изменении состояния комплекс $\alpha\beta\gamma\delta$ не изменяется. При перитектической реакции происходит замена ребра $\alpha\beta$ на ребро $\gamma\delta$. Последняя реакция иллюстрирует распад комплекса $\alpha\beta\gamma\delta$ на комплекс $\alpha\beta\gamma$.

Рассмотрим изобарно-изотермическую субсолидусную фазовую диаграмму системы, включающую M бинарных и N тройных соединений. Топологическую схему диаграммы удобно представить в виде концентрационного треугольника $K_1K_2K_3$, разделенного на элементарные треугольники. В их вершинах расположены компоненты и соединения. Такая триангуляция содержит v = = 3 + M + N вершин, e = 2M + 3N + 3 ребер и f = = M + 2N + 2 граней (не считая внешнюю грань) [8]. Пример триангуляции с v = 6, e = 11, f = 6 из работы [9], обозначенный как D_0, показан на рис. 2а. Система содержит бинарное (c_1) и два тройных (t_1 и t_2) соединения.

Перечислим варианты появления сопряженной фазовой диаграммы:

а) в системе появляется новое двойное соединение (пример – реакция $c_1 + k_1 = c_2$, рис. 2б);

б) в системе исчезает двойное соединение (пример – реакция $c_1 = k_1 + k_2$, рис. 2в);

в) в системе появляется новое тройное соединение (пример – реакция $c_1 + k_1 + t_2 = t_3$, рис. 2г);

г) в системе одно равновесие заменяется другим (пример – реакция $c_1 + t_2 = t_1 + k_1$, рис. 2д);

д) в системе исчезает тройное соединение (пример – реакция $t_1 = c_1 + k_2 + k_3$, рис. 2е).

Очевидно, что число диаграмм, сопряженных с исходной диаграммой по реакции типа $\alpha + \beta = \gamma$ с возникновением бинарного соединения, всегда равно числу внешних ребер треугольника M + 3.

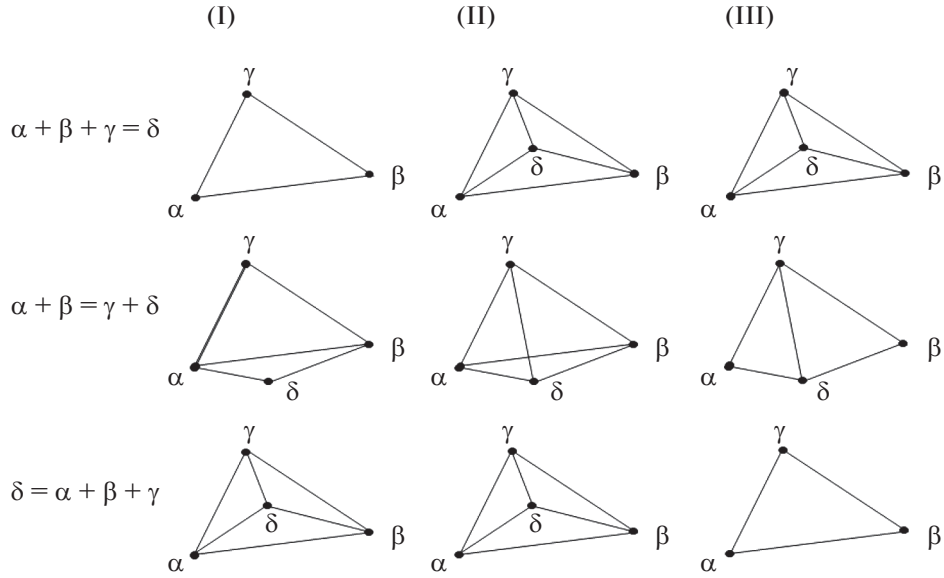


Рис. 1. Граф-схемы инвариантных реакций с фазами постоянного состава.

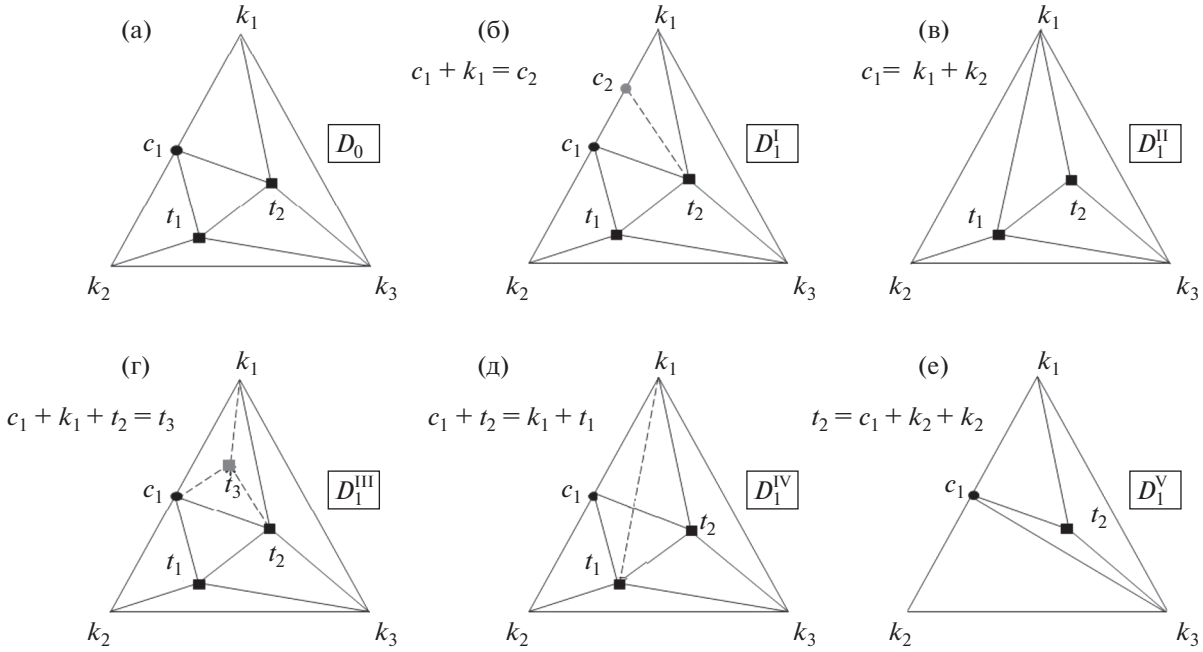


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы в исходном состоянии (а) и сопряженные диаграммы, которые получаются после фазовой реакции в этой системе (б–е).

Число диаграмм, сопряженных по реакции типа $\alpha = \beta + \gamma$ с исчезновением бинарного соединения, равно M. Количество диаграмм, сопряженных по реакции $\alpha = \beta + \gamma + \delta$ с исчезновением тройного соединения, равно N. Количество диаграмм, сопряженных по реакции $\alpha + \beta + \gamma = \delta$ с возникновением тройного соединения, равно числу граней в разбиении исходного концентрационного треугольника – M + 2N + 1. Более сложная ситуация возникает при сопряжении по перитектической реакции $\alpha + \beta = \gamma + \delta$ (рис. 1д). Она возможна, если в триангуляции два смежных треугольника образуют выпуклый четырехугольник. Число таких четырехугольников равно количеству возможных в системе перитектических реакций. Например, для диаграммы D_0 число сопряженных диаграмм равно 16, так как число подобных выпуклых че-

тырехугольников здесь равно трем ($c_1k_1t_2t_1$, $c_1k_2t_1t_2$, $c_1t_1k_3t_2$).

Трехкомпонентная изобарная система изображена в виде призмы, в основании которой лежит концентрационный треугольник, разделенный на элементарные треугольники. Каждой точке температурной оси соответствует изобарно-изотермическая диаграмма. Диаграммы с одной и той же топологией расположены вдоль некоторого интервала этой оси. На соседнем интервале расположены диаграммы с сопряженной топологией. В рассмотренном выше примере существует 16 вариантов двухэтажных конструкций на основе диаграммы D_0.

Основными топологическими характеристиками диаграммы D_0, используемыми для построения смежных триангуляций, являются величины M и N. В соответствии с рассмотренными выше вариантами появления сопряженных диаграмм они позволяют определить (без учета изоморфизма) количество возможных сопряженных диаграмм разного типа для вариантов (а), (б), (в), (д):

$$n_а = M + 3, \quad (1)$$

$$n_б = M, \quad (2)$$

$$n_в = f = M + 2N + 1, \quad (3)$$

$$n_д = N, \quad (4)$$

где $n_а$ соответствует общему количеству бинарных подсистем в ограняющих системах, $n_б$ и $n_д$ – числу двойных и тройных соединений, $n_в$ – числу граней в этой диаграмме.

Аналогичные особенности наблюдаются в изотермических системах при росте давления, а также в системах, построенных вдоль монотонной кривой $\psi(p, T) = 0$. Совокупность таких построений несложно применить для построения p–T-диаграмм трехкомпонентных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры показывают большое разнообразие геометрических конструкций, отображающих строение фазовых диаграмм в пространстве термодинамических переменных и мольных долей компонентов. Ранее были рассмотрены изобарно-изотермические диаграммы в заданном концентрационном пространстве и диаграммы плавкости в T–x-пространстве [9, 10]. В сочетании с результатами настоящей работы эти данные позволяют решать задачу перечисления диаграмм в области от температур плавления компонентов до сосуществования только твердых фаз. Естественно, что количество изученных диаграмм невелико по сравнению с числом возможных вариантов. Тем не менее важно уметь строить эти диаграммы и располагать возможностью оценки их количества. Следует отметить, что при увеличении числа компонентов в системе увеличивается роль топологической информации. Чем больше такой информации, тем меньше число возможных вариантов. Поэтому знание закономерностей строения многоэтажных фазовых диаграмм облегчает задачу их экспериментального исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 563 с.
2. *Палатник Л.С., Ландау А.И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во ХГУ, 1961. 405 с.
3. *Радищев В.П.* Многокомпонентные системы. М.: ИОНХ АН СССР, 1963. 502 с.
4. *Трунин А.С.* Комплексная методология многокомпонентных систем. Самара: Самарск. гос. техн. ун-т, 1997. 308 с.
5. *Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю.* // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2014. № 1. С. 130.
6. *Косяков В.И., Шестаков В.А.* // ДАН. 2008. Т. 421. № 5. С. 646. [*Kosyakov V.I., Shestakov V.A.* // Dokl. Phys. Chem. 2008. V. 421. № 2. P. 220.]
7. *Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачёв Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 662. [*Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 4. P. 611. https://doi.org/10.1134/S0036023610040194]
8. *Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачёв Е.В.* // ДАН. 2012. Т. 443. № 2. С. 191. [*Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V.* // Dokl. Phys. Chem. 2012. V. 443. № 1. P. 53. https://doi.org/10.1134/S0012501612030025]
9. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V.* // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 2013. V. 69. № 3. P. 795.
10. *Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачёв Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 5. С. 835. [*Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 5. P. 780. https://doi.org/10.1134/S0036023610050190]
11. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. ВИНИТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-В87.
12. *Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 741. [*Soliev L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 894. https://doi.org/10.1134/S0036023618070033]
13. *Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 212.
14. *Lutsyk V., Vorobjeva V., Parfenova M.* // Adv. Mater. Res. 2013. V. 704. P. 55. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.704.55

15. *Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200. [*Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 158. https://doi.org/10.1134/S0036023616020121]
16. *Луцык В.И., Зеленая А.Э.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 925. [*Lutsyk V.I., Zelenaya A.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 966. https://doi.org/10.1134/S0036023618070148]
17. *Бурчаков А.В., Егорова Е.М., Кондратюк И.М., Мощенский Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 909. [*Burchakov A.V., Egorova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 950. https://doi.org/10.1134/S0036023618070033]
18. *Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Мощенский Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 564. [*Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 563. https://doi.org/10.1134/S0036023617050047]
19. *Jinwu K., Baicheng L.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 309. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200
20. *Hillert M.* Phase equilibria, phase diagrams and phase transformation. Their thermodynamic basis. Cambridge University Press, 1998. 538 p.
21. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
22. *Луцык В.И.* Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
23. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещетина И.П.* Справочник по плавкости солевых систем. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
24. *Земсков В.С., Киселева Н.Н., Киселев Н.Н. и др.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 9. С. 1198.
25. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 382–388

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.32.654.42

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$–$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$

© 2021 г. Н. Н. Бушуев[a, *], Г. С. Тюльбенджян[a], Ю. А. Великодный[b], А. Н. Егорова[a], Т. Б. Шаталова[b]

[a] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

[b] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.
После доработки 14.09.2020 г.
Принята к публикации 20.09.2020 г.

Методами рентгенофазового, дифференциального термогравиметрического анализа и электронной микроскопии исследована система $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$–$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Определены пределы существования двух типов твердых растворов: на основе структуры гексагональной модификации α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в концентрационном интервале 10–70 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и на основе структуры ромбической модификации β-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в концентрационном интервале 85–100 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Ключевые слова: сульфат стронция, моногидрат двойного сульфата калия и лантана, термогравиметрия, рентгенография

DOI: 10.31857/S0044457X21030041

ВВЕДЕНИЕ

Ромбическая модификация безводного $CaSO_4$ является хорошим абсорбентом лантаноидов в виде $NaLn(SO_4)_2$, где Ln = La, Ce, Nd, в результате гетеровалентного замещения двух ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ и Ln^{3+}, имеющие близкие ионные радиусы. В работах [1–4] методом твердофазных реакций исследованы бинарные системы $CaSO_4$–$NaLn(SO_4)_2$ и определены области указанного выше изоморфного замещения. В работах [5, 6] установлены пределы аналогичного изоморфного замещения в структуре гексагональной модификации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. При изоморфном замещении в системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$–$CePO_4 \cdot 0.5H_2O$ происходит одновременная компенсация зарядов в катионной ($3Ca^{2+} = 2Ce^{3+}$) и анионной ($3[SO_4]^{2-} = 2[PO_4]^{3-}$) подрешетках структуры. Этот процесс требует больше времени для достижения равновесия по сравнению с системой $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$–$NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Структура $LnPO_4 \cdot 0.5H_2O$ наиболее устойчива для лантаноидов цериевой группы (La–Sm) [7]. В фосфорной кислоте (38 мас. % P_2O_5) реализуется структурная форма $CePO_4 \cdot 0.5H_2O$, изоморфная $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [8, 9]. Эти соединения образуют широкую область твердых растворов на основе структуры $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Структурное родство $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и указанных соединений РЗЭ позволяет использовать полугидрат сульфата кальция в качестве затравочного материала для сорбционного извлечения лантаноидов из растворов экстракционной фосфорной кислоты (**ЭФК**) с образованием твердых растворов на основе структуры $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Поиск дешевых адсорбентов РЗЭ из ЭФК без использования дорогостоящих ионообменных смол [10] или органических экстрагентов [11], в том числе на основе широко известного $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, имеет важное научное и практическое значение. Как показано в работе [12], присутствие солей натрия в растворах ЭФК приводит к уменьшению концентрации лантаноидов в жидкой фазе и образованию осадков $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$, где Ln = La–Sm. Однако использование абсорбционной способности ионов лантаноидов кристаллической матрицей $CaSO_4$ или $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ приводит к ряду существенных затруднений в процессе отделения соединений кальция от соединений лантаноидов [13–15].

Методами твердофазного синтеза при температуре выше 550°C была исследована безводная система $CaSO_4$–$KLa(SO_4)_2$, в которой не установлено образование промежуточных соединений или областей твердых растворов, что исключает возможность изоморфного включения лантаноидов в структуру безводной модификации $CaSO_4$ с участием ионов калия по схеме гетеровалентного замещения $K^+ + La^{3+} = 2Ca^{2+}$ вследствие большого различия их ионных радиусов [16].

Целью настоящей работы является изучение возможности гетеровалентного замещения достаточно близких по размеру ионов $K^+ + La^{3+} = 2Sr^{2+}$, что может предполагать использование $SrSO_4$ в качестве матрицы для извлечения РЗЭ из различных сульфатных систем калия и лантаноидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первый этап работы заключался в исследовании безводной системы $KLa(SO_4)_2–SrSO_4$ и изучении возможности образования кристаллогидратных форм в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O–SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Твердофазное взаимодействие исходных компонентов осуществлялось в широком концентрационном и температурном интервале с целью выяснения возможности образования индивидуальных соединений или твердых растворов в результате возможного гетеровалентного замещения $K^+ + La^{3+} = 2Sr^{2+}$ в катионной подрешетке структуры сульфатов.

Образцы для исследования безводной системы $KLa(SO_4)_2–SrSO_4$ готовили смешиванием стехиометрических количеств $KLa(SO_4)_2$, предварительно синтезированного методом твердофазных реакций при температуре 500°C исходя из K_2SO_4 (ч. д. а.) и $La_2(SO_4)_3$ (ч. д. а.), и образцов $SrSO_4$ (ч. д. а.) с шагом 10 мол. %. Образцы в количестве 1–2 г тщательно смешивали, перетирали в агатовой ступке и подвергали отжигу при 550°C в течение 30 ч с промежуточным перетиранием через каждые 5 ч отжига с целью увеличения скорости твердофазных реакций и достижения состояния равновесия.

В результате выполненных исследований, включающих рентгенографический анализ, в системе $KLa(SO_4)_2–SrSO_4$ не установлено какое-либо взаимодействие. Все образцы с различными стехиометрическими составами, отожженные ниже температуры разложения $KLa(SO_4)_2$ (905°C), содержали фазы исходных $KLa(SO_4)_2$ и $SrSO_4$ без видимого смещения дифракционных линий на соответствующих рентгенограммах, что исключает существование областей твердых растворов в указанной безводной системе.

С целью исследования возможности образования кристаллогидратных соединений в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O – SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ образцы с шагом 5–10 мол. % (при необходимости 2–3 мол. %) готовили из растворов с концентрацией нитрата калия и нитрата лантана 1 моль/л, с одной стороны, и раствора с концентрацией 1 моль/л нитрата стронция – с другой. Осаждение сульфатных осадков осуществляли внесением эквивалентного количества серной кислоты с концентрацией 1 моль/л в подготовленные смеси растворов нитратов. Полученные осадки тщательно отфильтровывали на мелкопористом стеклянном нутч-фильтре № 4 и промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления остаточной адсорбированной влаги.

Рентгенографический анализ выполняли с помощью фокусирующей камеры-монохроматора G-670 фирмы HUBER ($CuK_{\alpha 1}$-излучение, шаг измерения 2θ 0.005°) и программного комплекса WinXPOW (version 2.20 2006 г.) фирмы STOE. Термогравиметрический анализ (**ТГА**) и дифференциальную сканирующую калориметрию (**ДСК**) образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC в режиме ТГ–ДСК в динамическом потоке воздуха (30 мл/мин) при нагреве до 1000 или 1400°C со скоростью 1 град/мин. Образцы сульфатов массой 10 мг помещали в корундовый тигель и нагревали. Микроскопическое исследование концентратов РЗЭ выполнено в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV, оснащенного камерой X-max 20 мм.

Методом рентгенофазового анализа установлена кристаллизация чистого однофазного моногидрата состава $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ с параметрами тригональной ячейки a = 7.172(2), c = 13.286(2) Å (пр. гр. $P3_221$), очень близкими к параметрам этого соединения (a = 7.149, c = 13.244 Å), полученного в работе [17]. Аналогичным образом – смешиванием растворов нитрата стронция и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л – нами получен осадок чистого безводного сульфата стронция $SrSO_4$, кристаллизующегося в ромбической сингонии с параметрами a = 8.369(2), b = 5.355(2), c = 6.875(2) Å, V = 307.0(3) Å^3, которые очень близки к параметрам $SrSO_4$, определенным в работах [18, 19].

На рис. 1 приведена кривая потери массы (ТГ) образца исходного $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$, из которой видно, что при температуре 250–260°C происходит удаление всей кристаллогидратной воды. В результате термогравиметрических исследований системы $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O–SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ установлено, что кристаллогидратная вода в синтезированных образцах существует во всем концентрационном интервале, а ее количественное содержание позволяет рассматривать систему $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O–SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ как квазибинарную.

Гетеровалентное замещение двух ионов стронция на ионы калия и лантана стабилизирует существование метастабильной модификации полугидратной формы $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. В концентрационном интервале от 100 до 85 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ установлено существование области гомогенности, представляющей собой твердый раствор на основе структуры ромбической модификации β-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. В интервале концентраций 70–

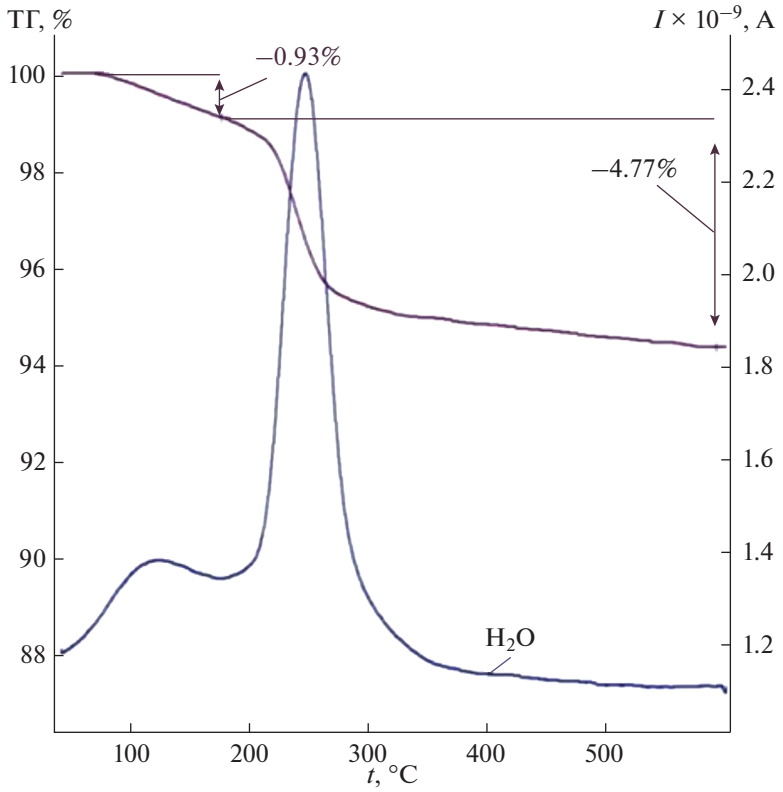


Рис. 1. Термограмма образца $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

10 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ образуется твердый раствор на основе гексагональной структуры α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, достаточно близкой к гексагональной модификации $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. В концентрационном интервале 10–0 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ существует двухфазная область, включающая исходный $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и образовавшийся твердый раствор на основе структуры α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Изоморфное гетеровалентное замещение двух атомов стронция на атомы калия и лантана в гексагональной структуре твердого раствора α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ протекает без строгого чередования атомов K, La, Sr. Такое статистическое распределение этих атомов сопровождается исчезновением некоторых дифракционных линий на соответствующих рентгенограммах. Статистическое расположение атомов в катионной подрешетке твердого раствора на основе α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ приводит к уменьшению параметра c в 2 раза по сравнению с параметром c достаточно близкой гексагональной структуры исходного образца $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. В табл. 1 представлены результаты индицирования линий рентгенограммы образца твердого раствора состава 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, свидетельствующие о его однофазности. Параметры его гексагональной элементарной ячейки равны: a = 7.208(2), c = 6.642(2) Å, V = 298.9(2) Å^3 (гексагональный тип структуры α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$). Существование подобной гексагональной модификации с близкими параметрами отмечалось нами в работах [18, 19], а также в работах других исследователей [20, 21].

На рис. 2 представлена термограмма образца 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, из которой видно, что основная потеря кристаллогидратной воды происходит в интервале температур 230–250°C, что близко к температуре дегидратации исходного чистого образца $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Остаточное количество воды удаляется при 350°C.

При температуре 250–260°C кристаллогидратная вода удаляется из образцов всех составов в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$–$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рис. 3).

На рис. 4а и 4б приведены соответственно электронные фотографии кристаллов исходного соединения $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и гексагональных кристаллов твердого раствора состава 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Как видно из фотографий, образование твердого раствора сопровождается уменьшением размеров кристаллов по сравнению с размером кристаллов $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. На рис. 4в приведена электронная фотография кристаллов твердого раствора (увеличение ×5000), на которой отчет-

Таблица 1. Результаты индицирования линий рентгенограммы образца состава 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$

d, Å	I, %	hkl	$2\theta_{эксп}$, град	$2\theta_{расч}$, град	$2\theta_{эксп} - 2\theta_{расч}$, град
6.241	51.2	100	14.179	14.176	0.0036
4.547	16.1	101	19.506	19.499	0.0065
3.605	62.0	110	24.678	24.681	–0.0025
3.162	2.7	111	28.203	28.147	0.0562
3.122	98.1	200	28.569	28.574	–0.0056
2.932	100.0	102	30.467	30.466	0.0017
2.825	0.9	201	31.643	31.648	–0.0048
2.442	15.0	112	36.769	36.771	–0.0025
2.360	10.4	210	38.109	38.109	0.0007
2.274	6.1	202	39.601	39.594	0.0066
2.224	32.4	211	40.539	40.541	–0.0020
2.217	14.9	003	40.661	40.724	–0.0622
2.086	2.2	103	43.335	43.330	0.0055
1.9859	12.9	301	45.646	45.650	–0.0045
1.9236	55.0	212	47.211	47.217	–0.0057
1.8863	3.3	113	48.203	48.202	0.0015
1.8042	11.6	203	50.549	50.501	0.0476
1.7636	20.1	302	51.796	51.806	–0.0102
1.7398	1.5	221	52.559	52.578	–0.0192
1.7318	18.4	310	52.822	52.833	–0.0117
1.6754	2.8	311	54.745	54.744	0.0016
1.6158	1.0	213	56.942	56.995	–0.0529
1.6049	4.9	104	57.366	57.378	–0.0125
1.5842	4.3	222	58.188	58.199	–0.0106

ливо видна игольчатая форма, характерная для гексагональных кристаллитов.

На рис. 5а и 5б приведены соответственно электронные фотографии кристаллов исходного соединения $SrSO_4$ и кристаллов впервые обнаруженного нами твердого раствора на основе ромбической модификации β-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Образование твердого раствора также сопровождается уменьшением размеров кристаллов по сравнению с образцом безводного ромбического $SrSO_4$. При увеличении в 5000 раз отчетливо видна характерная ромбическая огранка (рис. 5в). Параметры элементарной ромбической ячейки твердого раствора 11 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + + 89 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ на основе ромбической модификации β-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ составляют: $a = 8.389(2)$, $b = 5.364(2)$, $c = 6.879(2)$ Å, $V = 310(3)$ Å^3.

Следует отметить, что образцы в интервале концентраций 85–70 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ содержат как β-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, так и α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Такое неустойчивое состояние сопровождается образованием рентгеноаморфной фазы, состав которой ориентировочно отвечает $SrSO_4 \cdot 2H_2O$. На рис. 3 приведена кривая потери массы (ТГ) при нагревании образца, содержащего 80 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Видно, что исходный образец содержит избыточное количество адсорбированной влаги по сравнению со стехиометрическим содержанием влаги в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$–$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. При нагревании этого образца при 120°C происходит интенсивная потеря воды в результате разложения предполагаемой фазы $SrSO_4 \cdot 2H_2O$. Как видно из термограмм, приведенных на рис. 2 и 3, окончательная потеря кристаллогидратной воды завершается при температуре 230–250°C, что характерно для всех образцов системы $KLa(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot H_2O$–$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Определить точный состав и структуру рентгеноаморфной фазы, существующей в области концентраций 85–70 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, нам не удалось. Однако на рентгенограмме образца 80 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ нами обнаружены следы метастабильной моноклинной модификации сульфата стронция с неуказанным количеством кристаллогидратной воды, упомянутой в работе Takahashi S. [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами [20] установлено образование гексагональной кристаллогидратной формы $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ с параметрами ячейки $a = 7.178$, $b = c = 6.589$ Å, которая существует при нормальной влажности, давлении и комнатной температуре только в течение 120 мин. В отличие от работы [20], образцы полученного нами твердого раствора на основе $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, имеющие аналогичную гексагональную структуру, достаточно устойчивы и стабилизированы за счет гетеровалентного замещения $2Sr^{2+} = K^+ + La^{3+}$. Например, твердый раствор состава 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может существовать в течение нескольких месяцев при обычных условиях. При нагревании гексагональный полугидрат сульфата стронция $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ полностью обезвоживается с переходом в ромбическую структуру $SrSO_4$. Изоморфное замещение двух ионов Sr^{2+} на ионы K^+ и La^{3+} в областях существования твердых растворов с ростом содержания $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ сопровождается незначительным увеличением объема элементарной ячейки вследствие большего размера иона K^+ (1.38 Å) по сравнению с ионом Sr^{2+} (1.16 Å) [23].

В результате проведенного исследования установлено, что в концентрационной области 100–90 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ существует твердый раствор на основе ромбической структуры β-$SrSO_4 \cdot$ $\cdot 0.5H_2O$, содержащий кристаллогидратную воду.

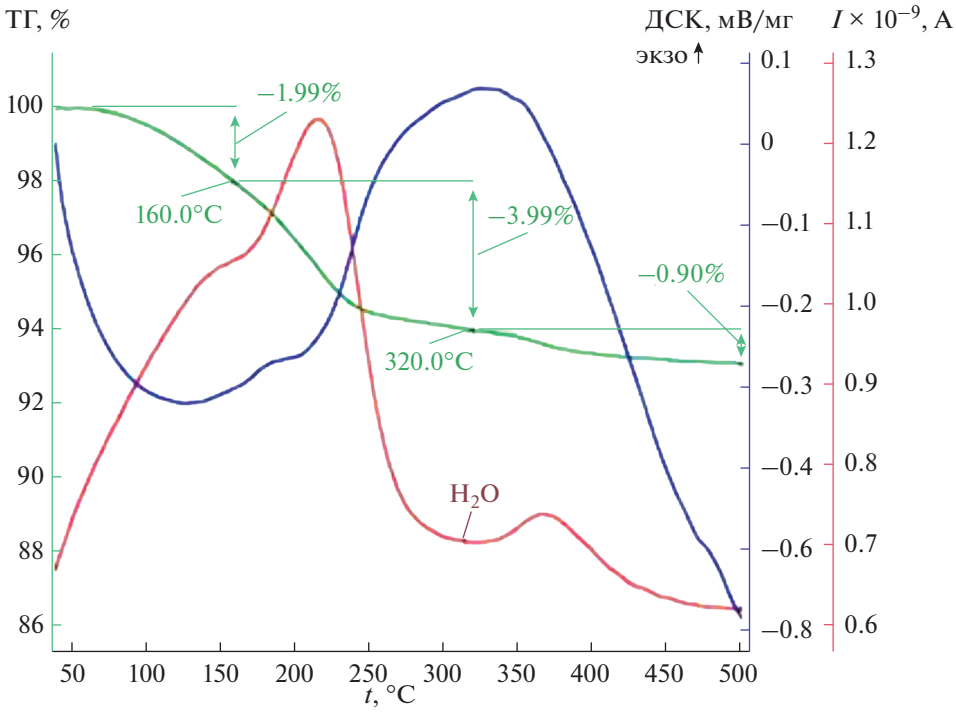


Рис. 2. Термограмма образца 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

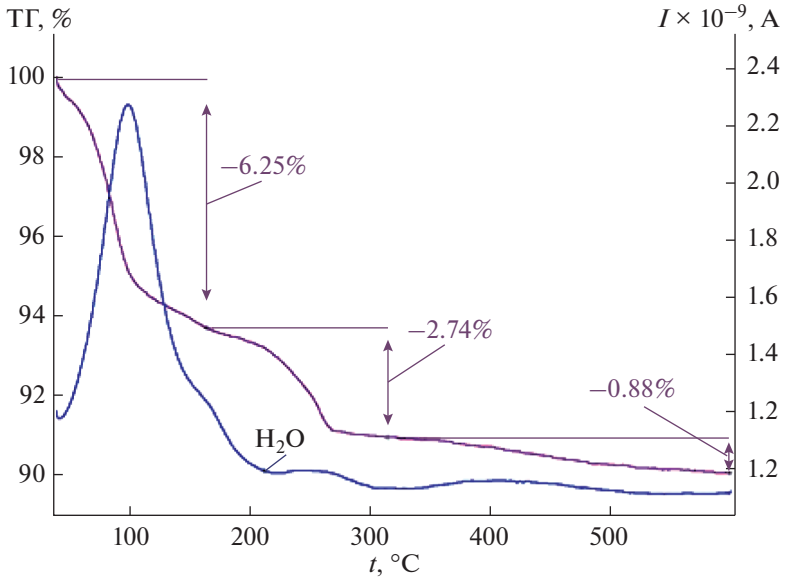


Рис. 3. Термограмма образца 20% $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 80% $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Увеличение объема элементарной ячейки от 307.7 Å^3 (100 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$) до 310.0 Å^3 (90 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$) объясняется замещением ионов стронция на более крупные ионы калия. В концентрационной области 90–70 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ существует два вида твердых растворов: на основе ромбической модификации β-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и на основе гексагональной модификации α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. В концентрационной области 70–10 мол. % α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ сохраняется область твердого раствора на основе гексагональной структуры α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ с увеличением объема элементарной ячейки от 297.6 до 300.7 Å^3. В области концентраций 10–0 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$

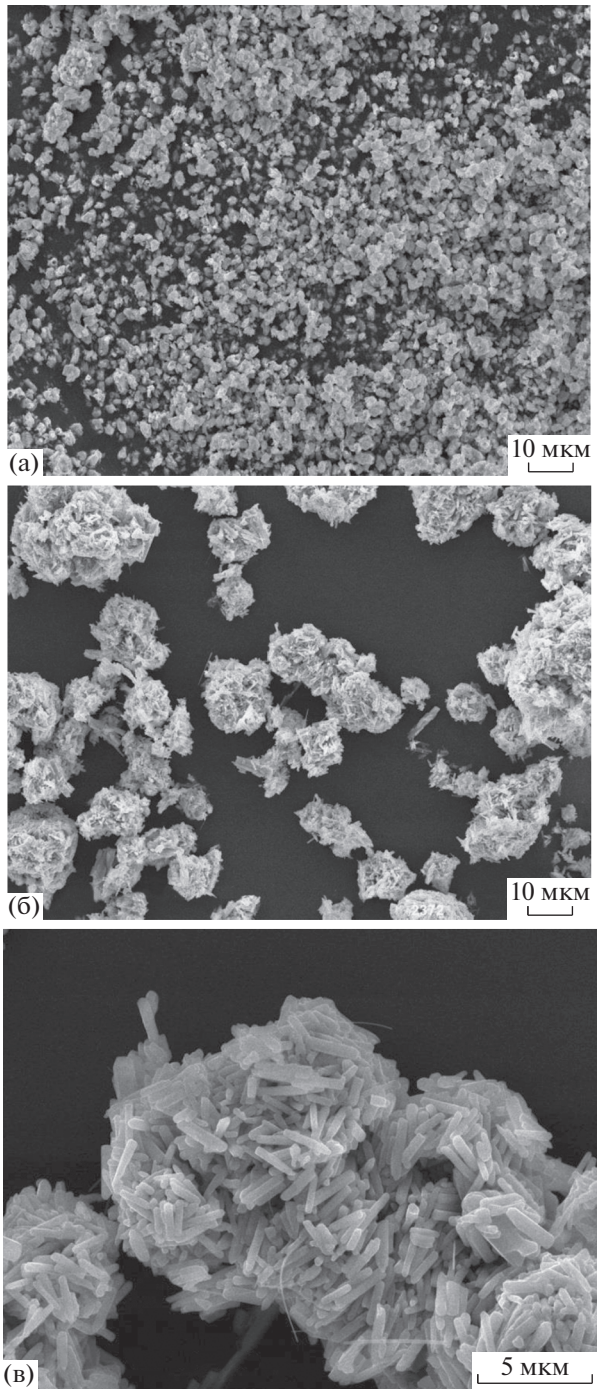


Рис. 4. Макроснимки образцов: а – $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (×1000), б и в – 33.3 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + + 66.7 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (×1000 и ×5000 соответственно).

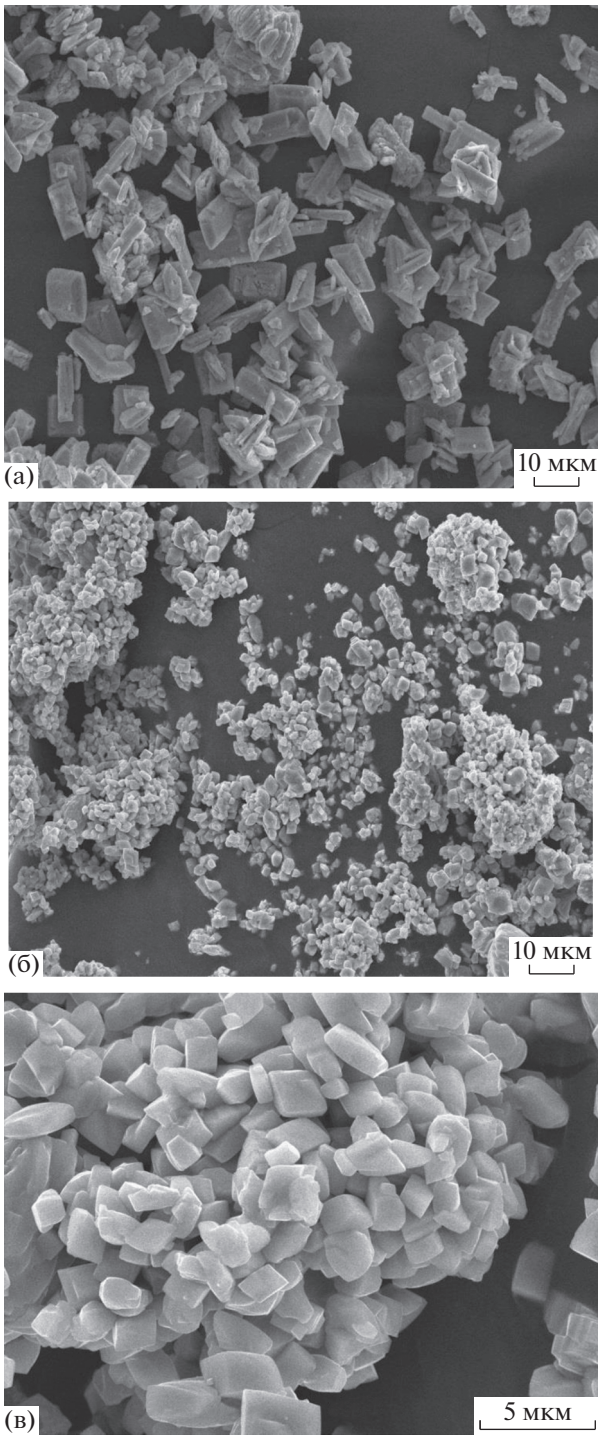


Рис. 5. Макроснимки образцов: а – $SrSO_4$ (×1000), б и в – 11 мол. % $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 89 мол. % $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (×1000 и ×5000 соответственно).

присутствуют две фазы: исходный $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и твердый раствор на основе α-$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Установленное нами существование различных неустойчивых кристаллогидратных форм сульфата стронция позволяет предположить следующую схему превращений при нагревании с последовательным повышением симметрии кристаллизующихся фаз: $SrSO_4 \cdot 2H_2O$ (возможно, моноклинная) $\rightarrow$ $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (ромбическая) $\rightarrow$ $\rightarrow$ $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (гексагональная) $\rightarrow$ $SrSO_4$ (ромбическая) $\rightarrow$ $SrSO_4$ (кубическая выше 1280°C).

Эта схема аналогична предложенной нами [24] для фазовых превращений сульфата кальция в процессе нагревания: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (моноклинная) $\rightarrow$ $\rightarrow CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (моноклинная–псевдогексагональная) $\rightarrow CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (гексагональная) $\rightarrow$ $\rightarrow CaSO_4$ (ромбическая) $\rightarrow CaSO_4$ (кубическая выше 1200°C).

Установленная нами возможность гетеровалентного замещения ионов по схеме $2Sr^{2+} = K^+ + La^{3+}$ с образованием твердых растворов на основе $SrSO_4$ предполагает его использование в качестве абсорбента для извлечения РЗЭ из различных водосодержащих сульфатных систем калия и лантана. Отжиг полученных кристаллогидратных форм твердых растворов на основе ромбической или гексагональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ при температурах выше 250–260°C предполагает разложение твердого раствора с образованием практически нерастворимой безводной ромбической модификации $SrSO_4$ и достаточно растворимой фазы $KLa(SO_4)_2$, растворимость которой в 20–50 раз выше по сравнению с $SrSO_4$ [12]. В результате водной обработки или при выщелачивании отожженных образцов возможно полное отделение лантаноидов от стронция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены фазовые равновесия в системах $KLa(SO_4)_2$–$SrSO_4$ и $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$–$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Взаимное растворение компонентов в безводной системе не обнаружено. В системе, образованной кристаллогидратами, установлено существование твердых растворов на основе структур ромбической и гексагональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Возможность протекания гетеровалентного замещения $2Sr^{2+} = K^+ + La^{3+}$ в этой системе, приводящего к образованию твердых растворов, позволяет предполагать перспективность использования $SrSO_4$ в качестве матрицы для извлечения РЗЭ из различных сульфатных систем калия и лантаноидов, что предполагает практическую значимость предпринятого авторами исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бушуев Н.Н.* Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция / Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 31 с.
2. *Bushuev N.N., Tavrovskaya A.Ya., Babaev S.N., Egorova A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1989. V. 34. № 1. P. 100. [*Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.И., Егорова А.Н.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 179.]
3. *Bushuev N.N., Efremov O.I., Tavrovskaya A.Ya.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 3. P. 418. [*Бушуев Н.Н., Ефремов О.Н., Тавровская А.Я.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 743.]
4. *Bushuev N.N., Tavrovskaya A.Ya., Zaitsev P.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 9. P. 1384. [*Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2420.]
5. *Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В.* Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 36 с.
6. *Bushuev N.N., Nabiev A.G., Petropavlovskiy I.A., Smirnova I.S.* // Russ. J. Appl. Chem. 1988. V. 61. № 10. P. 1973. [*Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С.*// Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153.]
7. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9685.
8. *Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219. [*Скогарева Л.С., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1276.]
9. *Mesbah A., Clavier N., Elkaim E.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 10. P. 5090.
10. *Kumar B.N., Radhika S., Reddy B.R.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 160. № 1. P. 138.
11. *Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L., Reddy B.R.* // Separation Purification Technol. 2010. V. 75. № 3. P. 295.
12. *Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 1. P. 1. [*Локшин Е.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 3.]
13. *Bushuev N.N., Zinin D.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 161. [*Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 173.]
14. *Zinin D.S., Bushuev N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 251. [*Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 239.]
15. *Zinin D.S., Bushuev N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1211. [*Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1189.]
16. *Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31. № 4. С. 61.
17. *Kazmierczak K., Henning A. Höppe* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 9. P. 2087.
18. *Bushuev N.N., Nabiev A.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 11. P. 1708. [*Бушуев Н.Н., Набиев А.Г.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 11. С. 2962.]
19. *Bushuev N.N., Nikonova N.S., Mishenina N.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 2. P. 2991. [*Бушуев Н.Н., Никонова Н.С., Мишенина Н.В.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 531.]
20. *Satoshi Takahashi, Masanobu Seki, Katsumi Setoyama* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 2219.
21. *Carlos M. Pina, Alvaro Tamayo* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 92. P. 220.
22. ICDD. card № 44-0375 // Takahashi S. // Kougakuin University. Japan. Private Communication. 1993.
23. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. P. 925.
24. *Bushuev N.N., Maslennikov B.M., Borisov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1983. V. 28. № 10. P. 1404. [*Бушуев Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2469.]

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 389–395

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.831.4+547.442.3+539.1.074.9

β-ДИКЕТОНАТЫ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ Zr-СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

© 2021 г.
Л. Б. Безруков[a], Г. Я. Новикова[a, *], Е. А. Янович[a], Б. В. Локшин[b], В. П. Моргалюк[b], А. И. Костылев[c], Н. А. Корсакова[c]

[a] *Институт ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия*

[b] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия*

[c] *АО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина", 2-й Муринский пр-т, 28, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

**e-mail: g-novikova@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.
После доработки 11.09.2020 г.
Принята к публикации 14.09.2020 г.

С целью создания низкофоновых Zr-содержащих жидких органических сцинтилляторов изучены β-дикетонаты циркония – синтезированный дипивалоилметанат и коммерчески доступный ацетилацетонат. Исследована их растворимость в органических растворителях – линейном алкилбензоле и псевдокумоле. Измерено поглощение света в псевдокумоле и гексане, а также световыход сцинтиллятора с введенными β-дикетонатами в зависимости от концентрации циркония и сцинтилляционных добавок. Показано, что световыход сцинтиллятора имеет высокое значение (>60%) только при малых концентрациях циркония (не более 2.5 г/л).

Ключевые слова: цирконий, ацетилацетонат, дипивалоилметанат, псевдокумол, световыход, сцинтиллятор

DOI: 10.31857/S0044457X2103003X

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых привлекательных свойств β-дикетонатов металлов является термическая устойчивость и способность возгоняться без разложения, благодаря чему они широко применяются для получения пленок и покрытий методом MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition) [1–5], а также для газофазного разделения изотопов.

В последнее время β-дикетонаты металлов нашли новое применение в области нейтринной физики как вещества, подходящие для создания металлсодержащих жидких органических сцинтилляторов, в частности, в эксперименте Double Chooz [6] для создания Gd-содержащего сцинтиллятора был использован дипивалоилметанат гадолиния.

Стабильность и высокая летучесть β-дикетонатов особенно важны для создания сцинтилляторов в экспериментах, предназначенных для поиска редких событий, таких как измерение потока солнечных нейтрино [7] или поиск двойного безнейтринного β-распада [8], регистрация которого крайне важна для определения массы нейтрино.

Надежная идентификация редких событий в сцинтилляторе требует низкого уровня его собственного радиоактивного фона, что подразумевает глубокую очистку от примесей радиоактивных элементов всех его компонентов: растворителя, сцинтилляционных добавок и вводимых в него соединений. Достоинством β-дикетонатов металлов является их способность к очистке от U и Th методом сублимации непосредственно перед введением их в сцинтиллятор, поскольку давление паров β-дикетонатов тяжелых металлов, таких как уран и торий, ниже давления паров более легких металлов, таких как In, Nd, Zr [9]. Важна также устойчивость этих соединений в органических растворителях, поскольку в силу редкости регистрируемых событий сцинтилляторы, предназначенные для их регистрации, должны сохранять свои рабочие характеристики длительное время.

В нашей предыдущей публикации [10] мы исследовали летучие комплексы β-дикетонатов неодима для создания Nd-содержащих сцинтилляторов, предназначенных для поиска и регистрации двойного безнейтринного β-распада на изотопе неодима ^{150}Nd. Наряду с изотопом ^{150}Nd большая вероятность такого вида распада существует и для изотопа ^{96}Zr [11]. Однако содержание этого изотопа в природной смеси изотопов циркония составляет 2.8%, поэтому так же, как в слу-

чае с ^{150}Nd, необходимо предварительное обогащение Zr по изотопу ^{96}Zr. Проблема обогащения циркония существует уже давно, но интерес был направлен на его легкий изотоп ^{90}Zr, так как именно этот изотоп имеет наименьшее сечение реакции с нейтронами и не образует радиоактивных элементов при использовании циркония в конструкционных материалах ядерной энергетики. На настоящее время известно много исследовательских работ и патентов, посвященных методам разделения изотопов циркония, например, в работе [12] именно летучие β-дикетонаты циркония рассматриваются как перспективные материалы для газофазного разделения изотопов циркония.

В предлагаемой работе авторы не ставили своей целью поиск наиболее летучих соединений циркония, а только исследовали принципиальную возможность использования β-дикетонатов циркония для создания Zr-содержащих жидких органических сцинтилляторов, предназначенных для регистрации безнейтринного двойного β-распада изотопа ^{96}Zr.

В настоящее время разрабатывается проект ZICOS (Zirconium complex in organic liquid scintillator) [13–15] для поиска двойного безнейтринного β-распада на изотопе ^{96}Zr, где рассматривается *тетракис*-изопропилацетоацетат циркония, а в качестве растворителя – анизол. Альтернативой может служить сцинтиллятор [16], в котором цирконий загружается в органический растворитель в виде наночастиц ZrO_2 (4–10 микрон), поверхность которых модифицирована молекулами карбоновых кислот (6-фенилгексановой или 3-фенилпропионовой), а в качестве растворителя используется толуол.

В настоящей работе показано, что для создания Zr-содержащих сцинтилляторов может быть использован дипивалоилметанат циркония, а в качестве растворителя хорошо подходит псевдокумол, который прекрасно зарекомендовал себя в эксперименте Борексино [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали цирконий(IV) хлорид безводный ($ZrCl_4$, 99.5% чистоты), 2,4-пентандион (ацетилацетон, **HAA**, 99.5% чистоты, ГОСТ 10259-78-ЧДА), 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион (дипивалоилметан, **HDPM**, 99% чистоты) производства компании ДалХим. Ацетилацетонат циркония ($Zr(AA)_4$) производства ABCR перед использованием очищали сублимацией в вакууме (0.05 торр).

Триоктилфосфиноксид (**TOPO**, 99.9%, Aldrich), 2,5-дифенилоксазол (**PPO**), 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазол (**BPO**), 1,4-ди-(5-фенил-2-оксазолил)бензол (**POPOP**) перекристаллизовывали из гептана. 2-Метилвалериановую кислоту (**H-2MVA**, 98%, Acros Organics) очищали перегонкой в вакууме (14 торр), 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол, **PC**, 98%, Acros Organics) и линейный алкилбензол (**ЛАБ**, марка А, ТУ 2414-028-05766480-2006, ООО "Кинеф") – путем пропускания через колонку с Al_2O_3 (ч, ТУ-6-09-3916, ООО "Русхим"); ЛАБ – смесь алкилбензолов с общей формулой $C_6H_5C_nH_{2n+1}$, где $n = 10–13$.

Очистку β-дикетонатов циркония проводили методом сублимации с использованием стеклянной печи Buchi B-585.

Элементный анализ на C и H осуществляли на автоматическом анализаторе Carlo Erba 1106.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 70v (ФРГ) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (**НПВО**) с использованием приставки НПВО GladyATR (Pike, США) с алмазным рабочим элементом, область измерений 4000–400 см$^{-1}$, спектральное разрешение 4 см$^{-1}$. Спектры получены непосредственно для порошкообразных образцов без специальной предварительной подготовки. Измеренные спектры НПВО корректировали с применением входящей в состав программного обеспечения OPUS 7 программы для учета зависимости глубины проникновения излучения в образец от длины волны.

UV/VIS-спектры растворов β-дикетонатов циркония в псевдокумоле и гексане регистрировали на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 35 с использованием 10 и 100 мм кварцевых кювет.

Концентрацию циркония в образцах определяли методом комплексонометрического титрования в кислой среде по модифицированной методике [18]. Для этого к 5 мл 2 М раствора соляной кислоты добавляли аликвоту раствора β-дикетоната циркония (обычно 0.1 мл) и индикатор ксиленоловый оранжевый. Далее титрование осуществляли 0.005 М раствором трилона-Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Содержание Fe, U, Th в образце $Zr(AA)_4$ определяли методом ICP MS на приборе Perkin Elmer Naxlon 300D в РХТУ им. Менделеева.

Световыход сцинтиллятора (величина, которая определяется количеством фотонов на единицу поглощенной энергии) измеряли с помощью многоканального амплитудного анализатора. В качестве источника возбуждения использовали гамма-кванты от радиоактивного источника ^{137}Cs. Методика измерений и анализа описана ранее [19]. В представленных результатах приведена относительная величина световыхода, т.е. процентное отношение световыхода сцинтиллятора, с введенным соединением циркония к световыходу незагруженного сцинтиллятора. Световыход не загруженного цирконием сцинтиллятора на ос-

нове псевдокумола с добавкой ВРО (3 г/л) принимали за 100%.

Синтез *тетракис*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)циркония(IV) (дипивалоилметанат циркония, $Zr(ДПМ)_4$) выполнен по модифицированной методике [20].

К раствору 21.4 г (17.9 мл, 86 ммоль) 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-диона в 30 мл метанола при 0°С и перемешивании медленно по каплям добавляли раствор 5.0 г (89 ммоль) КОН в 10 мл метанола и перемешивали еще 1 ч при этой же температуре. Затем, поддерживая температуру 0°С, при перемешивании медленно по каплям добавляли раствор 5 г (21.5 ммоль) $ZrCl_4$ в 30 мл метанола, после чего перемешивали еще 30 мин при 0°С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом (15 мл × 2), охлажденным до 0°С. Фильтрат упаривали в вакууме (14 торр) при 20°С, твердый остаток очищали возгонкой при 170°С в вакууме 5×10^{-2} торр. Получено 16.75 г (70%) дипивалоилметаната циркония.

	C	H	Zr
Найдено, %:	64.04;	9.25;	11.19.
Для $(C_{11}H_{19}O_2)_4Zr$ (M = 824.34)			
вычислено, %:	64.11;	9.29;	11.07.

Получение сцинтилляционного раствора смесей $Zr(AA)_4$ с ТОРО при мольном соотношении 1 : 1

К раствору 0.267 г $Zr(AA)_4$ (0.55 ммоль) в 5 мл бензола при 20°С и перемешивании добавляли 0.211 г ТОРО (0.55 ммоль) в 2 мл бензола, перемешивали 30 мин и упаривали бензол в вакууме (14 торр) при 20°С. Отобрали 0.215 г для ИК-спектроскопического анализа. Остаток (0.263 г) растворили в 5 мл раствора ВРО (3 г/л) в псевдокумоле.

Сцинтилляционные растворы смесей $Zr(AA)_4$ с ТОРО при мольном соотношении 1 : 2 и $Zr(AA)_4$ с 2-метилвалериановой кислотой при мольном соотношении 1 : 3 получали аналогично.

Полученные таким способом растворы смесей ацетилацетонатов циркония с ТОРО и 2-метилвалериановой кислотой были использованы сразу после приготовления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из главных характеристик любых сцинтилляторов является световыход – количество фотонов на единицу поглощенной энергии.

Поэтому при выборе новых соединений, предназначенных для введения в жидкий сцинтиллятор, прежде всего необходимо выяснить их растворимость в сцинтилляционных растворителях и влияние на световыход.

Таблица 1. Световыход сцинтиллятора с растворенным $Zr(AA)_4$ в зависимости от концентрации PPO, POPOP и Zr. (Погрешность измерения световыхода ~3%)

Концентрация			Световыход, %
Zr, г/л	PPO, г/л	POPOP, мг/л	
5.6	6	50	14
5.6	9	50	18
5.6	12	50	22
5.6	18	50	23
5.6	24	50	25
5.6	24	450	39
5.6	24	1000	55
2.8	12	500	73

Исследования были начаты на самых доступных β-дикетонатах циркония – ацетилацетонатах.

Установлено, что коммерчески доступные ацетилацетонаты циркония (производитель ABCR) практически не растворяются ни в псевдокумоле, ни в ЛАБе. Но эти же реактивы, подвергнутые операции возгонки, так же как и свежесинтезированные $Zr(AA)_4$, хорошо растворяются в бензоле и псевдокумоле и только в ЛАБе практически не растворяются.

Поэтому псевдокумол был выбран в качестве основного растворителя для исследования зависимости световыхода этих растворов от концентрации циркония и введенных в раствор сцинтилляционных добавок (PPO и POPOP). Были приготовлены растворы $Zr(AA)_4$ с концентрацией Zr 5.6 г/л. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Из результатов табл. 1 видно, что хороший световыход (~55%) достигается только при высоких концентрациях используемых сцинтилляционных добавок PPO и POPOP. Уменьшение концентрации циркония вдвое увеличивает световыход до 73% при вдвое меньших концентрациях сцинтилляционных добавок.

Использование ВРО вместо PPO повышает световыход Zr-содержащих сцинтилляторов, что можно видеть из табл. 2.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1 и 2, при использовании ВРО хороший световыход (62%) достигается при концентрации ВРО 9 г/л и POPOP 50 мг/л, а в случае использования PPO близкий световыход (55%) достигается при концентрации PPO 24 г/л, а POPOP 1 г/л.

Таблица 2. Световыход сцинтиллятора с растворенным $Zr(AA)_4$ в зависимости от концентрации BPO, POPOP и Zr. (Погрешность измерения световыхода ~3%)

Концентрация			Световыход, %
Zr, г/л	BPO, г/л	POPOP, мг/л	
5.6	3	50	38
5.6	6	50	51
5.6	9	50	62
5.6	12	50	67
5.6	15	50	71

Таблица 3. Световыход сцинтиллятора с растворенным $Zr(AA)_4$ с TOPO и H-2MVA в зависимости от концентрации Zr. (Погрешность измерения световыхода ~3%)

Соединение	Световыход, % PC (BPO – 3 г/л)		
	Zr 1.25 г/л	Zr 2.5 г/л	Zr 5 г/л
$Zr(AA)_4$ + 3H-2MVA	54	27	9
$Zr(AA)_4$ + TOPO	60	42	25
$Zr(AA)_4$ + 2TOPO	69	43	28
$Zr(AA)_4$	–	–	36

Исследование стабильности $Zr(AA)_4$ и сцинтилляторов на его основе

Оказалось, что со временем растворимость свежевозогнанного ацетилацетоната циркония падает.

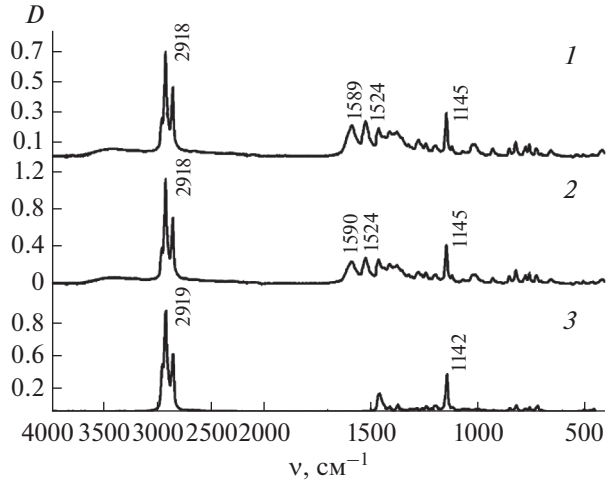


Рис. 1. ИК-спектры поглощения смеси $Zr(AA)_4$ с TOPO в мольном соотношении 1 : 2 (*1*), 1 : 1 (*2*), чистого TOPO (*3*).

Более того, растворы $Zr(AA)_4$ в псевдокумоле, полученные из свежевозогнанного $Zr(AA)_4$, также нестабильны при контакте с воздухом – через несколько недель наблюдается пожелтение растворов и выпадение осадка.

Для повышения растворимости и стабильности растворов $Zr(AA)_4$ в псевдокумоле было предложено добавлять TOPO (в мольном отношении 1 : 1 и 1 : 2) и H-2MVA (в мольном отношении 1 : 3). Согласно [21], такие добавки повышают стабильность Gd-содержащих сцинтилляторов. Однако в случае с цирконием добавление TOPO не улучшает стабильность растворов с $Zr(AA)_4$. И это вполне объяснимо, так как цирконий, в отличие от гадолиния, который относится к *f*-элементам и имеет высокое координационное число, образует координационно-насыщенные соединения, и при добавлении TOPO образуется не прочный комплекс, как в случае с гадолинием [21], а простая смесь ацетилацетоната циркония и TOPO, что подтверждает ИК-спектроскопический анализ. Полученные ИК-спектры смесей $Zr(AA)_4$ и TOPO в мольном соотношении 1 : 1 и 1 : 2 и чистого TOPO представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что полоса поглощения фосфорильной группы (P=O) во всех трех спектрах имеет практически одно и то же значение (1145 $см^{-1}$) и не смещается в низкочастотную сторону, как при образовании прочного комплекса. На основании этого можно сделать вывод, что TOPO не входит в координационную сферу циркония.

Был также измерен световыход растворов $Zr(AA)_4$ с добавками TOPO и H-2MVA в зависимости от концентрации циркония при неизменной концентрации BPO. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что введение TOPO и H-2MVA приводит к уменьшению световыхода по сравнению с чистым $Zr(AA)_4$. При этом наибольшее влияние на световыход оказывает добавка H-2MVA.

Для проверки стабильности сцинтилляторов, приготовленных на основе чистого $Zr(AA)_4$ и с добавками TOPO и H-2MVA, они были оставлены на хранение в течение 4 мес при контакте с воздухом. Оказалось, что в образцах с добавкой TOPO наблюдалось выпадение осадка и уменьшение концентрации циркония. В образце с добавкой H-2MVA выпадение осадка не наблюдали, и концентрация циркония оставалась неизменной. Это можно объяснить тем, что добавка кислоты способствовала подавлению гидролиза $Zr(AA)_4$.

Следует также отметить, что во всех образцах при хранении на воздухе наблюдалось пожелтение раствора.

Можно предположить, что пожелтение раствора связано с окислением псевдокумола кислородом воздуха, которое каталитически ускоряется в присутствии ацетилацетоната циркония(IV). Так, из литературных данных известно, что металлические соли органических кислот могут использоваться как катализаторы в процессах окисления органических соединений [22, 23]. В работе [24] исследовали окисление ЛАБ в присутствии карбоксилатов гадолиния, и было отмечено, что скорость окисления растворителя (ЛАБ) в присутствии солей гадолиния выше, чем скорость окисления чистого ЛАБ.

Предположение об окислении псевдокумола в присутствии $Zr(AA)_4$ согласуется с анализом UV/VIS спектров растворов $Zr(AA)_4$ в псевдокумоле, которые хранились в течение 4 мес при контакте с воздухом. Спектры представлены на рис. 2 (спектры снимали в 1 см кюветах по отношению к свежеочищенному псевдокумолу).

В спектрах $Zr(AA)_4$ в псевдокумоле после хранения на воздухе появляется дополнительный пик в более длинноволновой области по сравнению с пиком самого ацетилацетоната. (Максимум поглощения ацетилацетоната циркония в псевдокумоле находится при 294 нм и сдвигается в длинноволновую область при увеличении концентрации.) Полоса поглощения в области 340–360 нм, на наш взгляд, связана с продуктами окисления псевдокумола. Это подтверждается также литературными данными. Так, в работе [15] был исследован раствор изопропилацетоацетата циркония в анизоле и замечено, что после хранения его на воздухе в спектрах поглощения появляется дополнительный пик, который не наблюдался при хранении раствора в атмосфере азота.

Поэтому весьма вероятно, что β-дикетонаты циркония могут выступать в роли катализаторов процессов окисления алкилбензолов кислородом воздуха, однако это требует дополнительных исследований.

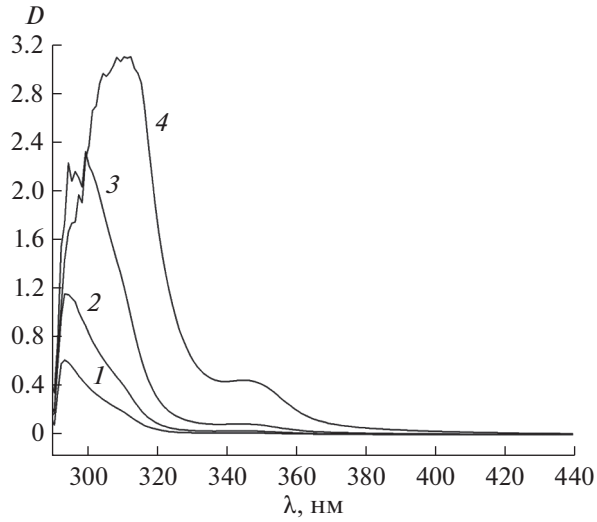


Рис. 2. Спектры поглощения в УФ- и видимой областях $Zr(AA)_4$ в псевдокумоле после 4 мес хранения при контакте с воздухом. $c_{Zr} = 1 \times 10^{-4}$ (*1*), 2×10^{-4} (*2*), 5.6×10^{-4} (*3*), 16×10^{-4} моль/л (*4*).

Анализ содержания Fe, U, Th методом ICP MS

Возможной причиной пожелтения растворов соединений циркония может быть также загрязнение циркония примесью железа. Для решения этой задачи был выполнен анализ на содержание примесей железа в $Zr(AA)_4$ методом ICP MS одновременно с анализом содержания тория и урана.

Результаты ICP MS анализа приведены в табл. 4.

Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что содержание железа в ацетилацетонате циркония довольно высокое, это нужно учитывать при выборе соединений циркония для создания сцинтилляторов на его основе. Возможно, в дальнейшем необходимо будет проводить предварительную очистку от солей железа.

Содержание урана и тория в цирконии меньше, чем в неодиме [8], но дополнительная очистка от них также необходима.

Исследование $Zr(DPM)_4$

Дипивалоилметанат циркония в силу большей разветвленности концевых групп, стерически затрудняющих образование межмолекулярных ассоциатов, является более стабильным в растворах соединением по сравнению с $Zr(AA)_4$, однако имеет более интенсивное поглощение в исследованной спектральной области. Это подтверждает-

Таблица 4. Содержание Th, U, Fe в $Zr(AA)_4$

Элемент	Концентрация, ppb	Стандартная отклонение, ppb	Относительное стандартное отклонение, %
Th	7.7	1.1	14
U	3.9	0.4	9
Fe	8000	450	6

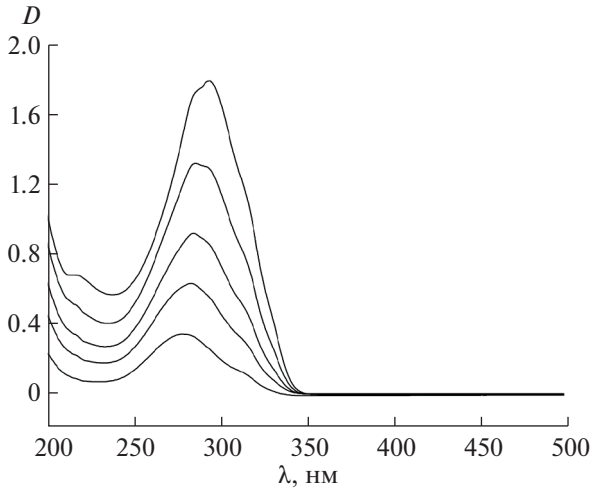


Рис. 3. Спектры поглощения в УФ- и видимой области $Zr(DPM)_4$ в гексане. Концентрация Zr снизу вверх: (1.2; 2.2; 3.3; 4.9; 6.5) × 10^{-5} моль/л.

ся UV-VS спектрами $Zr(DPM)_4$ в гексане, представленными на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что в гексане максимум поглощения $Zr(DPM)_4$ сдвигается вправо по мере увеличения концентрации от 279 нм (при $c = 1.2 \times 10^{-5}$ моль/л) до 295 нм (при $c = 6.5 \times 10^{-5}$ моль/л). Коэффициент экстинкции в максимуме, вычисленный из приведенных спектров, составляет 28000 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$.

Результаты измерения световыхода сцинтиллятора с использованием $Zr(DPM)_4$ (растворитель псевдокумол) в зависимости от концентрации циркония и BPO (POPOP не добавляли) представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5 видно, что высокий световыход получается только при малых концентрациях $Zr(DPM)_4$ и высоких концентрациях BPO, как и в случае с ацетилацетонатом циркония.

Таблица 5. Световыход сцинтиллятора с растворенным $Zr(DPM)_4$ в зависимости от концентрации Zr и BPO (погрешность измерения световыхода ~3%)

Концентрация, г/л		Световыход, %
Zr	BPO	
5	3	20
5	6	30
5	9	36
2.5	4.5	47
2.5	9	63
1.25	4.5	64
1.25	9	79

Этот вывод согласуется также с выводом, сделанным в нашей предыдущей работе [10], в которой исследовали летучие комплексы фторсодержащих β-дикетонатов неодима и сравнивали световыход сцинтилляторов с добавленными β-дикетонатами со световыходом сцинтиллятора с добавкой карбоксилата (3,5,5-триметилгексаноата неодима).

Поэтому авторы считают, что β-дикетонаты металлов при использовании их в жидких органических сцинтилляторах позволяют получить хороший световыход только при малых концентрациях металлов, при этом световыход не зависит от длины и разветвленности алкильных концевых групп β-дикетонатных лигандов, а определяется только основной структурой образуемого β-дикетонатного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что сцинтиллятор на основе псевдокумола с введенным в него ацетилацетонатом циркония не является стабильным, поскольку растворимость $Zr(AA)_4$ в нем падает со временем.

Растворы $Zr(DPM)_4$ в псевдокумоле оказались ожидаемо более устойчивыми по сравнению с аналогичными растворами $Zr(AA)_4$ – при хранении на воздухе в течение года в них не наблюдалось пожелтения раствора и выпадения осадка, как в случае с $Zr(AA)_4$. Однако требуются дополнительные исследования стабильности Zr-содержащих сцинтилляторов при использовании инертной атмосферы (продувки аргоном и хранении в атмосфере аргона), а также проведение более тщательной очистки используемого растворителя от воды, кислорода и кислородсодержащих соединений.

$Zr(DPM)_4$ интенсивно поглощает свет в УФ-области, коэффициент экстинкции в максимуме (279 нм) составляет 28000 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$.

Световыход сцинтиллятора с введенным $Zr(DPM)_4$ имеет высокое значение (>60%) при концентрациях циркония 1.25, 2.5 г/л при использовании в качестве сцинтилляционной добавки BPO с концентрацией соответственно 4.5, 9 г/л.

На наш взгляд, дипивалоилметанат циркония является вполне подходящим соединением для создания Zr-содержащих жидких органических сцинтилляторов, так как он достаточно летуч для очистки от радиоактивности методом сублимации и достаточно устойчив в органических сцинтилляторах на базе псевдокумола, но может применяться только при малых концентрациях циркония (не более 2.5 г/л).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Авторы выражают благодарность И.Р. Барабанову за интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов, а также Н.Л. Нольде за помощь в оформлении статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РНФ № 16-12-10322.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sysoev S.V., Kuzin T.M., Zelenina L.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 631. https://doi.org/10.1134/S0036023620050241
2. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 8379. https://doi.org/10.1021/cr400637c
3. *Bloor L.G., Carmalt C.J., Pugh D.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 1293.
4. *Nigro R., Toro R.G., Fragala M.E. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 4623. https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.05.044
5. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматералов. М.: URSS, 2019. 592 с. ISBN 978-5-397-06546-7.
6. *Aberle C., Buck C., Gramlich B. et al.* // JINST. 2012. V. 7. P. 0608.
7. *Buck C., Hartmann F.X., Schonert S., Schwan U.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258. № 2. P. 255263. https://doi.org/10.1023/A:1026273318339
8. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Veresnikova A.V. et al.* // Phys. Part. Nucl. 2019. V. 82. № 2. P. 89. https://doi.org/10.1134/S1063778819020029
9. *Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В., Легин Е.К.* Летучие органические и комплексные соединения f-элементов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 210 с.
10. *Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1564. https://doi.org/10.1134/S0036023618120045
11. *Grotz K., Klapdor H.V.* // Phys. Lett. B. 1985. V. 157. № 4. P. 242.
12. *Игуменов И.К., Тургамбаева А.Е., Крисюк В.В.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 12. С. 1489.
13. *Fukuda Y., Kamei Y., Narengerile et al.* // XV International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics Journal of Physics: Conference Series 1342 (2020) 012093 IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1342/1/012093
14. *Fukuda Y., Moriyama S., Ogawa I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys., Sect. A. 2013. V. 732. P. 397. http://dx.doi./org/10.1016/j.nima.2013.06/043
15. *Fukuda Y., Narengerile, Obata A. et al.* // Ryohei journal or publication title Bulletin of Miyagi University of Education. 2015. V. 49. P. 109. http://id.nii.ac.jp/1138/00000410
16. *Takigawa S., Koshimizu M., Noguchi T. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 314. P. 611. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5392-x
17. *Benziger J.* // Int. J. Modern Phys. A. 2014. V. 29. № 16. P. 1442002. https://doi.org/10.1142/S0217751X14420020
18. *Елинсон С.В., Петров К.В.* Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 241 с.
19. *Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Новикова Г.Я., Янович Е.А.* // ПТЭ. 2017. № 4. С. 82.
20. *Рубцов Е.М., Мишин В.Я.* // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 5. С. 651.
21. *Novikova G.Ya., Bakulina N.I., Morgalyuk V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 3. P. 244. https://doi.org/10.1134/S0036023614030164
22. *Брайнина Э.М., Фрейдлина Э.М., Несмеянов А.Н.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 4. С. 608.
23. *Кнорре Д.Г., Майзус З.К., Эмануэль Н.М.* // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 710.
24. *Новикова Г.Я., Соловьева М.В., Янович Е.А.* // Ядерная физика. 2020. Т. 83. № 1. С. 76. https://doi.org/10.31857/S0044002720010109

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 396–401

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72.05,544.461

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЫ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ БЕМИТА

© 2021 г. И. В. Козерожец[a], *, Г. П. Панасюк[a], Е. А. Семенов[a], М. Г. Васильев[a], Г. Е. Никифорова[a], И. Л. Ворошилов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: irina135714@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.08.2020 г.
После доработки 05.10.2020 г.
Принята к публикации 09.10.2020 г.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, Брунауэра–Эммета–Теллера, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии исследовано превращение гиббсита в бемит при гидротермальной обработке при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH. Определены стадии процесса. Установлено, что превращение гиббсита в бемит в щелочной среде осуществляется за 1 ч и сопровождается расщеплением гиббсита на пластины бемита со средним размером частиц ~1 мкм. Показано, что при гидротермальной обработке гиббсита в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH в течение 24 ч образуются частицы бемита пластинчатого габитуса, что позволяет рекомендовать синтезированный порошок бемита в качестве присадки к маслам, в производстве бетона, антипиренов, а также в качестве промежуточной фазы при синтезе порошков α-Al_2O_3.

Ключевые слова: гиббсит/гидраргиллит ($Al(OH)_3$), бемит (AlOOH), поверхностно-связанная вода

DOI: 10.31857/S0044457X21030107

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство заинтересовано в получении высококачественного сырья с заданными свойствами (форма, размер частиц, насыпная плотность порошков, фазовый и примесный состав и т.д.). Метод гидротермальной обработки является широко распространенным промышленным методом синтеза, позволяющим получать порошки оксидов металлов с заданными характеристиками путем варьирования параметров обработки в автоклаве [1–12]. Так, при гидротермальной обработке смеси $Zn(NO_3)_2$ совместно с $(CH_2)_6N_4$ в нейтральной среде образуются игольчатые наноструктуры ZnO длиной до 3 мкм; обработка этой же смеси в щелочной среде приводит к формированию тонких гексагональных пластин ZnO размером ~5 мкм с толщиной ~300 нм [13]. Варьирование прекурсора и условий синтеза при гидротермальной обработке способствует получению частиц MoO_3 различных морфологий: ленты [14], стержни [15], листы [16] и т.д. На форму и размер синтезируемых частиц может оказывать влияние внесение различных добавок в реакционную среду, например, внесение хлорида хрома (>1 мас. %) приводит к изменению среды, что находит отражение в форме и размерах синтезированных частиц MoO_3 [17].

Особенно стоит отметить влияние pH среды на гидротермальный синтез бемита из различных прекурсоров. Так, при гидротермальной обработке гиббсита или γ-Al_2O_3 в 1.5 мас. %-ном растворе HCl в течение 6 ч формируются игольчатые частицы бемита, размер которых зависит от выбранного прекурсора [18–20]. Гидротермальная обработка в 1.5 мас. %-ном растворе HCl также позволяет осуществлять очистку исходного прекурсора, что находит отражение в работе [21]. Согласно работам [18, 20, 22], частицы бемита игольчатой морфологии могут использоваться в качестве сорбентов для извлечения металлов из сточных вод промышленных предприятий, а также в качестве носителя для катализаторов за счет более высокой удельной площади поверхности (60 $м^2/г$) по сравнению с бемитом, синтезированным в нейтральной и щелочной среде (не более 5 $м^2/г$) [23]. Гидротермальная обработка гиббсита в воде позволяет получать частицы бемита изометрического габитуса со средним размером частиц ~1 мкм.

Однако стоит отметить, что несмотря на то, что гидротермальная обработка прекурсоров для синтеза бемита в настоящее время имеет довольно широкое распространение в производстве, до сих пор нет единого понимания сущности процесса, приводящего к синтезу бемита с теми или

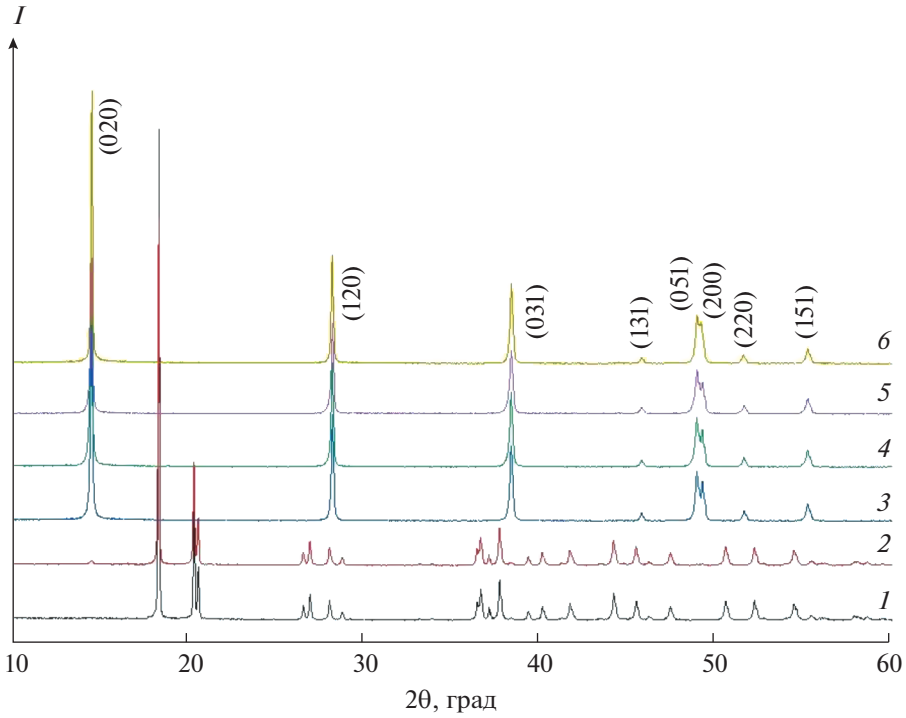


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных после обработки гиббсита в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH при 200°C: *1* – исходный гиббсит; *2* – обработка в течение 0.5 ч (гиббсит и бемит); *3* – обработка в течение 1 ч (бемит); *4* – обработка в течение 3 ч (бемит); *5* – обработка в течение 6 ч (бемит); *6* – обработка в течение 24 ч (бемит).

иными свойствами в зависимости от условий обработки.

Цель работы – исследование процесса синтеза бемита при температуре гидротермальной обработки гиббсита 200°C в щелочной среде 1.5 мас. %-ного водного раствора NaOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве прекурсора использовали гиббсит марки МДГА производства ООО “Пикалево” и NaOH марки “ос. ч.”. Обработку гиббсита массой 0.35 г осуществляли в автоклавах объемом 20 см^3 в тефлоновом вкладыше в среде 1.5 мас. %-ного раствора NaOH объемом 7 мл при температуре 200°C в течение разного промежутка времени. Коэффициент заполнения автоклава составлял 35%. После завершения нагрева автоклавы охлаждали проточной водой, а полученные продукты извлекали из вкладышей, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C. Использование тефлонового вкладыша позволяет избежать загрязнения продукта примесями в процессе синтеза, которые возникают за счет коррозии стенок стального контейнера [21]. Синтезированные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance, сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на приборе Cam Scan-S2; ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре Nexus Nicolett, дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе SDT Q600 (скорость нагрева 10 град/мин, температурный интервал 20–1000°C). Определение удельной поверхности осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок гиббсита представляет собой монофазный образец (рис. 1, кривая *1*) со средним размером частиц ~3 мкм (рис. 2а). Удельная площадь поверхности менее 5 м^2/г. В ИК-спектре гиббсита (рис. 3, кривая *1*) присутствуют полосы, соответствующие межслоевым (3617, 3523 см$^{-1}$) и внутрислоевым колебаниям OH-групп (3455, 3370 см$^{-1}$), и полосы, отвечающие колебаниям δ(OH) (1020, 965 см$^{-1}$) и Al–O (780, 739, 665 см$^{-1}$) [19, 20, 23].

Гидротермальная обработка гиббсита при 200°C в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH в течение 0.5 ч приводит к формированию смеси фаз бемита и гиббсита (рис. 1, кривая *2*). При этом на дифрактограмме появляется рефлекс бемита, соответствующий межплоскостному расстоянию d_{020} = 6.13 Å, а в ИК-спектре (рис. 3, кривая *2*) этого образца присутствуют полосы, относящиеся к межслоевым колебаниям OH-групп

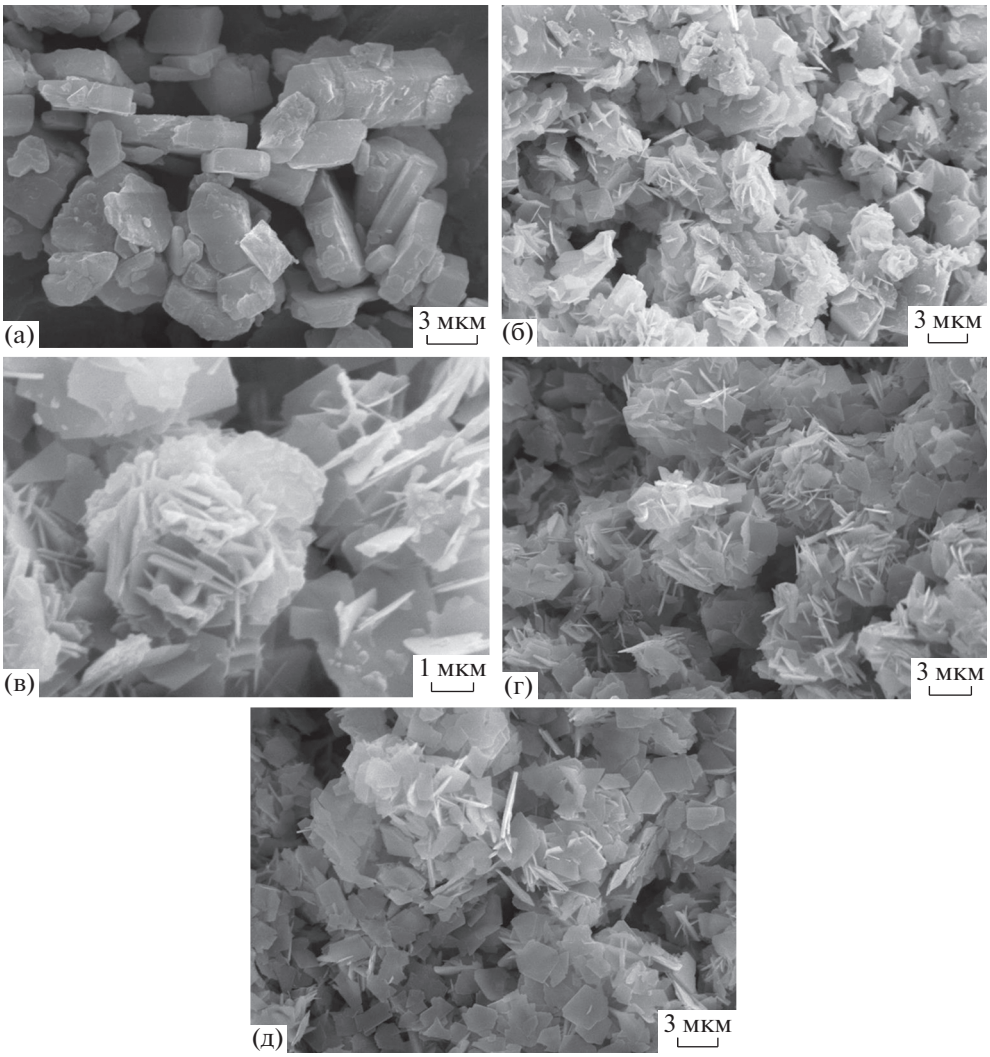


Рис. 2. СЭМ-изображения гиббсита (а) и бемита, полученного после гидротермальной обработки гиббсита в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH при 200°C, $\tau = 0.5$ ч (б, в), 1 ч (г), 24 ч (д).

гиббсита (3620, 3528 см$^{-1}$), и пологое плечо, переходящее в полосы при 3292 и 3080 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям OH-групп бемита. Полоса поглощения при 3080 см$^{-1}$ соответствует колебаниям OH-групп бемита, которые связаны с катионами Al^{3+}, входящими в состав краевых фрагментов плоскости (201). Полоса поглощения при 3292 см$^{-1}$ относится к мостиковым OH-группам бемита, которые принадлежат плоскости (001) бемита. Полосы, отвечающие колебаниям δ(OH) гиббсита, присутствуют и в низкочастотной области при 1020 и 965 см$^{-1}$. Полосы при 1156 и 1070 см$^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным деформационным колебаниям связи δ_{as}(Al–OH) и δ_s(Al–OH) бемита соответственно. Полосы поглощения при 732, 602 и 485 см$^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям связи Al–O–Al в бемите. Особое внимание стоит уделить появлению хорошо выраженной полосы деформационных колебаний молекулярной воды при 1654 см$^{-1}$, что указывает на активное взаимодействие гидротермального раствора со структурой гиббсита. Удельная площадь поверхности для этого образца также менее 5 м^2/г. СЭМ-изображения образца, полученного после гидротермальной обработки гиббсита в щелочной среде в течение 0.5 ч позволяют обнаружить расслоение исходной частицы гиббсита на тонкие пластины (рис. 2б, 2в) за счет интеркаляции молекул воды в межслоевые промежутки структуры гиббсита. Об этом свидетельствует появление полосы деформационных колебаний молекулярной воды при 1654 см$^{-1}$.

Гидротермальная обработка гиббсита при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH в течение 1 ч приводит к формированию монофазного об-

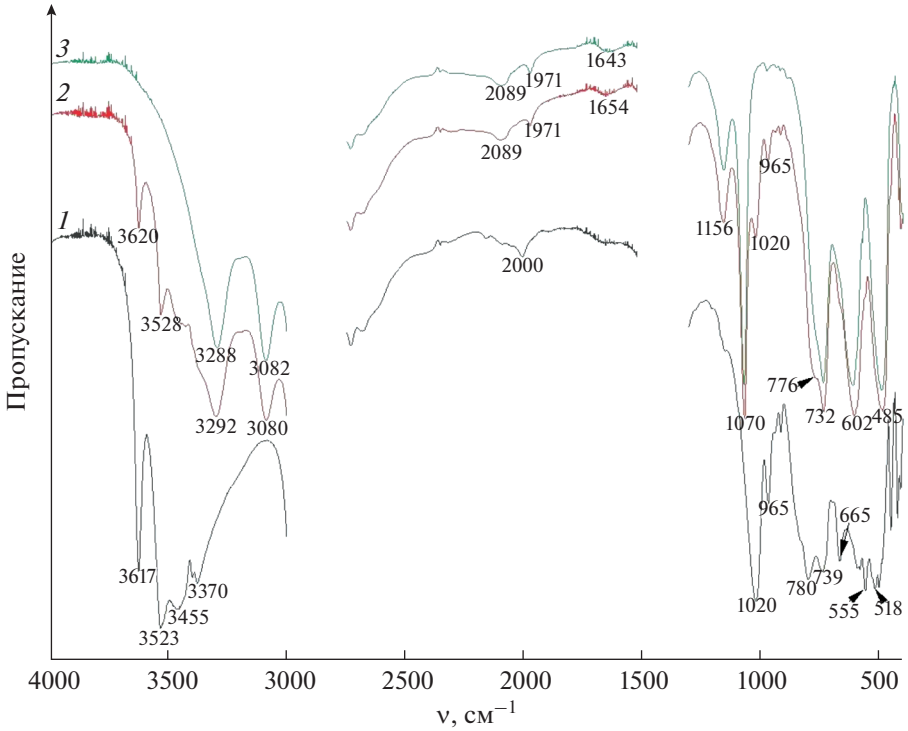


Рис. 3. ИК-спектры гиббсита исходного (*1*) и после обработки при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH в течение 0.5 ч (*2*) (гиббсит и бемит); 1 ч (*3*) (бемит).

разца бемита (рис. 1, кривая *3*) пластинчатого габитуса со средним размером частиц 2 мкм (рис. 2г). Удельная площадь поверхности синтезированного бемита менее 5 м^2/г. В ИК-спектре присутствуют только полосы, характерные для структуры бемита (рис. 3, кривая *3*).

Более продолжительная гидротермальная обработка гиббсита при 200°C в щелочной среде 1.5 мас. %-ного водного раствора NaOH в течение 3, 6 и 24 ч не приводит к изменению фазового состава образца (рис. 1), пластинчатый габитус частиц бемита сохраняется (рис. 2д).

Результаты термогравиметрического исследования бемита, полученного при гидротермальной обработке гиббсита при 200°C в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH в течение 24 ч представлены на рис. 4. На кривых ДТА и ТГ фиксируется эндотермический предэффект при 420°C, соответствующий удалению слабосвязанной воды, и эндотермический эффект с максимумом при 557°C, отвечающий дегидратации бемита с образованием γ-Al_2O_3. Потеря массы, соответствующая тепловому эффекту удаления слабосвязанной воды, равна 0.4 мас. %, а тепловому эффекту дегидратации бемита при удалении структурной воды – 14 мас. %. Общая потеря массы при выделении воды из образца составляет 16.5 мас. %, что превышает стехиометрическое значение для бемита, равное 15.016 мас. %. В составе синтезированного бемита отмечается повышенное содержание слабосвязанной воды, свидетельствующее о разупорядоченном состоянии его структуры.

Таким образом, обработка гиббсита в растворе NaOH обусловливает форму и размер частиц образующегося бемита, а также высокую скорость превращения гиббсит → бемит при гидротермальной обработке. Так, процесс превращения гиббсита в бемит при 200°C в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH завершается за 1 ч, в то время как превращение в тех же условиях в кислой (1.5 мас. %-ный водный раствор HCl) и нейтральной (вода) среде требует большего времени обработки – 12 и 2 ч соответственно. Согласно дифрактограммам (рис. 1), не происходит образования алюминатов натрия или любых других соединений, что косвенно указывает на твердофазный механизм процесса превращения гиббсит → → бемит в данных условиях. Результаты термогравиметрического исследования синтезированного бемита зафиксировали повышенное содержание поверхностно-связанной воды в образце. В соответствии с работами [24–30], слабосвязанная поверхностная вода стабилизирует метастабильное промежуточное состояние в ходе твердофазной перестройки структуры прекурсора [24].

Полученные ранее [18–20, 22–24, 31, 32] и в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют заключить, что форма и размер об-

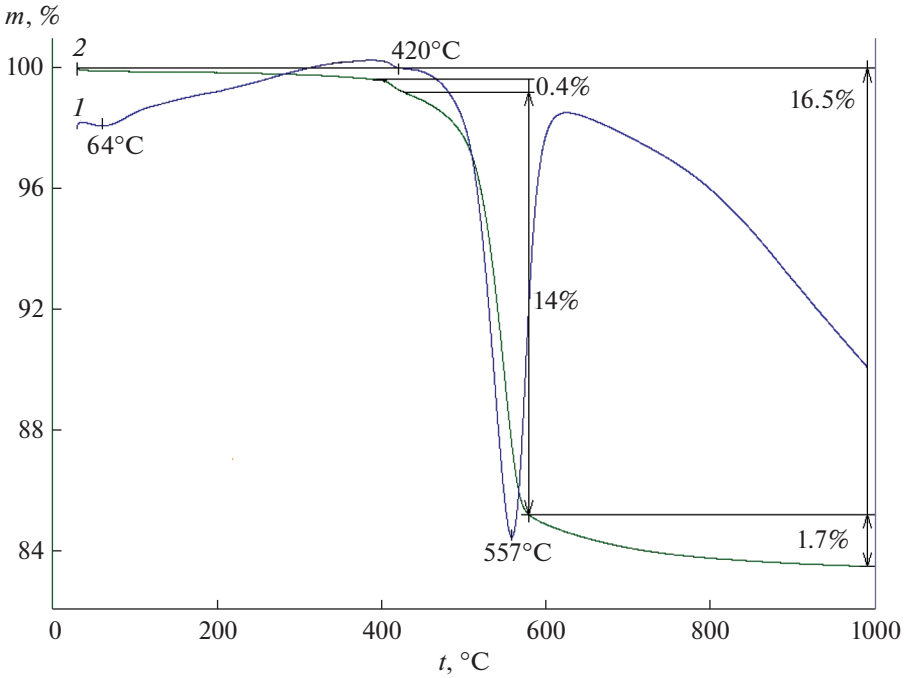


Рис. 4. Кривые ДТА (*1*) и ТГ (*2*) бемита, полученного после гидротермальной обработки гиббсита при 200°C в щелочной среде 1.5 мас. %-ного водного раствора NaOH, τ = 24 ч.

разующихся частиц бемита зависят от комплекса параметров, к которым относится концентрация щелочи, влияние поверхностно-активной воды на структуру прекурсора, время и температура гидротермальной обработки. Результаты работы представляют интерес не только со стороны физико-химического описания сложного многостадийного процесса, но также могут иметь широкое применение в промышленности при подборе условий для синтеза частиц бемита заданной формы и размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании синтеза бемита в условиях гидротермальной обработки гиббсита в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH при 200°C установлены стадии процесса. Показано, что в щелочной среде расщепление гиббсита на пластины бемита со средним размером частиц ~1 мкм завершается за 1 ч без изменения удельной площади поверхности. Пластинчатые частицы бемита образуются при расслоении исходной частицы гиббсита на отдельные кристаллиты с последующим их сшиванием при формировании структуры бемита.

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. *Cai W., Li H., Zhang G.* // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. № 4. P. 515. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.025
2. *Carneiro J., Tobaldi D.M., Hajjaji W. et al.* // Waste Managem. 2018. V. 80. P. 371. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.032
3. *Cui W., Zhang X., Pearce C.I. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2019. V. 53. № 18. P. 11043. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02693
4. *Filho R.W., Rocha G.D., Montes C.R. et al.* // Mater. Res. 2016. V. 19. № 3. P. 659. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0019
5. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 12. P. 13815. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.225
6. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1753. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
7. *Egorova S.R., Mukhamed'yarova A.N., Nesterova O.V. et al.* // Coatings. 2018. V. 8. № 1. P. 30. https://doi.org/10.3390/coatings8010030
8. *He T., Xiang L., Zhu S. et al.* // CrystEngComm. 2009. № 11. P. 1338. https://doi.org/10.1039/B900447P
9. *He S., Lin H.* // Nanoscale. 2019. № 11. P. 10348. https://doi.org/10.1039/C9NR02148E

10. *Huang L., Yang Z., He Y. et al.* // J. Hazardous Mater. 2020. V. 394. № 122555. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122555
11. *Li Huo, Fu-Hui Liao, Jun-Ran Li et al.* // Chem. Eng. Commun. 2010. V. 197. № 5. P. 684. https://doi.org/10.1080/00986440903287809
12. *Jiao W., Wu X., Xue T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 9. P. 5166. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00723
13. *Kloprogge J.T., Hickey L., Frost R.L.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4047. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.010
14. *Zhou L., Yang L., Yuan P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21868. https://doi.org/10.1021/jp108778v
15. *Wang Q., Sun J., Wang Q. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5083. https://doi.org/10.1039/c5ta00127g
16. *Li G., Jiang L., Pang S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 48. P. 24472. https://doi.org/10.1021/jp064855v
17. *Li Y.* // Physica E. 2017. V. 94. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.07.010
18. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 929. https://doi.org/10.1134/S0020168519090139
19. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 4. P. 592. https://doi.org/10.1134/S0036024415040196
20. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 415. https://doi.org/10.1134/S0040579513040143
21. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al.* // Dokl. Chem. 2018. V. 483. P. 272. https://doi.org/10.1134/S0012500818110022
22. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 45. № 3. P. 345. https://doi.org/10.1134/S0040579520030082
23. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 747. https://doi.org/10.1134/S0020168510070113
24. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. https://doi.org/10.1134/S0020168519090127
25. *Tavakoli A.H., Maram P.S., Widgeon S.J. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 17123. https://doi.org/10.1021/jp405820g
26. *Navrotsky A.* // Geochem. Trans. 2003. № 4. P. 34. https://doi.org/10.1039/b308711e
27. *McHale J.M., Auroux A., Perrotta A.J. et al.* // Science. 1997. V. 277. P. 788. https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788
28. *Calvin J.J., Rosen P.F., Ross N.L. et al.* // J. Mater. Res. 2019. P. 416. https://doi.org/10.1557/jmr.2019.33
29. *Castro R.H.R., Ushakov S.V., Gengembre L. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 1867. https://doi.org/10.1021/cm052599d
30. *Mu R., Zhao Z.J., Dohnálek Z. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1785. https://doi.org/10.1039/c6cs00864j
31. *Li Z., Liu G., Li X. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 1778.
32. *Santos P.D., Coelho A.C., Santos H. et al.* // Mater. Res. Ibero Am. J. Mater. 2009. V. 12. P. 437.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 3, с. 402–424

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.46+621.762

РОЛЬ СМЕШЕНИЯ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ (ОБЗОР)

© 2021 г. О. В. Лапшин[a], Е. В. Болдырева[b, c], В. В. Болдырев[c, d, *]

[a]*Томский научный центр СО РАН, пр-т Академический, 10/4, Томск, 634021 Россия*

[b]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

[c]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия*

[d]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Институтская ул., 3, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: v.boldyrev1@g.nsu.ru*

Поступила в редакцию 27.08.2020 г.
После доработки 30.09.2020 г.
Принята к публикации 05.10.2020 г.

Обсуждается синтез неорганических веществ, осуществляемый механической обработкой смеси реагентов. Рассмотрены различные варианты синтеза, способы управления им, методы изучения процесса *ex situ*, *in situ, operando*, а также возникающие проблемы и возможные пути их решения. Сопоставлены особенности термического и механохимического синтеза с акцентом на роли процессов смешения и диспергирования. Исследованы явления, происходящие при разных видах механического воздействия в отдельных частицах и их смесях. Особое внимание уделено обсуждению макрокинетического подхода к описанию роли смешения и диспергирования в механохимическом синтезе, сформулированы его базовые положения, позволяющие строить математические модели для систем твердый реагент–активный газ и твердое + твердое.

Ключевые слова: механохимия, смешение, диспергирование, макрокинетика, математическое моделирование, нетермические превращения, механическое сплавление, керамические материалы, СВС, исследования *in situ* и *operando*

DOI: 10.31857/S0044457X21030119

ВВЕДЕНИЕ

Синтез веществ и материалов – одна из важнейших задач химии. В последнее время особое внимание уделяется “сухим методам”, когда реакция проводится вообще без растворителей или количество используемых растворителей значительно снижено (*dry synthesis*) [1–25], что позволяет решать экологические проблемы [26–28], нередко проводить реакции более селективно, с более высоким выходом и даже направлять по принципиально новому маршруту, не реализуемому в жидких средах. В ряде случаев достигается существенный выигрыш в затратах на проведение процесса за счет сокращения его продолжительности, снижения расхода дорогостоящих реагентов, уменьшения числа стадий. “Сухой синтез” можно проводить как традиционно при нагревании, так и при нетермических воздействиях (облучение, механическое воздействие). В последнем случае говорят о механохимическом синтезе. В основе синтеза в общем случае могут лежать как превращения одного исходного реагента (реакции разложения, димеризации, изомеризации или полимеризации), так и реакции в многокомпонентных смесях. Часто, говоря о механохимическом синтезе, подразумевают именно синтез в многокомпонентных системах. Этой же терминологии мы будем придерживаться в настоящем обзоре.

Хотя примеры механохимического синтеза давно известны, интерес к этим процессам вырос именно в последние годы, что нашло отражение, в частности, во включении механохимии IUPAC в число 10 основных “технологических прорывов в химии” [29]. В значительной степени этот рост популярности связан с успехами механохимического синтеза органических, координационных, металлоорганических и биоорганических соединений [6–8, 10–19, 30–34], поскольку он реализуется намного быстрее и проще, не требует больших энергозатрат и позволяет получать чистые и нередко уникальные продукты. Неорганический механохимический синтез незаслуженно отошел в тень по сравнению с органическим, хотя на настоящий момент он имеет больше примеров процессов, доведенных до реально используемых технологий.

Механохимический синтез позволяет получать самые разнообразные неорганические соединения: металлы, интерметаллиды [1, 3, 9, 15, 17, 22, 35–42], простые и сложные оксиды [1–6, 9, 18, 20, 21, 43–45], халькогениды [1–3, 5, 23–25, 46–49], соли [1, 3, 20, 50], микро- и нанопористые структуры [7, 10–14, 51–54], гибридные и композиционные материалы с необычными свойствами [55], наночастицы [5, 6, 9, 17, 23–25, 56–59], катализаторы [60–64], кальцийфосфатные керамические материалы, сверхстехиометрические интеркаляционные соединения лития на основе шпинелей [65–67] и др. Продукты могут быть получены в виде дисперсных кристаллических или аморфных порошков, мезофаз [68–71], а также квазикристаллов [72–74]. При механической обработке в активаторах/мельницах могут быть реализованы те же условия, что в автоклаве, и проведены процессы гидротермального синтеза [75, 76], могут быть созданы условия, близкие к тем, что возникают в волне горения, и реализованы процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [77–85].

Механохимический синтез может давать метастабильные фазы, недоступные при использовании термического метода. В ряде случаев образуются фазы, метастабильные в виде крупных частиц и стабильные в виде частиц меньше определенного размера, так как в их свободную энергию поверхность и ее строение вносят основной вклад [86–88]. Возможно нарушение правила ступеней Оствальда [89], а также разделение оптических изомерных кристаллов в результате механической обработки пульпы [90–92]. Изменяются электрохимические потенциалы, так, например, золото может окисляться углекислым газом [93]. Могут быть получены твердые растворы с избыточным по сравнению с фазовой диаграммой содержанием компонентов либо твердые растворы компонентов, которые вообще не могут быть объединены в составе одной и той же структуры с помощью других методов. Примером первого типа может служить механохимическое получение при комнатной температуре раствора алюминия в никеле с содержанием алюминия до 28 ат. % [39], несмотря на то что растворимость алюминия в никеле, согласно диаграмме равновесия, при 1000°C равна 13.5 ат. %, при 500°C – 3.2 ат. % и пренебрежимо мала при комнатной температуре. Примером второго рода может служить механохимический синтез соединений в системах Mg–Ti или Al–Nb, когда мы сталкиваемся с ситуацией, что температура кипения первого компонента ниже температуры плавления второго, из-за чего совместное термическое сплавление этих компонентов становится невозможным [94]. В таких случаях говорят о механическом сплавлении (“mechanical alloying”) [1, 3, 9, 15, 22, 35–42, 94].

В литературе предлагались различные модели процессов, лежащих в основе механохимического неорганического синтеза, которые учитывали такие факторы, как импульсный характер воздействия, локальное повышение температуры, давления, возникновение сдвиговых напряжений и деформаций, изменение механизмов массопереноса, приводящее к возрастанию коэффициентов диффузии компонентов на несколько порядков. Анализировались также сходство и различия синтеза в неорганических и органических системах [95]. Сопоставлялись возможности *ex situ* и *in situ* иследований процессов в ходе механохимического синтеза [96]. Отразить в полной мере все аспекты в небольшом обзоре не представляется возможным, поэтому мы сосредоточимся в этой работе на сопоставлении термического и механохимического синтеза с акцентом на роли процессов смешения и диспергирования.

Синтез в системах твердое + твердое

Сопоставляя синтез, протекающий полностью во флюидных средах (жидкостях или газах) или с участием таковых, с синтезом в системе твердое + + твердое, выделяют характерные особенности последнего, а именно: экзотермический характер (так как сложно ожидать выигрыша энтропии в результате синтеза), диффузионные затруднения после образования слоя продукта между реагентами, влияние механических напряжений, возникающих в ходе синтеза, а также их релаксации путем пластической деформации и разрушения на дальнейшее развитие процесса.

Главное же отличие твердофазного синтеза от других методов синтеза, в основе которых лежат физические и химические превращения в объеме газа, раствора или расплава (в случае гомогенных процессов) или на поверхности твердого тела, находящейся в контакте с флюидной фазой (гетерогенный катализ, окисление металлов и т.д.), состоит в том, что процесс локализован на контактах между частицами твердых реагентов. Такие процессы, как выделение тепла, образование слоя продукта, создающего диффузионные затруднения для дальнейшего превращения, образование и расходование активных частиц, вызывающие возникновение различных форм положительной и отрицательной обратной связи, протекают не во всем объеме смеси, а в области контакта частиц, размер которой все время изменяется. Поэтому изучение твердофазного синтеза и управление им должно начинаться с учета числа и суммарной площади контактов между частицами компонентов, а также строения многокомпонентной смеси в целом.

Для оценки площади межчастичных контактов обычно привлекают теорию смешения твердых частиц [97–117]. Согласно простейшей моде-

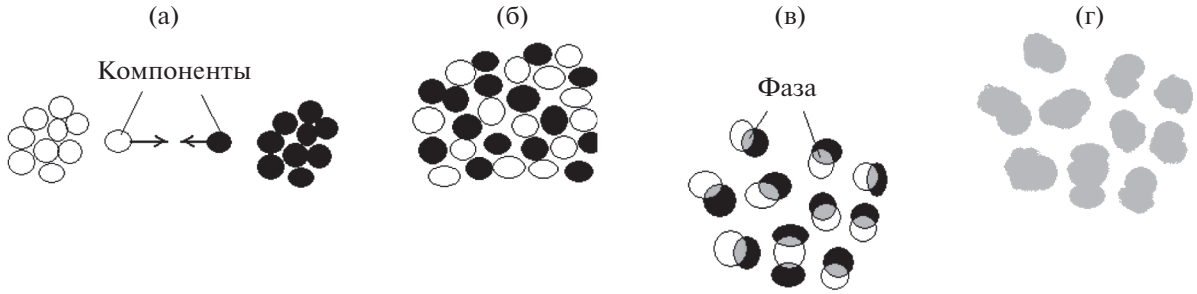


Рис. 1. Эволюция структуры реакционной смеси: начальная (а) и заключительная (б) стадии конвективного перемешивания, стадия диффузионного перемешивания (в) и конечный продукт синтеза (г).

ли, смешивание бинарной смеси порошков состоит из двух стадий – конвективной и диффузионной (рис. 1). На конвективной стадии совершается отрыв частиц из массы компонента одного сорта и перемешивание их с такими же частицами компонента другого сорта (рис. 1а). За счет этого происходит гомогенизация порошковой смеси, обеспечивающая поверхностный контакт частиц разнородных компонентов друг с другом (рис. 1б). В дальнейшем через этот контакт осуществляется диффузия (рис. 1в). Обычно длительность конвективной стадии непродолжительная, ее задача – формирование поверхности контакта, через которую начинается взаимная диффузия компонентов.

После того как консолидированная (*consolidated*) смесь получена, проводят синтез, инициируя процесс различными способами (рис. 1г). Обычно для этой цели используют нагревание, но иногда инициирование осуществляется и другими методами, например радиационными или с помощью СВЧ-излучения, хорошо освоенного в бытовой технике и позволяющего произвести более равномерный прогрев исходной реакционной смеси.

Реальная картина существенно сложнее, чем представленная схематично на рис. 1. Образующиеся смеси бывают различных типов: неупорядоченная (*random*), частично упорядоченная (*partially ordered*), упорядоченная (*ordered*), взаимодействующая или невзаимодействующая (*interactive/non-interactive*), когезионная (*cohesive*), свободнотекущая (*free-flowing*), взаимодействующая по мелким частицам и свободнотекущая по крупным частицам и др. [113]. На процесс смешения существенно влияют такие факторы, как способ и скорость перемешивания, абсолютные и относительные размеры частиц, форма частиц компонентов, заряд поверхности, плотность, хрупкость и пластичность частиц, присутствие в системе флюидных фаз, а также твердых добавок, влияющих на реологию смеси. Иногда перед смешением необходимо провести измельчение одного или нескольких компонентов с целью изменения формы частиц [114]. Так, если необходимо смешать частицы игольчатой и сферической формы, то потребуется предварительное измельчение игольчатых частиц.

При неправильно подобранных соотношениях размеров и формы частиц и условий перемешивания вместо гомогенизации смеси можно получить сегрегацию частиц (рис. 2а) [100]. Сегрегация может происходить по размеру и форме частиц, их массе, заряду поверхности и по специфическим межчастичным взаимодействиям, приводя к образованию различных типов смесей. При этом одни типы смесей оставляют возможность реакции между компонентами, другие – нет, так как фазы в них разделены (рис. 2б, 2в) [113].

Роль абсолютных размеров частиц можно проиллюстрировать на следующем примере. Бинарная смесь частиц с размером 100 мкм и более очень плохо гомогенизируется, если компоненты заметно различаются по плотности, поскольку для таких крупных частиц гравитационные взаимодействия доминируют над межчастичными электростатическими. Частицы с размером 40 мкм склонны к образованию когезионных смесей. Частицы с размером более 75 мкм склонны к сегрегации, а при размере частиц менее 10 мкм, напротив, сколько-нибудь заметная сегрегация не происходит [116]. Очень сильно на тип образующейся смеси влияет процентное соотношение компонентов. Так, можно привести пример из органической химии, который носит общий характер и подходит также для неорганических систем: смесь салициловой кислоты с сахарозой упорядочена, если содержит 0.1 мас. % салициловой кислоты, частично упорядочена при содержании 1 мас. % салициловой кислоты и представляет собой сочетание неупорядоченной смеси салициловой кислоты с упорядоченными агломератами салициловой кислоты и сахарозы при содержании салициловой кислоты 4 мас. % [113].

На процесс смешения твердых компонентов большое влияние оказывает присутствие флюидных фаз (газов или жидкостей). Эти фазы могут быть добавлены в систему целенаправленно, попасть в нее неконтролируемо из внешней среды,

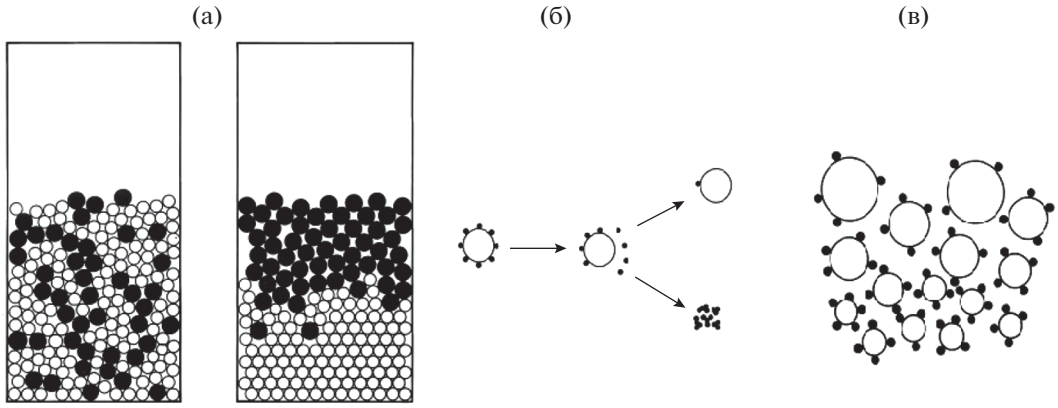


Рис. 2. Сегрегация вместо гомогенизации в результате перемешивания (а), при которой реакция между компонентами затруднена (б) или возможна (в).

например в результате сорбции атмосферной влаги, либо образоваться из-за плавления одного или нескольких компонентов (в частности, эвтектического плавления на контактах частиц), дегидратации или десольватации кристаллогидратов (сольватов), а также из-за сублимации одного или нескольких компонентов. Повышение влажности способствует агломерации частиц и образованию упорядоченных смесей. Широко практикуется смешивание во флюидизированных (сжиженных) слоях (fluidized beds) типа жидкость–твердое или газ–жидкость–твердое [118–120]. Когезионные порошки сложно флюидизировать гомогенно из-за их склонности образовывать структуры с каналами для диффузии флюидной фазы.

Помимо того, что флюидные фазы могут влиять на реологию порошков и процессы смешения [121], возможны иные механизмы их влияния на реакции в смесях твердых компонентов. В частности, взаимодействие флюидной фазы с поверхностью может изменять объемные свойства за счет эффектов Иоффе [122], Ребиндера [123], Роско [124]. Существенно возрастает скорость массопереноса компонентов, что важно как для приведения в контакт реагентов, так и для отвода продуктов. Наконец, реакция на контактах может вообще перейти *de facto* в жидкую и газовую фазу, даже если исходно взята смесь твердых компонентов. Известны примеры, когда такие реакции происходили даже при разделении твердых реагентов перегородкой, проницаемой только для газов [95].

С целью повышения эффективности твердофазного термически активируемого синтеза и однородности продукта по составу и структуре практикуется предварительная подготовка исходных реагентов для достижения наилучшего смешения вплоть до атомного уровня. Используют термическое разложение правильно подобранных предшественников [125–128], соосаждение (например, с применением золь-гель метода [129]), гомогенизацию суспензий [130, 131] и другие приемы. Так, процесс термического твердофазного синтеза нередко останавливают, чтобы размолоть спекшуюся массу и освободить поверхность не до конца прореагировавших частиц реагента от слоя продукта, отделяющего реагенты друг от друга и затрудняющего дальнейшее превращение. Эти стадии размола рассматриваются не как проведение “механохимического синтеза”, а как часть термического метода.

Твердофазный синтез характеризуется различными формами обратной связи, среди которых важно учитывать две основные. Первая – это усиливающийся разогрев смеси за счет экзотермичности реакции, который позволяет проводить реакцию как в объемном режиме горения, так и путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Второй канал обратной связи твердофазных реакций – это процесс образования твердого продукта на границе раздела компонентов, который постепенно переходит из кинетического режима химического взаимодействия в диффузионный. Слой образующегося твердофазного продукта, определяемый, с одной стороны, поверхностью контакта, а с другой – его толщиной, определяет реакционную зону. Граница между продуктом реакции и твердым компонентом представляет особый интерес. Именно здесь происходят химические превращения в структурно искаженной и механически напряженной области. Образовавшийся в результате односторонней или двухсторонней диффузии атомов или ионов твердый раствор претерпевает в последующем изменения за счет выделения новой фазы (продукта). Данная фаза появляется либо вследствие формирования и роста зародышей, либо в результате достаточно быстрого фазового перехода в виде модулированных структур (в случае спинодального распада).

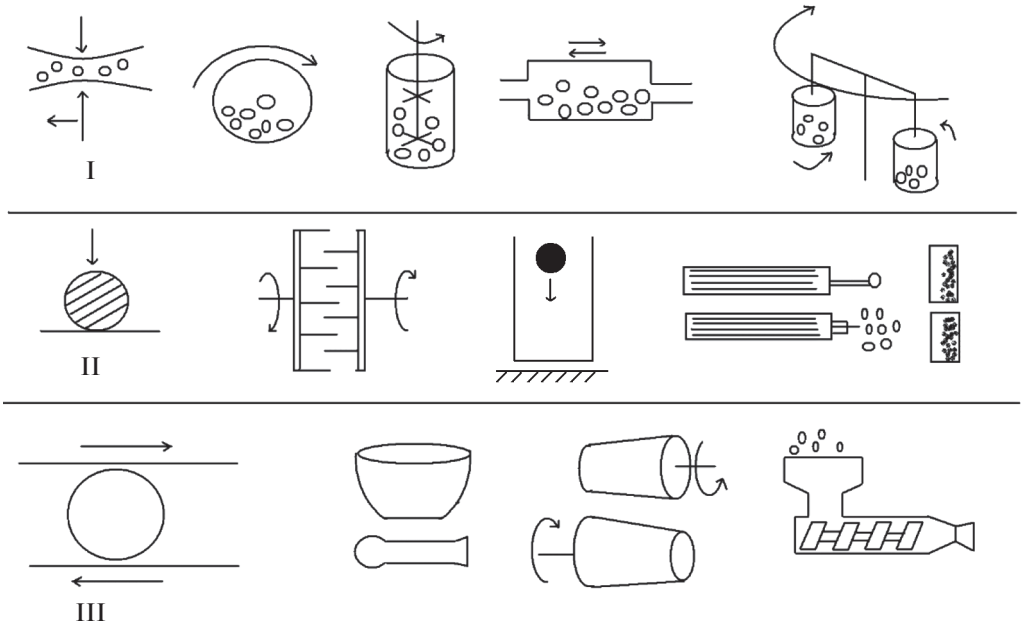


Рис. 3. Виды механического воздействия при использовании различных машин для проведения механической активации. I: сочетание удара со сдвигом (трением), различные типы шаровых мельниц, аттритор; II: удар, дезинтегратор, копер, струйная мельница; III: сдвиг (трение), ступка, вальцы, экструдер.

Эти макрокинетические особенности появления твердого продукта твердофазных реакций представляются не менее важными, чем сам состав продукта, поскольку именно они определяют большинство его свойств и конечную морфологию, от которых будет зависеть дальнейшее применение полученного материала на практике.

Основные виды механического воздействия, аппараты, в которых они реализуются, и процессы, вызываемые в веществе при воздействии. Механохимический синтез в системе твердое + твердое

Все вышесказанное справедливо и в тех случаях, когда реакции инициируются не нагреванием, а механическим воздействием. При этом огромную роль играет тип механического воздействия. Различия между процессами механохимического синтеза, осуществляемыми при разных типах воздействия или даже просто при использовании разных протоколов проведения эксперимента при одном и том же типе воздействия, могут быть больше, чем между термическим и механохимическим синтезом. Поэтому прежде, чем перейти к обсуждению собственно механохимического синтеза в системе “твердое + твердое”, необходимо кратко рассмотреть основные виды механического воздействия, аппараты, в которых они реализуются, и процессы, вызываемые в веществе при воздействии. Подробно эти вопросы рассмотрены в большом числе обзоров и монографий [1, 3–9, 21, 22, 46, 50, 132, 133].

Основные виды механического воздействия схематично представлены на рис. 3. Только при гидростатическом сжатии нагрузка действует на вещество непрерывно. Все остальные воздействия характеризует импульсность [134]. Воздействие единичным импульсом применяется редко – или при испытании устойчивости энергетических веществ [135], или в специально поставленных модельных экспериментах, цель которых изучить (обычно *in situ*) процессы, вызываемые механическим воздействием (удар, раскалывание) в веществе [132, 133]. В большинстве аппаратов, реально используемых для механохимической активации, измельчения, смешения и синтеза, применяются не единичные, но повторяющиеся импульсы. Импульс напряжения можно охарактеризовать продолжительностью, формой, энергией. Воздействие передает веществу определенную дозу энергии, поэтому описывают мощность этой дозы, было также предложено ввести понятие “энергетического выхода механохимического превращения” [79]. Как продолжительность одного импульса, так и скважность – частота их повторения – могут различаться в широких пределах (от 10^{-7} до 1 с).

Во время импульсного воздействия в веществе создается поле механических напряжений. Непосредственно во время воздействия вещество может переходить в возбужденное состояние, причем достижимы высокие уровни, недоступные

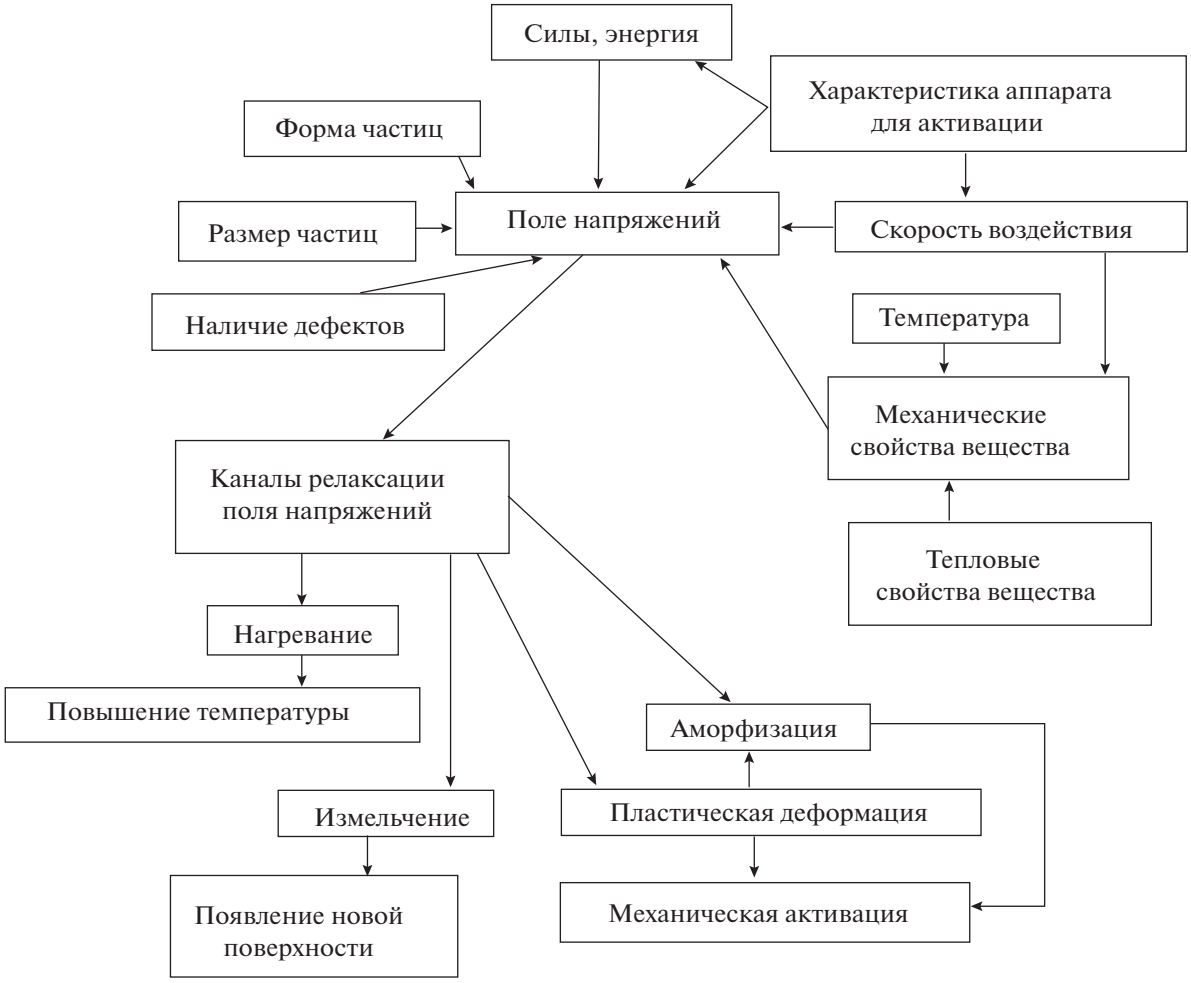


Рис. 4. Факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и основные каналы релаксации напряжений.

при нагревании [134, 136–138]. Поэтому продукты механолиза могут принципиально отличаться от продуктов термолиза и совпадать или быть сходными с продуктами фотолиза или радиолиза [139–141]. Очень сложный и интересный вопрос, как именно энергия механического воздействия трансформируется в энергию разрыва химических связей, обсуждается в литературе давно [79, 134–142], но по-прежнему, далек от разрешения. В качестве примера современных достижений для понимания, как энергия механического воздействия, в частности удара, трансформируется в энергию разрыва конкретных химических связей, можно привести работы [143, 144].

В литературе для сильно возбужденного состояния вещества в зоне удара используются различные модели и термины: “синяки” [3, 145], “горячие точки (*hot spots*)” [146–149], состояние “магма-плазма” [50, 150], “флюидизированное состояние”, или “псевдожидкое состояние” [95, 151] и др.

Механохимическое превращение может происходить не только непосредственно в момент нагружения, но и в ходе релаксации напряжений, которая может идти по разным каналам (рис. 4), и после того, как релаксация завершится, в результате чего в образце будут созданы необходимые для инициирования реакции дефекты, аморфизованные области, флюидные фазы и др. В ряде случаев достаточно только инициировать процесс механическим воздействием на реагенты в отдельности или на их смесь, после чего реакция уже не нуждается в продолжении механической обработки, но развивается самопроизвольно. Этот случай реализуется, например, когда из метастабильной смеси фаз, сохраняющейся из-за кинетических затруднений зарождения новой стабильной фазы, образуются термодинамически равновесные фазы [152].

Механическое воздействие снимает начальные кинетические затруднения зародышеобразования путем генерации активных центров, дефектов, увеличивая поверхность контакта, а также в ряде случаев локально повышая температуру и давление в образце в месте воздействия. Изме-

рить температуру и давление непосредственно в точке контакта не представляется возможным, несмотря на целый ряд попыток провести эксперименты, специально направленные на решение этой задачи.

Удавалось измерить термоэмиссию при прохождении через материал отдельной трещины, среднюю температуру подвергаемого механической обработке образца непосредственно в мельнице, распределение температуры по площади и глубине таблеток при синтезе прессованием [153–156]. Проводились многочисленные оценки достигаемых температур с использованием различных моделей [155, 157–159]. Согласно этим экспериментальным и расчетным данным, нагревание как результат релаксации механических напряжений может, предположительно, достигать десятков, сотен и даже тысяч градусов, причем эти значения сильно зависят и от вещества, и от способа и режима механического воздействия. Достоверно известно, что возможно плавление образца в месте удара, причем это справедливо не только для легкоплавких органических, но и для тугоплавких неорганических соединений [95, 158–161]. Локальное плавление и сублимация означают для механохимического синтеза переход из твердого состояния во флюидное, жидкость или газ, т.е. радикальную смену механизма превращения. Подвижность частиц реагентов и их способность к взаимодействию резко возрастают, а продукт кристаллизуется из флюидной фазы. В таких случаях иногда наблюдают образование продукта даже в виде хорошо ограненных кристаллов [162]. Можно предположить, что механохимический синтез в многокомпонентных системах, в которых все компоненты загружаются в аппарат для механической обработки одновременно, реально происходит во флюидной фазе, так как представить себе возможность одновременного контакта стольких твердых частиц и мелющего тела сложно [163–166].

Оценить возникающее давление еще сложнее, чем температуру. Оценки, сделанные на основании образования в ходе механического воздействия фаз высокого давления, дают значения до десятков тысяч атмосфер [158, 159, 167, 168]. Попытки описать механохимический синтез как синтез в условиях высокого давления предпринимались, но сходства между условиями в этих двух случаях меньше, чем различий, так как в механических аппаратах реализуется все же не гидростатическое сжатие, причем импульсно.

При всем разнообразии видов механического воздействия на вещество (рис. 4) в основе лежат удар, сдвиг и их комбинации в разных соотношениях, которые зависят от типа аппарата и режима его работы [169]. От скорости и энергии удара, температуры образца и, конечно, от механических свойств самого вещества зависит, вызовет ли удар пластическую деформацию или разрушение. Кроме того, в одном и том же аппарате в разных областях механохимического реактора (например, на стенках и торцах барабана вибрационной шаровой мельницы) соотношение ударной и сдвиговой нагрузки может быть различным. Есть аппараты и режимы обработки, которые “заточены” под диспергирование, увеличение поверхности и уменьшение размеров частиц, при этом с минимальными нарушениями их внутренней структуры. Есть, напротив, аппараты и условия, при которых разрушение практически исключено, но зато происходит сильное разупорядочение внутренней структуры вплоть до аморфизации. Для шаровых мельниц важными параметрами являются масса, размер шаров и их суммарная загрузка относительно массы вещества. Увеличение массы шара приводит к росту величины энергии удара и способствует диспергированию и активации вещества, в то время как увеличение размера шара и числа загружаемых шаров повышает вероятность возникновения контактов шара с веществом и реагентов друг с другом на поверхности шара в момент удара [4, 155–160, 170–174]. Чтобы разделить влияние размера и массы шара на превращение, можно использовать специально изготовленные “композитные” шары одинакового размера и различной массы либо одинаковой массы и различного размера [174]. Такие эксперименты позволяют понять, что важнее для конкретного превращения – площадь контактов (тогда большие шары лучше) или интенсивность воздействия, тогда при прочих равных условиях важно увеличить массу шара. Частота ударов – также важный варьируемый параметр. Если для химического процесса важны изменения в веществе, вызываемые непосредственно ударом, то более эффективна обработка с высокой частотой ударов. Если же, напротив, основное влияние на превращение оказывают явления, сопровождающие релаксацию напряжений, возникших в момент удара, то снижение частоты ударов может повысить эффективность механической обработки [152, 174–176]. Можно управлять соотношением между измельчением и активацией за счет пластической деформации, изменяя аппарат и режим механической обработки [4, 177], можно изменять соотношение сдвиг–удар, выбирая аппарат для воздействия, а также варьируя параметры работы одного и того же аппарата. Так, вальцы, экструдер, ступка подвергают вещество преимущественно сдвиговой нагрузке, а также нагреванию, сопровождающему трение частиц друг о друга. Планетарная и вибрационная шаровые мельницы подвергают частицы и удару, и трению, соотношение которых может изменяться в зависимости от выбранного режима работы: в режиме “качения” преобладает трение, в режиме

"полета шаров" – удар (рис. 3). В одном и том же сосуде для механической обработки могут реализовываться различные условия воздействия, например, вещество на торцах барабана вибрационной шаровой мельницы больше подвержено ударам, а на стенках – трению. Как следствие, состав продуктов в различных участках контейнера, например на боковых стенках и торцах барабана вибрационной шаровой мельницы, может различаться [152]. Описаны также эксперименты в модельных аппаратах, специально "заточенных" под определенные виды нагрузки [175, 176, 178], и показано, что результаты растирания и ударного воздействия могут быть противоположными, например, ударное воздействие приводит к синтезу из компонентов, в то время как совместное растирание, напротив, к разложению на компоненты [178].

Для смесей частиц помимо рассмотрения результатов механического воздействия на вещество, которые применимы к отдельной частице, очень важно также рассмотреть результаты механического воздействия на образец, которые характерны именно для ансамбля частиц. При этом результаты, которые характеризуют действие на отдельную частицу, могут претерпеть заметные изменения. Например, нагревание отдельной частицы при релаксации механических напряжений, деформации или раскалывании, безусловно, возможно. Возможно также частичное или полное плавление либо сублимация частицы в месте воздействия. В то же время при воздействии на ансамбль частиц к этим явлениям добавляется нагревание за счет межчастичных взаимодействий (например, трения), а плавление на контакте возможно при более низкой температуре, чем температуры плавления отдельных компонентов [50, 93, 95, 161]. Импульсы давления и температуры, создаваемые при механическом воздействии на смесь порошков, в присутствии небольших количеств жидкой фазы, удерживаемой в межчастичном пространстве, могут приводить к созданию гидротермальных условий [75, 76]. В ансамблях частиц возникают совершенно иные условия массопереноса, обеспечивающие эффективные константы диффузии, которые на порядки выше "обычных" коэффициентов диффузии внутри отдельной частицы или по ее поверхности, происходит "деформационное растворение" фаз друг в друге [179–182]. Эффекты сверхпластичности при деформационном перемешивании обеспечиваются механизмами массопереноса по межчастичным границам, которые можно упрощенно сравнить с механизмами пластичности отдельной частицы за счет скольжения дислокаций, только роль "атомов" играют целые частицы вещества. При сильных ударных воздействиях массоперенос может обеспечиваться процессами, сходными с ионной имплантацией, т.е. один компонент буквально "вбивается" в другой [183]. Примером может служить растворение вольфрама в железе и никеле в условиях механической обработки в вибрационной мельнице при комнатной температуре [184]. Было показано, что механическая обработка позволила атомам вольфрама внедриться не только в поверхностные слои никеля, но и распространиться на весь объем вещества.

Может произойти не только обогащение одного компонента смеси другим, но и одного или нескольких компонентов смеси материалом мелющих тел и реакционного сосуда. Если обрабатываемый материал тверже, чем материалы, которыми его механически обрабатывают, то масштабы загрязнения ("натир", "намол", *contamination*) могут быть очень значительными, достигая десятков процентов. Данное явление может не только быть нежелательным, но и использоваться для катализа превращения материалом мелющих тел. При использовании стальных шаров роль катализатора механохимического синтеза может играть не только железо, но и примеси переходных металлов в стали [185–188]. Шары, изготовленные из полимерных материалов, могут служить одновременно средством доставки или отвода жидкости, например, воды [189].

Наконец, механическое воздействие на ансамбль частиц может вызывать также перемешивание с образованием различных типов смесей. Иногда просто эффективного смешения достаточно, чтобы провести синтез. Примером является обработка в аппаратах, называемых "резонансный аккустический смеситель" (*Resonance Acoustic Mixer, RAM*), синтез в которых еще называют "механохимией без шаров" [190–193]. До сих пор этот метод применялся только в органическом синтезе, поскольку для большинства изученных неорганических реакций требуется не просто смешать компоненты, но и значительно их активировать.

Перемешивание может сопровождаться деформацией частиц, их диспергированием, а также агрегацией частиц вплоть до образования твердых комков, не разбиваемых дальнейшей механической обработкой и препятствующих дальнейшему превращению. Причинами агрегации может быть как термическое "спекание" на контактах, так и "слеживание" из-за наличия в системе влаги (введенной специально, попавшей из атмосферного воздуха или выделившейся при разложении кристаллогидратов [95, 194, 195). При этом форма, в которую добавлена вода, и ее источник могут влиять не только на смешивание и агрегацию, но и на состав продуктов механохимического синтеза [195]. Для предотвращения комкования добавляют специальные твердые добавки, разбавляющие реагенты и сорбирующие влагу. Ес-

ли процесс обработки периодически останавливать, растирать образовавшиеся комки, а затем продолжать обработку, то можно не только достичь полного превращения (чего можно было бы ожидать), но и получить совсем другие продукты, направив реакцию по иному маршруту [152].

На возможность диспергирования и характер образующихся смесей влияет соотношение твердости компонентов и размера их частиц. При совместной обработке твердых и мягких, хрупких и пластичных образцов частицы одного компонента могут "обмазываться" слоем другого компонента. Более твердый компонент может играть по отношению к мягкому и пластичному роль мелющего тела и сам подвергать его воздействию и "активации" путем деформации. На образование смеси при механической обработке может значительно влиять начальный размер частиц – абсолютный и особенно соотношение размеров частиц отдельных компонентов. В работе [152] было показано, что механическая обработка частиц одинакового размера может дать продукт иной стехиометрии, чем смесь, в которой один компонент представлен более крупными частицами, чем другой. На размер частиц продукта механохимического синтеза можно влиять, разбавляя исходную смесь реагентов твердым продуктом превращения. Так, в частности, получают наночастицы с узким распределением по размерам [23–25].

Во многих случаях перемешивание происходит наряду с активацией и диспергированием компонентов. На соотношение этих процессов оказывают влияние природа веществ, условия обработки и выбранный тип аппарата. Если учесть, что при этом происходит кратковременное локальное выделение тепла на контактах мелющих тел и частиц образца, которое затем может рассеиваться, передаваясь далее другим частицам смеси, то станет понятно, на фоне какой сложной макрокинетической картины разворачиваются механохимические реакции в смесях компонентов.

Явление, которое также можно считать специфичным именно для механохимического синтеза, связано с возможностью образования и сохранения в течение достаточно длительного времени промежуточных состояний, соединений, даже фаз, которые невозможны или нестабильны при термическом синтезе [196–198]. Это явление было подробно исследовано в работах, посвященных "мягкому механохимическому синтезу" (*soft mechanochemical synthesis*) [2]. Было показано, что при механохимическом взаимодействии твердых кислот и оснований, например безводных и гидратированных оксидов и гидроксидов, реакционная способность гидратированных оксидов выше из-за того, что молекулы воды образуют на контактах частиц "мостики", способствующие началу и развитию химического превращения [2].

В последние годы резко вырос интерес к исследованиям механохимических реакций непосредственно в аппаратах во время обработки *in situ* и *operando*. Ряд инструментальных методов, позволяющих следить за составом и структурой реакционной смеси на всех этапах превращения, фиксировать промежуточные продукты и контролировать температуру, очень широк и включает, в частности, дифракцию [96, 170–174, 192, 193, 197–212], КР-спектроскопию [154, 213–215], рентгеновскую спектроскопию [216, 217], твердотельный ЯМР [218]. Предложены специальные конструкции аппаратов для механического воздействия, которые могут быть как совмещены с лабораторными приборами, так и установлены на станциях в центрах синхротронных исследований [218–221]. Но при всех явных преимуществах *in situ* и *operando* методов в плане непрерывного мониторинга процессов без вмешательства в их ход для отбора проб [222] выявлена серьезная проблема, обусловленная тем, что в поле зрения исследователя попадает не весь образец, а его малая часть, причем далеко не всегда представительная. Из-за того, что частицы образца все время перемещаются, а контакты образуются и исчезают, исследуются все время разные части образца, что затрудняет анализ и интерпретацию полученных данных. Выход части образца из поля зрения из-за налипания на стенки реактора и мелющие тела накладывается на наблюдаемую кинетику расходования реагентов из-за собственно превращения. Это делает проблематичным использование результатов *in situ* и *operando* экспериментов для количественных кинетических исследований и требует введения специальных нормировочных поправок [96].

Таким образом, можно подвести итог. Рассмотренные выше процессы, вызываемые в веществах механическим воздействием, обеспечивают особенности механохимического синтеза и его отличия от термического синтеза (табл. 1). Одно из основных отличий твердофазного синтеза при термической и механической обработке образца состоит в импульсном и локальном характере подавляющего большинства видов механического воздействия, т.е. реакция не просто протекает на контакте частиц реагентов, а само воздействие, вызывающее эту реакцию, действует не на все межчастичные контакты и не все время, которое образец находится в аппарате для механохимического синтеза. Второе важное отличие состоит в том, что механическое воздействие может не только быть непосредственной причиной химического превращения, но и влиять на него, обеспечивая возникновение контактов между реагентами, увеличивая их число и суммарную площадь, воздействовать на механизмы массопереноса между компонентами, на перевод одного или нескольких реагентов из твердой фазы в жид-

кую или газ. Оно может также устранять прежние межчастичные контакты, на которых происходит превращение. Следует отметить, что в случае термического синтеза процессы диспергирования и смешения реализуются в ходе подготовки смеси к последующей реакции при нагревании, а при механической обработке в аппарате происходит и диспергирование, и смешение, и активирование реагентов, и собственно химическое превращение. Химический синтез идет в области контактов частиц между собой, для его инициирования требуется контакт мелющего тела как минимум с частицей одного реагента (если не нескольких реагентов одновременно). Последовательные воздействия приходятся на разные области частицы и на разные контакты. Даже в случаях, когда механическое воздействие может вызывать нагревание реагентов, тем самым переводя реакцию в разряд термических, а также инициировать их плавление, сублимацию, растворение, переводя процесс из твердой фазы во флюидную, особенностью механохимического синтеза является то, что эти термические процессы происходят локально и не постоянно во времени, импульсно, а продолжающаяся механическая обработка влияет и на процессы теплопереноса. Механохимический синтез, как и большинство твердофазных реакций, обусловлен физико-химическими процессами на межфазных границах в постоянно изменяющейся реакционной зоне, а для его описания необходимо учитывать макрокинетику, процессы массо- и теплопереноса [223].

Теоретические модели механохимического синтеза

При теоретическом исследовании механическая активация рассматривается как процесс трансформирования механической энергии в иные формы энергии [50, 224–226]. В работе [227] введено понятие величины химического потенциала твердого тела, подвергающегося механической обработке. В [226] получено дифференциальное уравнение изменения избыточной энергии с накопительным и релаксационным членами, а также предпринята попытка связать количество избыточной энергии с характеристиками материала и параметрами механического воздействия. В работе [228] для анализа систем, подвергающихся механообработке, рекомендовано применять аппарат неравновесной термодинамики, там же получено уравнение для коэффициента диффузии в деформируемом материале.

Расчет траекторий движения атомов в условиях изменения энергии системы при деформировании методом молекулярной динамики проведен в [145]. Теоретические оценки важных для механохимии максимальных импульсов давления и температуры, которые могут быть достигнуты в измельчаемом в планетарной мельнице материале сделаны автором [157–159]. Различные аспекты проблематики развития механохимии, в том числе касающиеся математического моделирования механохимических реакций, рассмотрены в [229].

В работах [230, 231] выявлены зависимости фазового состава, структуры и других свойств активированных смесей от рабочих параметров мельницы, а именно числа соударений в единицу времени – предположения, часто используемого при теоретическом анализе процессов механохимического синтеза. Данное предположение с учетом в модели заданной величины локального разогрева на ударно-фрикционном контакте частиц позволило авторам [232, 233] с помощью оценочных формул в рамках теории Герца получить уравнения для количественных оценок скорости механохимической активации в энергонапряженном измельчителе. На основе полученных уравнений была построена модель, позволяющая определять степень протекания механохимического процесса от времени механообработки и других характеристик измельчительного устройства. Численное исследование влияния мелющих тел несферической формы на параметры ударно-фрикционной активации твердых тел проведено в [234].

Общепринятые подходы к моделированию механохимических процессов: их особенности и недостатки

В настоящее время используются три основных подхода для теоретического описания механохимических реакций.

Подход, основанный на тепловой модели, в которой полагается, что главным стимулирующим фактором для механохимических реакций является тепловыделение за счет диссипации тепла, возникающей при трении шаров и частиц активируемого вещества, при этом учитывается температура локальных разогревов. В [235] тепловая модель использовалась для объяснения детонации взрывчатых веществ, развивающейся между двумя скользящими телами. С помощью тепловой деформационной модели плазмы было дано объяснение множеству механохимических эффектов [50, 236]. В работах [237–239] показано, что при распространении трещины через кристалл тепловое возбуждение на острых поверхностях кристалла, образующих края трещины, может превышать 2000 K.

Достаточно широко распространен подход, базирующийся на модели короткоживущих активных центров и использующий идею зависимости степени активации химических процессов от количества активных центров, образующихся в момент разрушения твердого тела. С помощью данной модели была объяснена связь между механохимическими реакциями и электрохимически-

Таблица 1. Сравнение термического и механохимического синтеза твердое + твердое

Действие	Термический синтез	Механохимический синтез
Воздействие		
тип	Нагревание	Первично разные виды механического воздействия (рис. 4), но в результате релаксации напряжений возможен и разогрев образца
продолжительность	Непрерывное	Импульсное
пространственная однородность	В идеале – однородно по объему	Локально и все время на разные частицы и разные участки одной и той же частицы
Подготовка образца		
измельчение смешение таблетирование	Предшествует синтезу и далее не изменяется	Проводится либо нет перед синтезом, но в любом случае продолжается параллельно с синтезом
Протекание процесса		
во времени	Непрерывно	В зависимости от конкретной реакции – в момент нагружения и/или на разных этапах релаксации между импульсами воздействия
в пространстве	На контактах частиц, заданных при подготовке образца	На постоянно изменяющихся контактах частиц в месте механического воздействия
агрегатное состояние реагентов	Обычно твердое (локальное плавление на контактах – скорее исключение, чем правило; температура контролируется)	Изначально твердое, но на контактах часто возникают флюидизованные состояния, происходит контактное плавление, сублимация, растворение
реагирующая поверхность	Задана изначально в образце, может уменьшаться из-за образования на контактах частиц твердого продукта	Непрерывно изменяется в процессе механического воздействия, может возрастать (диспергирование) и уменьшаться (агрегация, экранирование твердым продуктом)
массоперенос	Преимущественно диффузионный режим	Преимущественно кинетический режим, конвективное перемешивание, деформационное перемешивание
теплоперенос	Обусловлен внешним нагревом, химической реакцией	Обусловлен внешним нагревом, химической реакцией, диссипацией энергии, тепловыделением в результате отжига структурных дефектов

ми процессами в твердых телах [240], а в работе [241] проведено детальное изучение механизмов образования свободных радикалов при механической активации кварца.

Третий подход заключается в использовании дислокационной модели, в которой принимается, что активация твердого вещества происходит в результате образования различного рода дефектов вследствие пластической деформации, возникающей в условиях механической обработки. Действительно, из литературы по механической обработке хорошо известно, что пластическая деформация играет важную роль в дальнейшем ускорении химических реакций. Так, интерметаллиды на основе никель-алюминиевой системы могут образовываться в наковальнях Бриджмена [242], а также в условиях механической активации порошковой смеси [243]. В настоящее время силовое механическое воздействие при экструзии в равных каналах становится очень популярным в качестве метода синтеза [244, 245]. В [74] было показано, что процесс диффузии ускоряется за счет увеличения плотности дефектов в пластически деформированных порошковых частицах.

Все вышеперечисленные подходы и построенные на их основе математические модели обладают двумя существенными недостатками. Во-первых, это невозможность проведения одновременного учета меняющихся в процессе механохимического

Рис. 5. Факторы ускорения химического превращения при механообработке.

синтеза основных параметров данного процесса, таких как температура, глубина химического превращения, площадь межфазной поверхности и т.д. Динамика перечисленных параметров в объеме механоактиватора будет зависеть, в частности, от интенсивности механического воздействия и скорости релаксации структурных возмущений, скорости измельчения порошковых частиц, температурного ускорения реакции от химического и диссипативного тепловыделений. Все эти факторы необходимо одновременно учитывать при исследовании скорости механохимической реакции.

Во-вторых, процессы механохимического синтеза в режиме горения или теплового взрыва являются макроскопическими, т.е. характеризующими неизотермическое превращение в представительном объеме механообрабатываемой порошковой смеси. Поэтому рассмотрение механохимического синтеза в механореакторе, в обязательном порядке используя законы сохранения энергии и массы, следует проводить в его объеме, а не на отдельных частицах или участках частиц. В таком случае результаты моделирования, например динамику температуры, можно сопоставить с показаниями специально установленных термопар. Для этого необходимо записать уравнение теплового баланса механореактора с источниками тепловыделения (химическое и диссипативное тепловыделение) и теплопотерями в мелющие тела и стенки мельницы, что в большинстве моделей механохимического синтеза не было сделано.

Отметим также, что для проверки правильности модели исключительно важно иметь экспериментальные данные, полученные в условиях, близких к моделируемым. В настоящее время большинство опытных данных получено именно для анализа процесса в макроскопическом приближении. В частности, замеры температуры и давления газа в реакторе, удельной поверхности смеси, химический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и другие анализы имеют дело со значительным количеством вещества, т.е. определяемые в результате величины являются макроскопическими. Именно такие осредненные величины – искомый результат математического моделирования в макроскопическом приближении.

Ведущие факторы ускорения механохимических реакций

Несмотря на большое количество экспериментальных работ и множество попыток моделировать механохимические процессы, в настоящее время не существует единой точки зрения на механизм процессов механосинтеза – до сих пор они достоверно не определены. В то же время надо полагать, что представленные различными исследователями теоретические подходы к описанию механохимических реакций в большинстве своем не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга. Сводку известных результатов по теоретическому изучению процессов механохимического синтеза можно найти, например, в монографиях и обзорах [9, 20, 50, 226, 246–251]. Анализ результатов данных работ позволяет выделить три первостепенных фактора ускорения гетерогенных химических реакций в механореакторах (рис. 5):

– кинетический. Изменение кинетики химического превращения обусловлено “накачкой” в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия уменьшает активационный барьер химической реакции. В экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах, можно судить по уширению пиков рентгеновской дифракции, считая относительное уширение пиков пропорциональным запасенной вследствие механообработки энергии. Для оцен-

ки запасенной избыточной энергии используется также калориметрия. При этом измеряется количество тепла, выделенного при релаксации структурных несовершенств. Для интенсивных режимов механоактивации дополнительный разогрев от тепловой релаксации структурных несовершенств может составлять сотни градусов, соответственно, избыточная энергия составляет десятки кДж/моль. Для сравнения, при пластической деформации величина избыточной энергии на несколько порядков меньше. Такая большая избыточная энергия аккумулируется в результате изменения объема элементарной кристаллической решетки и сопоставима с энергией решетки;

– структурный. Действие структурного фактора проявляется в измельчении веществ и образовании межфазной поверхности, необходимой для реализации химического взаимодействия. В случае пластичных веществ образование реакционной поверхности происходит путем “намазывания” одного реагента на другой в местах их силового контакта в механореакторе. В ходе механического воздействия происходит непрерывное измельчение таких слоистых образований (“микрокомпозитов”) и формирование из них новых с более сложной внутренней структурой, в которой появляются продукты синтеза. Развитие этого процесса уменьшает размер отдельных слоев реагирующих веществ – масштаба гетерогенности, определяющего характерное время массопереноса реагентов друг к другу. В предельном случае масштаб гетерогенности становится настолько мал, что наиболее медленная (лимитирующая) стадия химического превращения переходит от массопереноса к собственно химической реакции;

– температурный. Температурное ускорение химической реакции (третий фактор) определяется тепловыделением от химического превращения и диссипативным тепловыделением, обусловленным интенсивным механическим воздействием мелющих тел на измельчаемый материал, стенки мельницы, а также внутренним движением порошковой среды. Это также очень значимый фактор. Несмотря на то, что масса реагирующей порошковой загрузки значительно меньше массы камеры мельницы и мелющих тел, непрерывная работа механореактора (например, в случае мельницы типа “АГО”) из-за существенного разогрева может не превышать и нескольких минут. При этом камера мельницы – механореактор – охлаждается водой.

Теория макрокинетики механохимического синтеза

В работах [252–255] была “построена”, а затем получила свое дальнейшее развитие [256–262] теория механохимического синтеза в макроскопическом приближении. Ниже приведены базовые положения этой теории:

– в макроскопическом приближении величины, характеризующие процесс (удельные избыточные энергии, глубина превращения, температура и др.), являются осредненными. Масштаб осреднения физико-химических величин существенно больше размера отдельных частиц. Поэтому единица объема, для которой записываются уравнения математической модели, содержит статистически представительную совокупность всех частиц с любыми возможными частностями, включая разные размеры частиц, неравномерность реагирования, различный запас избыточной энергии и другие отклонения от средних значений. При макроскопическом описании механосинтеза, когда оперируют с осредненными величинами, отмеченные детали и отклонения находятся вне рамок рассмотрения;

– механическая обработка порошковой смеси осуществляется в энергонапряженном механоактиваторе;

– ведущими факторами ускорения гетерогенных химических реакций в механоактиваторе являются кинетический (механическая активация реагентов), структурный (смешение, измельчение веществ и образование межфазной поверхности) и температурный (тепловыделение от химического превращения и диссипативное тепловыделение);

– выполняются критерии математической модели, а именно: соблюдение законов сохранения, непротиворечивость, соответствие ключевым опытным данным.

Основные уравнения и соотношения

Математическое описание механохимического синтеза включало замкнутую систему основных дифференциальных уравнений:

– сохранения энергии (теплового баланса вещества);

– сохранения массового баланса участвующих в механохимической реакции веществ;

– химической реакции с учетом вышеперечисленных факторов;

– изменения избыточной энергии в компонентах смеси;

– динамики реакционной поверхности;

– кинетики гетерогенной реакции;

– скорости налипания (самофутеровки) измельчаемого материала на внутреннюю поверхность барабана мельницы и мелющие тела;

– скорости намола инертного вещества на механообрабатываемый материал.

Формализованное уравнение для скорости синтеза продукта F из смеси реагентов A + B в одностадийной необратимой реакции

$$A + B \rightarrow F$$

имело вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T) f(\alpha) F(S), \quad (1)$$

где τ – время; T – температура; $k(T) = k_0 \times \times \exp(-E/RT)$, k_0, E – соответственно константа, предэкспонент и зависящая от степени механообработки энергия активации химической реакции; R – газовая постоянная; $f(\alpha)$ – кинетический закон реакции; α – глубина химического превращения, определенная как отношение массы продукта реакции к массе всей смеси; $F(S)$ – функция межфазной поверхности.

Влияние избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах реагентов на эффективную энергию активации химической реакции, выражалось следующим образом:

$$E = E_0 - \phi_E, \quad (2)$$

где E_0 – энергия активации химической реакции без механической обработки; ϕ_E – доля избыточной энергии, влияющая на энергию активации химической реакции. В экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах, можно судить по уширению пиков рентгеновской дифракции [263]. Таким образом, если относительное уширение равно Δh, то $\phi = K\Delta h$ (K – коэффициент, ϕ – величина запасенной в активированном веществе избыточной энергии).

Динамику изменения избыточной энергии определяли с помощью уравнения, учитывающего скорость ее накопления вследствие работы механоактиватора (первый член в правой части), релаксацию за счет отжига структурных дефектов (второй член) и переход части избыточной энергии из реагентов в продукт при химической реакции (третий член)

$$\frac{d\phi}{d\tau} = I - \phi m \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) - \frac{A}{\alpha}\frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (3)$$

где I – константа скорости накопления избыточной энергии; m, U – предэкспонент и энергия активации релаксации избыточной энергии соответственно; A – коэффициент (в случае активации реагентов $A = 0$).

Для оценки площади межфазной поверхности и величины ее изменения была введена безразмерная функция, которая характеризует динамику площади реакционной поверхности и в упрощенном виде может быть представлена соотношением:

$$F(S) = \frac{s_{AB}}{s_{mAB}} F(\nu_{AB}), \quad (4)$$

где $s_{AB} = s_{mAB}\left(1 - e^{-k\tau}\right)$ – формула, определяющая значение удельной поверхности частиц реагентов; s_{mAB} – максимальная величина удельной поверхности частиц, достигаемая при измельчении; k – коэффициент измельчения. Входящая в уравнение (4) функция $F(\nu_{AB})$ определяет влияние на образование межфазной поверхности между реагентами A и B. По физическому смыслу $F(\nu_{AB})$ имеет смысл вероятности образования поверхностей раздела, содержащей три вещества: реагенты A, B и продукт реакции F.

Результаты математического моделирования

В рамках макроскопической теории были построены, численно и аналитически исследованы математические модели механосинтеза для системы твердый реагент–активный газ и для гетерогенной системы твердых реагентов в волновом и объемном (тепловой взрыв) режимах протекания химической реакции [264–266] (рис. 6). В этих работах исследован также важный в практическом отношении случай двухстадийного механосинтеза, когда на первой стадии осуществляется активация реагентов, а на второй – собственно синтез с учетом и без учета фазового перехода в легкоплавком компоненте. Была изучена макрокинетика механосинтеза в трехкомпонентных системах [267], проведено математическое моделирование механосинтеза нанопорошков [268], исследована макрокинетика формирования частиц механокомпозитов в механообрабатываемой порошковой смеси [260, 262, 269, 270].

В [255] проведены количественные расчеты синтеза в режиме прерывистой работы механореактора, когда его работа чередуется с остановками. Во время остановок происходит снижение температуры и частичная релаксация ("залечивание") структурных дефектов.

Было показано, что если механоактивируемая система может претерпевать фазовый переход, то прерывистый режим необходимо организовать таким образом, чтобы достигаемая в процессе механообработки температура не превышала температуру фазового перехода. Иначе в системе могут возникнуть нежелательные явления, в частности, связанные с нормализацией ее структуры (релаксацией структурных дефектов) и плавлением порошковых частиц.

В работе [267] численными методами исследовано влияние предварительной механообработки на синтез в трехкомпонентной системе A–B–C, химическое превращение в которой проходит по двум конкурирующим реакциям с образованием продуктов F и L соответственно:

$$A + C \rightarrow F, \quad (5)$$

$$B + C \rightarrow L. \quad (6)$$

Показано, что путем различной механической обработки исходных компонентов реализуются разные режимы синтеза: отрыва, слияния и управления, определяемые структурой волны го-

Рис. 6. Результаты математического моделирования в макроскопическом приближении процесса механохимического синтеза.

рения. Практическим аналогом подобной системы является система Ti–C–Ni, результат синтеза в которой – композит, состоящий из карбида титана и никелида титана [271].

На основе разработанных математических моделей предложен метод обратной задачи, позволяющий с использованием экспериментальных данных вычислять теплофизические и кинетические константы, определяющие механохимический синтез [255, 265].

Практическое применение теории и полученных результатов заключается в возможности диагностирования процесса и более эффективном поиске оптимальных условий механохимического синтеза. В качестве примера приведем одну из расчетных диаграмм, построенную в рамках макроскопической теории (рис. 7). На представленной диаграмме в безразмерных координатах “выраженная через число Семенова (Se) скорость теплоотвода 1/Se [272] – время механической обработки $\tau_{МО}$” показаны различные сценарии механохимического синтеза в механоактиваторе. Здесь число Семенова, в данном случае характеризующее интенсивность теплообмена механоактиватора с окружающей средой и повсеместно используемое для решения различных задач химического горения [272, 273], а также временной параметр $\tau_{МО}$ могут быть представлены следующими соотношениями:

$$\mathrm{Se} = \frac{Q\rho V_W k_0 E}{\chi S_W R T_0^2}\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right),$$
$$\tau_{МО} = t_{МО} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad (7)$$

где Q – тепловой эффект от реакции синтеза; ρ – плотность механообрабатываемой смеси; S_W, V_W – площадь поверхности и объем механоактиватора соответственно; χ – коэффициент теплообмена между механоактиватором и окружающей средой; T_0 – температура окружающей среды; $t_{МО}$ – размерное время механической обработки.

В области I синтез осуществляется в неизотермических условиях во взрывном неконтролируемом режиме, в II – под пределом теплового взрыва в условиях, приближенных к изотермическим. Область III соответствует значениям параметров, при которых реализуется не столько процесс механохимического синтеза как таковой, сколько происходит измельчение и активация уже конечного продукта реакции. Из анализа диаграммы следует, что под пределом теплового взрыва увеличивается возможность контролировать механо-

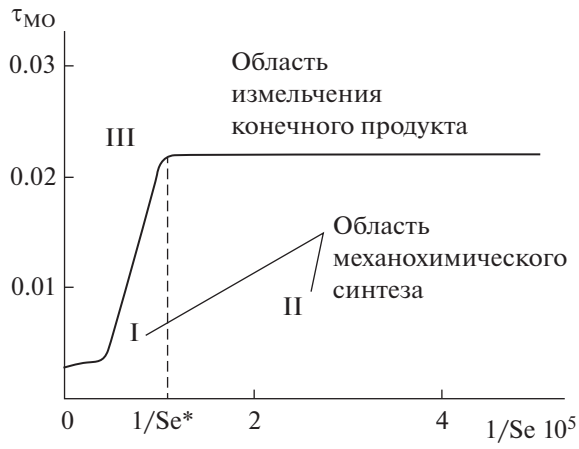


Рис. 7. Диаграмма, определяющая различные режимы механической обработки реакционной смеси [268].

синтез путем варьирования в достаточно широких пределах времени механической обработки.

Теория нашла применение для интерпретации экспериментальных результатов, характеризующих механохимический синтез в системах Ni–Al, Ti–Ni, Ti–C, Nb–Si, SiO_2–Al, Ti–N. Было показано, что используемые для анализа процесса механохимического синтеза математические модели пригодны для прогностических оценок и анализа экспериментальных данных в макроскопическом приближении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, к настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных в области механической активации и механохимического синтеза. На протяжении нескольких десятилетий предпринимаются попытки построения количественных моделей, описывающих механохимические превращения. Сложность такого описания состоит в том, что при проведении процесса в любом серийном аппарате, реально используемом в промышленности или лаборатории, кинетика превращения накладывается на макрокинетику поведения образца в аппарате, так что необходимо учитывать весь комплекс процессов массо- и теплопереноса, смешение в сочетании с деформацией, активацией, разогревом, диспергированием, агрегацией и т.д.

В таком случае основной проблемой корректного теоретического описания механохимических процессов становится их анализ на мезо- и микроуровнях, что в принципиальном плане является наиболее правильным вариантом. Однако возникающие при таком подходе сложности делают его труднореализуемым, так как в этом случае наряду с макроскопическим описанием исследуемых процессов необходимо рассматривать их проявления на других масштабных уровнях, что, в свою очередь, требует решения многих дополнительных задач. Развитие количественного анализа механохимического синтеза может быть также реализовано комбинированным способом, включающим оценку параметров из специально поставленных экспериментов, проведение экспериментов в специально сконструированных и изготовленных аппаратах и моделирование отдельных стадий процесса на мезо- и микроуровнях.

Большинство исследований в области механохимического синтеза направлено на получение конкретных химических соединений. Имеются две принципиально различные возможности: 1) сначала оптимальным образом подготовить смесь, а затем подвергнуть ее также оптимальному типу механического воздействия уже для реализации собственно превращения, возможно, в другом аппарате; 2) попытаться совместить смешение и химическое превращение при механической обработке в каком-то аппарате. Второй подход кажется более простым, но на практике он часто дает худшие и менее воспроизвоимые результаты. Для разных веществ и разных превращений нужны разные аппараты и режимы механической обработки. Подбирать их можно эмпирически, методом проб и ошибок, что требует много времени и ресурсов и не гарантирует успех. Другой путь состоит в изучении превращения сначала в модельных устройствах, чтобы затем перейти к масштабированию с использованием, возможно, различных аппаратов на разных этапах синтеза.

Использование макрокинетического описания механохимического синтеза в гетерогенных системах позволяет выявить характерные режимы процесса и условия их реализации. Пример подхода, предложенного для неорганического синтеза в относительно простых системах, иллюстрирует возможности такого моделирования. Модель может быть развита для описания органических систем и других типов механохимических реакций, включая реакции разложения и сложные многостадийные превращения. Воможны и другие модели, важно, чтобы они адекватно отражали главные особенности конкретного процесса, установленные в модельных, качественных и количественных экспериментах. Только осознанный подход и тщательное планирование исследовательских экспериментов позволят оптимизировать технологии конкретных процессов механохимического синтеза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-50127 “Экспансия”. The work on this review was supported by a RFBR grant 19-13-50127.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boldyrev V.V., Avvakumov E.G.*// Russ. Chem. Rev. 1971. V. 40. № 10. P. 847. [*Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.* // Успехи химии и химической технологии. 1971. Т. 40. № 10. С. 1835.] https://doi.org/10.1070/RC1971v040n10ABEH001977
2. *Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.* Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Springer Science & Business Media, 2001. 208 p.
3. *Boldyrev V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 3. P. 177. [*Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.] https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
4. *Zyryanov V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 2. P. 105. [*Зырянов В.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 2. С. 107.] https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709
5. *Baláž P.* Mechanochemistry in Minerals Engineering. In Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 257.
6. *James S.L., Adams C.J., Bolm C. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 1. P. 413. https://doi.org/10.1039/C1CS15171A
7. *Ranu B., Stolle A., Cravotto G. et al.* Ball milling towards green synthesis: applications, projects, challenges. Royal Society of Chemistry, 2014. 277 p.
8. *Margetic D., Štrukil V.* Mechanochemical organic synthesis. Elsevier, 2016. 386 p.
9. *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
10. *Achar T.K., Bose A., Mal P. et al.* // Org. Chem. 2017. V. 13. № 1. P. 1907. https://doi.org/10.3762/bjoc.13.186
11. *Do J.L., Friščić T.* // ACS Central Sci. 2017. V. 3. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00277
12. *Andersen J., Mack J.* // Green Chem. 2018. V. 20. № 7. P. 1435. https://doi.org/10.1039/C7GC03797J
13. *Howard J.L., Cao Q., Browne D.L.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 12. P. 3080. https://doi.org/10.1039/C7SC05371A
14. *Chen D., Zhao J., Zhang P. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 59. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024
15. *Mucsi G.* // Chem. Engineer. Res. Design. 2019. V. 148. P. 460. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.06.029
16. *Pérez-Venegas M., Juaristi E.* // ACS Sustain. Chem. Engineer. 2020. V. 8. P. 8881. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01645
17. *de Oliveira P.F., Torresi R.M., Emmerling F. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. № 32. P. 16144. https://doi.org/10.1039/D0TA05183G
18. *Hong Z., Tan D., John R.A. et al.* // Science. 2019. V. 16. P. 312. https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.042
19. *Friščić T., Mottillo C., Titi H.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 132. № 3. P. 1018. https://doi.org/10.1002/ange.201906755
20. *Boldyrev V.V.* // Her. Russ. Acad. Sci. 2018. V. 88. № 2. P. 142. [*Болдырев В.В.* // Вестник РАН. 2018. Т. 88. № 3. С. 258.] https://doi.org/10.7868/S086958731803012X
21. *Rogachev A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 9. P. 875. [*Рогачев А.С.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875.] https://doi.org/10.1070/RCR4884
22. *Suryanarayana C.* // Research. 2019. P. 4219812. https://doi.org/10.34133/2019/4219812
23. *Tsuzuki T., McCormick P.G.* // Nanostruct. Mater. 1999. V. 12. № 1–4. P. 75. https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00069-0
24. *McCormick P.G., Tsuzuki T.* // Mater. Sci. Forum. 2002. V. 386–388. P. 377. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.386-388.377
25. *McCormick P.G., Tsuzuki T., Robinson J.S. et al.* // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 12–13. P. 1008. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<1008::AID-ADMA1008>3.0.CO;2-Q
26. *Ломовский О.И., Болдырев В.В.* Механохимия в решении экологических задач: аналит. обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.
27. *Cagnetta G., Huang J., Yu G.* // Critical Rev. Environm. Sci. Techn. 2018. V. 48. № 7–9. P. 723. https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1493336
28. *Qiu W., Vakili M., Cagnetta G. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 148. P. 543. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.171
29. *Gomollon-Bel F.* // Chem. Int. 2019. V. 41. № 2. P. 12. https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203
30. *Hernández J.G., Bolm C.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. № 8. P. 4007. https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02887
31. *Todres Z.V.* Organic mechanochemistry and its practical applications. CRC Press, 2006. 176 p. https://doi.org/10.1201/9781420005882
32. *Ranu B., Stolle A., Cravotto G. et al.* Ball milling towards green synthesis: applications, projects, challenges. Royal Society of Chemistry, 2014. 303 p.
33. *Declerck V., Nun P., Martinez J. et al.* // Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 49. P. 9318. https://doi.org/10.1002/anie.200903510
34. *Thorpe J.D., O'Reilly D., Friscic T. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 41. P. 8857. https://doi.org/10.1002/chem.202001193
35. *Gilman P. S., Benjamin J.S.* // Annual Rev. Mater. Sci. 1983. V. 13. № 1. P. 279.
36. *Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A. et al.* // J. Less-Common Metals. 1987. V. 131. № 1–2. P. 25. https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90497-8
37. *Suryanarayana C.* // Progress Mater. Sci. 2001. V. 46. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9

38. *Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V.* // Mater. Sci. Engineer. A. 2001. V. 304–306. P. 151. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01465-9

39. *Ivanov E., Grigorieva T., Golubkova G. et al.* // Materials Lett. 1988. V. 7. № 1–2. P. 51. https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90081-X

40. *Vaidya M., Muralikrishna G.M., Murty B.S.*// J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 5. P. 664. https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37

41. *Oke S.R., Ige O.O., Falodun O.E. et al.* // Int. J. Advanced Manufacturing Techn. 2019. V. 102. № 9–12. P. 3271. https://doi.org/10.1007/s00170-019-03400-2

42. *El-Eskandarany M.S.* Mechanical alloying: Energy storage, protective coatings, and medical applications. Elsevier, 2020. 441 p.

43. *Wilkening M., Düvel A., Preishuber-Pflügl F. et al.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2017. V. 232. № 1–3. P. 107. https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1963

44. *Harris V. G., Šepelák V.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 603. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.100

45. *Fabián M., Harničárová M., Valíček J. et al.* // J. Nanosci. Nanotechn. 2019. V. 19. № 6. P. 3654. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16492

46. *Tkáčová K.* Mechanical activation of minerals. Veda, 1989. 155 p.

47. *Baláž P., Aláčová A., Achimovičová M. et al.* // Hydrometallurgy. 2005. V. 77. № 1–2. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.009

48. *Baláž P., Guilmeau E., Daneu N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 5. P. 1922. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.023

49. *Chakurov C., Rusanov V., Koichev J.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 71. № 2. P. 522. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90261-1

50. *Heinicke G.* Tribochemistry. C. Hanser, 1984. 495 p. [*Хайнике Г.* Трибохимия, М.: Мир, 1987].

51. *Panda T., Horike S., Hagi K. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2017. V. 56. № 9. P. 2453. https://doi.org/10.1002/anie.201612587

52. *Sun Y., Jia X., Huang H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 6. P. 3180. https://doi.org/10.1039/C9TA10409G

53. *Ayoub G., Karadeniz B., Howarth A.J. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 15. P. 5494. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01068

54. *Szczęśniak B., Borysiuk S., Choma J. et al.* // Materials Horizon. 2020. V. 7. № 6. P. 1457. https://doi.org/10.1039/D0MH00081G

55. *Sharma A., Kopylov A., Zadorozhnyy M. et al.* // Metals. 2020. V. 10. № 7. P. 867. https://doi.org/10.3390/met10070867

56. *Šepelák V.* // Ann. Chim.-Sci. Mat. 2002. V. 27. № 6. P. 61.

57. *Baláž P., Achimovičová M., Baláž M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571. https://doi.org/10.1039/C3CS35468G

58. *Gadalov V.N., Gvozdev A.E., Kolmakov A.G. et al.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2020. V. 11. № 1. P. 198. https://doi.org/10.1134/S2075113320010128

59. *Baláž M., Achimovičová M., Baláž P. et al.* // Current Opinion Green Sustainable Chem. 2020. V. 24. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.007

60. *Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V.* // KONA Powder and Particle J. 2009. V. 27. P. 38. https://doi.org/10.14356/kona.2009007

61. *Xu C., De S., Balu A.M. et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 31. P. 6698. https://doi.org/10.1039/C4CC09876E

62. *Ralphs K., Hardacre C., James S.L.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7701. https://doi.org/10.1039/C3CS60066A

63. *Muñoz-Batista M.J., Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A.R. et al.* // ACS Sustain. Chem. 2018. V. 6. № 8. P. 9530. https://doi.org/10/1021/acssuschemeng.8b01716

64. *Chen H., Lin W., Zhang Z. et al.* // ACS Mater. Lett. 2019. V. 1. № 1. P. 83. https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00064

65. *Safronova T.V., Sadilov I.S., Chaikun K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1088. [*Сафронова Т.В., Садилов И.С., Чайкун К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 916.] https://doi.org/10.1134/S0044457X19090174

66. *Buzanov G.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1205. [*Бузанов Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1026.] https://doi.org/10.1134/S0044457X19100027

67. *Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1482. [*Бузанов Г.А., Симоненко Н.П., Жижин К.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1246.] https://doi.org/10.1134/S0044457X19120043

68. *Feng T., Bates S., Carvajal M.T.* // Int. J. Pharm. 2009. V. 367. № 1–2. P. 16. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.10.011

69. *Descamps M., Willart J.F.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2016. V. 100. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.01.011

70. *Lei L., Koslowski M.* // Philosoph. Magaz. 2011. V. 91. № 6. P. 865. https://doi.org/10.1080/14786435.2010.533135

71. *Boldyreva E.* // Current Pharm. Design. 2016. V. 22. № 32. P. 4981. http://benthamscience.com/journals/current-pharmaceutical design/volume/22/issue/32/page/4981/

72. *Ivanov E.Y., Konstanchuk I.G., Bokhonov B.B. et al.* // Reactivity of Solids. 1989. V. 7. № 2. P. 167. https://doi.org/10.1016/0168-7336/0168-7336(89)80026-9

73. *Bokhonov B., Konstanchuk I., Boldyrev V. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 153–154. P. 606. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90424-V

74. *Bokhonov B., Konstanchuk I., Ivanov E. et al.* // J. Alloys Compounds. 1992. V. 187. № 1. P. 207. https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90534-G

75. *Kosova N.V., Khabibullin A.K., Boldyrev V.V.* // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. № 1. P. 53. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)84008-8
76. *Boldyrev V.V.* // Powder Technol. 2002. V. 122. № 2–3. P. 247. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00421-1
77. *Tschakarov C.G., Gospodinov G.G., Bontschev Z.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 41. № 3. P. 244.
78. *Takacs L.* // Progress Mater. Science. 2002. V. 47. № 4. P. 355. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0
79. *Bytuagin P.Yu.* // Russ. Chem. Rew. 1971. V. 40. № 11. P. 901. [*Бутягин П.Ю.* // Успехи химии. 1971. V. 40. № 11. P. 1937.] https://doi.org/10.1070/RC1971v040n11ABEH001982
80. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V., Takach L. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 12. P. 1997. [*Уракаев Ф.К., Болдырев В.В., Такач Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. Т. 75. № 12. С. 2174.]
81. *Delogu F., Takacs L.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13331. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2090-1
82. *Takacs L., Susol M.A.* // J. Solid State Chem. 1996. V. 121. № 2. P. 394. https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0053
83. *Urakaev F.K., Shevchenko V.S., Chupakhin A.P. et al.* // J. Mining Sci. 2001. V. 37. № 6. P. 627. https://doi.org/10.1023/A:1016039006739
84. *Urakaev F.K.* // Combust. Sci. Technol. 2013. V. 185. № 3. P. 473. https://doi.org/10.1080/00102202.2012.726668
85. *Takacs L.* // Faraday Discuss. 2014. V. 170. P. 251. https://doi.org/10.1039/C3FD00133D
86. *Belenguer A.M., Cruz-Cabeza A.J., Lampronti G.I. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2019. V. 21. № 13. P. 2203. https://doi.org/10.1039/C3FD00133D
87. *Belenguer A.M., Lampronti G.I., Cruz-Cabeza A.J. et al.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 11. P. 6617. https://doi.org/10.1039/C6SC03457H
88. *Belenguer A.M., Lampronti G.I., De Mitri N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 49. P. 17051. https://doi.org/10.1021/jacs.8b08549
89. *Germann L.S., Arhangelskis M., Etter M. et al.* // Chem. Sci. Advance Article. 2020. V. 56. № 11. P. 10092. https://doi.org/10.1039/D0SC03629C
90. *Viedma C., McBride J.M., Kahr B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2013. V. 52. № 40. P. 10739. https://doi.org/10.1002/anie.201303915
91. *Viedma C., Lennox C., Cuccia L. A. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 33. P. 4547. https://doi.org/10.1039/C9CC10047D
92. *Uemura N., Hosaka M., Washio A. et al.* // Cryst. Growth Design. 2020. V. 20. № 8. P. 4898. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00829
93. *Thiessen P.-A., Heinike G., Schober E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. V. 377. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1002/zaac.19703770104
94. *Koch C.C.* // Annual Rev. Mater. Sci. 1989. V. 19. P. 121. https://doi.org/10.1146/annureV.ms.19.080189.001005
95. *Boldyreva E.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7719. https://doi.org/10.1039/C3CS60052A
96. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Konar S. et al.* // Advanced Science. 2017. V. 4. № 9. P. 1700132. https://doi.org/10.1002/advs.201700132
97. *Lacey P.M.C.* // J. Appl. Chem. 1954. V. 4. № 5. P. 257.
98. *Тиманок А.* // Сиб. хим. журн. 1991. V. 65. С. 136.
99. *Fan L.T., Chen S.J., Watson C.A.* // Industr. Eng. Chem. 1970. V. 62. № 7. P. 53.
100. *Fan L.T., Chen Y.M., Lai F.S.* // Powder Technol. 1990. V. 61. № 3. P. 255. https://doi.org/10.1016/0032-5910(90)80092-D
101. *Poux M., Fayolle P., Bertrand J. et al.* // Powder Technol. 1991. V. 68. № 3. P. 213. https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80047-M
102. *Cooke M.H., Stephens D.J., Bridgwater J.* // Powder Technol. 1976. V. 15. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80025-3
103. *Bridgwater J.* // Particuology. 2010. V. 8. № 6. P. 563. https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.07.001
104. *Rosato A.D., Lan Y., Wang D.T.* // Powder Technol. 1991. V. 66. № 2. P. 149. https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80096-2
105. *Hersey J.A.* // Powder Technol. 1975. V. 11. № 1. P. 41. https://doi.org/10.1016/0032-5910(75)80021-0
106. *Yeung C.C., Hersey J.A.* // Powder Technol. 1979. V. 22. № 1. P. 127. https://doi.org/10.1016/0032-5910(79)85015-9
107. *Ho T., Hersey J.A.* // Powder Technol. 1979. V. 2. № 2. P. 191. https://doi.org/10.1016/0032-5910(79)87006-0
108. *Lai F., Hersey J.A., Staniforth J.N.* // Powder Technol. 1981. V. 28. № 1. P. 17. https://doi.org/10.1016/0032-5910(81)87004-0
109. *Williams J.C.* // Powder Technol. 1976. V. 15. № 2. P. 237. https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80052-6
110. *Williams J.C.* // Powder Technol. 1976. V. 15. № 2. P. 245. https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80053-8
111. *Hogg R.* // KONA. 2009. V. 27. P. 3. https://doi.org/10.14356/kona.2009005
112. *Chibwe D.K., Evans G.M., Doroodchi E. et al.* // Powder Technol. 2020. V. 360. P. 481. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.079
113. *Yip C.W., Hersey J.A.* // Powder Technol. 1977. V. 16. № 1. P. 189. https://doi.org/10.1016/0032-5910(77)85034-1
114. *Kaya E., Hogg R., Kumar S.* // KONA. 2002. V. 20. P. 188. https://doi.org/10.14356/kona.2002021
115. *Staniforth J.N.* // Powder Technol. 1985. V. 45. № 1. P. 73. https://doi.org/10.1016/0032-5910(85)85062-2
116. *Nienow A.W., Edwards M.F., Harnby N. et al.* Mixing in the Process Industries. London: Butterworths-Heinemann, 1997. 429 p.
117. *Rhodes M.J., Wang X.S., Nguyen M. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. № 8. P. 2859. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00524-8

118. *Thiel W.J., Nguyen L.T., Stephenson P.L.* // Powder Technol. 1983. V. 34. № 1. P. 75. https://doi.org/10.1016/0032-5910(83)87030-2

119. *Rowe P.N., Nienow A.W.* // Powder Technol. 1976. V. 15. № 2. P. 141. https://doi.org/10.1016/0032-5910(76)80042-3

120. *Meyer K., Zimmermann I.* // Powder Technol. 2004. V. 139. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2003.09.007

121. *Stephenson P.L., Thiel W.J.* // Powder Technol. 1980. V. 25. № 1. P. 115. https://doi.org/10.1016/0032-5910(80)87017-3

122. *Ioffe A.F.* // Usp. Fiz. Nauk. 1936. V. 16. P. 847. https://doi.org/10.3367/UFNr.0016.193607c.0847

123. *Rehbinder P.* // Nature. 1947. V. 159. P. 866. https://doi.org/10.1038/159866a0

124. *Roscoe R.* // Nature. 1934. V. 133. P. 912. https://doi.org/10.1038/133912a0

125. *Dutoit D.C., Schneider M., Fabrizioli P. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 2. P. 271. https://doi.org/10.1039/A606226A

126. *Thomas J.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. V. 27. № 12. P. 1673. https://doi.org/10.1002/anie.198816731

127. *Boldyreva E.V.* // Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies. Springer, Dordrecht, 1999. P. 151.

128. *Oswald H.R., Reller A.* // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1323. https://doi.org/10.1351/pac198961081323

129. *Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A.* // J. Catalys. 1995. V. 153. № 1. P. 165. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1118

130. *Schicker S., García D.E., Gorlov I. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 10. P. 2607. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02130.x

131. *Liu P., Rong X., Laru J. et al.* // Int. J. Pharm. 2011. V. 411. № 1–2. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.03.050

132. *Boldyrev V.* // Treatise on Materials Science Technology. Elsevier, 1983. V. 19. P. 185.

133. *Boldyreva E.V.* // The Future of Dynamic Structural Science. Dordrecht: Springer, 2014. P. 77.

134. *Болдырев В.В.* // Кинетика и катализ. 1972. V. 13. № 6. P. 1411.

135. *Боуден Ф.П., Иоффе А.Д.* Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. литер., 1955. 119 с. [*Bowden F.P., Ioffe A.D.* Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids, Cambridge University Press, Revised Edition 1985, ISBN-10: 0521312337].

136. *Gilman J.J., Tong H.C.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 9. P. 3479. https://doi.org/10.1063/1.1660757

137. *Gilman J.J.* // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 11. P. 1262. https://doi.org/10.1063/1.1722249

138. *Gilman J.J.* // Science. 1996. V. 274. № 5284. P. 65. https://doi.org/10.1126/science.274.5284.65

139. *Boldyrew V., Awwakumow E., Strugowa L. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. V. 393. № 2. P. 152. https://doi.org/10.1002/zaac.19723930209

140. *Болдырев В., Зарко Э., Дерибас А.* // Химия высоких энергий. 1967. V. 1. № 2. P. 177.

141. *Болдырев В.В., Регель В.Р., Поздняков О.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1975. V. 221. № 3. P. 634.

142. *Senna M., Fujiwara Y., Isobe T. et al.* // Solid State Ionics. 2001. V. 141–142. P. 31. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00717-2

143. *Michalchuk A.A., Trestman M., Rudić S. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 33. P. 19539. https://doi.org/10.1039/C9TA06209B

144. *Bu R., Xiong Y., Zhang C.* // Cryst. Growth Design. 2020. V. 20. № 5. P. 2824. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00367

145. *Гайнутдинов И.И., Павлюхин Ю.Т.* // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. М.: Компьютерное моделирование, 2001. С. 167.

146. *Tricker A.W., Samaras G., Hebisch K.L. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 382. P. 122954. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122954

147. *Takacs L., Šepelák V.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 16–17. P. 5487. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039271.90810.5b

148. *You S., Chen M.W., Dlott D.D. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 6581. https://doi.org/10.1038/ncomms7581

149. *Боуден Ф., Иоффе А.* Быстрые реакции в твердых веществах. Пер. с англ. Изд-во иностр. литер., 1962. 244 с. [*Bowder F.P., Ioffe A.D.* Fast Reactions in Solids. London: Butterworths Scientific Publicaions, 1958. 249 p.]

150. *Thiessen P.-A., Meyer K., Heinike G.* Grundlagen der Tribochemie. Berlin: Akademie Verlag, 1967. 267 p.

151. *Ma X., Yuan W., Bell S.E. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 13. P. 1585. https://doi.org/10.1039/C3CC47898J

152. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Drebushchak V.A. et al.* // Faraday Discuss. 2014. V. 170. P. 311. https://doi.org/10.1039/C3FD00150D

153. *Zavaliangos A., Galen S., Cunningham J. et al.* // J. Pharm. Sci. 2008. V. 97. № 8. P. 3291. https://doi.org/10.1002/jps.21229

154. *Kulla H., Haferkamp S., Akhmetova I. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 20. P. 5930. https://doi.org/10.1002/anie.201800147

155. *Delogu F., Deidda C., Mulas G. et al.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 16–17. P. 5121. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039194.07422.be

156. *Charlot F., Bernard F., Gaffet E. et al.* // Acta Materialia. 1999. V. 47. № 2. P. 619. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00368-1

157. *Уракаев Ф.Х.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. V. 3. № 7. С. 5.

158. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V.* // Powder Technol. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00175-8

159. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V.* // Powder Technol. 2000. V. 107. № 3. P. 197. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00200-4

160. *Humphry-Baker S.A., Garroni S., Delogu F. et al.* // Nature Mater. 2016. V. 15. № 12. P. 1280. https://doi.org/10.1038/nmat4732
161. *Gerasimov K.B., Boldyrev V.V.* // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. № 10. P. 1297. https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00114-6
162. *Friedrich J., Herr U., Samwer K.J.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2464. https://doi.org/10.1063/1.372203
163. *Leonardi M., Villacampa M., Menéndez J.C.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 8. P. 2042. https://doi.org/10.1039/C7SC05370C
164. *Hernández J.G., Butler I.S., Friščić T.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 9. P. 3576. https://doi.org/10.1039/C4SC01252F
165. *Boyde N.C., Steelman G.W., Hanusa T.P.* // ACS omega. 2018. V. 3. № 7. P. 8149. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00943
166. *Singh P., Yadav P., Mishra A. et al.* // ACS omega. 2020. V. 5. № 8. P. 4223. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04117
167. *Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. et al.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 1. P. 305. https://doi.org/10.1039/A804645J
168. *Basset D., Miani F., Le Caër G.* // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. № 3. P. 217. https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90149-6
169. *Boldyrev V.V.* // Proceed. Indian National Sci. Acad. 1986. V. 52. P. 400.
170. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Boldyreva E.V.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13380. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2324-2
171. *Kulla H., Fischer F., Benemann S. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2017. V. 19. № 28. P. 3902. https://doi.org/10.1039/C7CE00502D
172. *Fischer F., Fendel N., Greiser S. et al.* // Org. Process Res. Devel. 2017. V. 21. № 4. P. 655. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00435
173. *Yuan Y., Wang L., Li D. et al.* // Cryst. Growth Design. 2018. V. 18. № 12. P. 7244. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01320
174. *Michalchuk A.A., Tumanov I.A., Boldyreva E.V.* // Cryst. Eng. Comm. 2019. V. 21. № 13. P. 2174. https://doi.org/10.1039/C8CE02109K
175. *Lyakhov N.Z.* In Folia Montana, Proceed. Conference Tataraman-94, Works of Mining Inst. Slovak.Acad. Sci. 1984. P. 40.
176. *Tumanov I.A., Achkasov A.F., Boldyreva E.V. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. № 7. P. 2213. https://doi.org/10.1039/C0CE00869A
177. *Boldyrev V.V., Pavlov S.V., Goldberg E.L.* // Int. J. Miner. Process. 1996. V. 44. P. 181. https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00028-3
178. *Tumanov I.A., Myz S.A., Boldyreva E.V. et al.* // Dokl. Chem. V. 457. № 2. P. 154. [*Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Мызь С.А. и др.* // Докл. АН. 2014. Т. 457. № 6. С. 670.] https://doi.org/10.1134/S0012500814080059
179. *Vasil'ev L.S., Lomaev I.L., Elsukov E.P.* // Phys. Met. Metallogr. V. 102. № 2. P. 186. [*Васильев Л.С., Ломаев И.Л., Елсуков Е.П.* // ФММ. 2006. Т. 102. № 2. С. 201.] https://doi.org/10.1134/S0031918X06080102
180. *Emelyanov V.I., Panin I.M.* // Phys. Solid State. 2000. V. 42. № 6. P. 1058. https://doi.org/10.10.1134/1.1131348 [*Емельянов В.И., Панин И.М.* // Физика тв. тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 1026.]
181. *Васин Р.А., Еникеев Ф.У.* Введение в механику сверхпластичности. Уфа: Гилем, 1998. 282 с.
182. *Pshenichnyuk A.I., Kaibyshev O.A., Astanin V.V.* // Phys. Solid State. 1997. V. 39. № 12. P. 1947. [*Пшеничнюк А.И., Кайбышев О.А., Астанин В. В.* // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 12. С. 2179.] https://doi.org/10.1134/1.1130206
183. *Grant D.M., Green S.M., Wood J.V.* // Acta Metallurg. Mater. 1995. V. 43. № 3. P. 1045. https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00310-E
184. *Релушко П.Ф., Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2858.
185. *Cook T.L., Walker J.A.Jr., Mack J.* // Green Chem. 2013. V. 15. P. 617. https://doi.org/10.1039/c3gc36720g
186. *Chen L., Bovee M.O., Lemma B.E. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. P. 11084. https://doi.org/10.1002/anie.201504236
187. *Haley R.A., Zellner A.R., Krause J.A. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 2464. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00363
188. *Sawama Y., Yasukawa N., Ban K. et al.* // Org. Lett. 2018. V. 20. № 10. P. 2892. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00931
189. *Bouvart N., Palix R.M., Arkhipov S.G. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2018. V. 20. № 13. P. 1797. https://doi.org/10.1039/C7CE02221B
190. *Anderson S.R., am Ende D.J., Salan J.S. et al.* // Propellants Explos. Pyrotechn. 2014. V. 39. № 5. P. 637. https://doi.org/10.1002/prep.201400092
191. *am Ende D.J., Anderson S.R., Salan J.S.* // Org. Process Res. Develop. 2014. V. 18. № 2. P. 331. https://doi.org/10.1021/op4003399
192. *Michalchuk A.A., Hope K.S., Kennedy S.R. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 32. P. 4033. https://doi.org/10.1039/C8CC02187B
193. *Titi H.M., Do J.L., Howarth A.J. et al.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 7578. https://doi.org/10.1039/D0SC00333F
194. *Tumanov I.A., Michalchuk A.A.L., Politov A.A. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2017. V. 19. № 21. P. 2830. https://doi.org/10.1039/C7CE00517B
195. *Losev E.A., Boldyreva E.V.* // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. № 19. P. 3857. https://doi.org/10.1039/C3CE42321B
196. *Tumanov I.A., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 6. P. 1014. [*Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 6. С. 1125.] https://doi.org/10.1134/S003602441206026X
197. *Štrukil V., Gracin D., Magdysyuk O. V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 29. P. 8440. https://doi.org/10.1002/anie.201502026

198. *Kulla H., Greiser S., Benemann S. et al.* // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. № 3. P. 1190. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01572
199. *Friščić T., Halasz I., Beldon P.J. et al.* // Nature Chem. 2013. V. 5. № 1. P. 66. https://doi.org/10.1038/nchem.1566
200. *Ban V., Tumanov N., Sadikin Y. et al.* // Acta Crystallogr. 2016. V. A72. Part 1. P. 131. https://doi.org/10.1107/S2053273314024425
201. *Lukin S., Stolar T., Tireli M. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 56. P. 13941. https://doi.org/10.1002/chem.201702489
202. *Stroh J., Ali N.Z., Maierhofer C. et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 4. P. 7734. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00560
203. *Germann L.S., Emmerling S.T., Wilke M. et al.* // ChemRxi V. 2020. https://doi.org/10.26434/chemrxiV.11996589.v1
204. *Julien P.A., Germann L.S., Titi H.M. et al.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. № 9. P. 2350. https://doi.org/10.1039/C9SC06224F
205. *Lukin S., Stolar T., Lončarić I. et al.* // Inorg. Chem. 2020. Advance Article. https://doi.org/10.1021/acs.inorg.chem.0c01196
206. *Stolar T., Lukin S., Tireli M. et al.* // ACS Sust. Chem. Engineer. 2019. V. 7. № 7. P. 7102. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00043
207. *Uzarevic K., Štrukil V., Mottillo C. et al.* // Cryst. Growth Design. 2016. V. 16. № 4. P. 2342. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00137
208. *Halasz I., Friščić T., Kimber S.A. et al.* // Faraday Discuss. 2014. V. 170. P. 203. https://doi.org/10.1039/C4FD00013G
209. *Bataev I.A., Lazurenko D.V., Bataev A.A. et al.* // Acta Materialia. 2020. V. 196. P. 355. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.049
210. *Katsenis A.D., Puškarić A., Štrukil V. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1038/ncomms7662
211. *Užarević K., Halasz I., Friščić T.* // J. Phys. Chem. Letters. 2015. V. 6. № 20. P. 4129. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01837
212. *Julien P.A., Užarević K., Katsenis A.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 9. P. 2929. https://doi.org/10.1021/jacs.5b13038
213. *Lin H., Zhang G., Hsu P. et al.* // Microchem. J. 2013. V. 110. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.004
214. *Gracin D., Štrukil V., Friščić T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2014. V. 53. № 24. P. 6193. https://doi.org/10.1002/anie.201402334
215. *Julien P.A., Malvestiti I., Friščić T.* // Beilstein J. Org. Chem. 2017. V. 13. № 1. P. 2160. https://doi.org/10.3762/bjoc.13.216
216. *de Oliveira P.F.M., Michalchuk A., Buzanich A.D.O.G. et al.* // ChemRxi V. 2020. https://doi.org/10.26434/chemrxiV12290756.v1
217. *de Oliveira P.F.M., Michalchuk A.A., Buzanich A.G. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 10329. https://doi.org/10.1039/d0cc03862h
218. *Schiffmann J.G., Emmerling F., Martins I.C. et al.* // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2020. V. 109. P. 101687. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2020.101687
219. *Ban V., Sadikin Y., Lange M. et al.* // Analyt. Chem. 2017. V. 89. № 24. P. 13176. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02871
220. *Tumanov N., Ban V., Poulain A. et al.* // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. Part 4. P. 994. https://doi.org/10.1107/S1600576717006744
221. *Halasz I., Kimber S.A., Beldon P.J. et al.* // Nature Protocols. 2013. V. 8. № 9. P. 1718. https://doi.org/10.1038/nprot.2013.100
222. *Friščić T., James S.L., Boldyreva E.V. et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 29. P. 6248. https://doi.org/10.1039/C5CC90113H
223. *Boldyrev V., Boldyreva E.* // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 711. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.711
224. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
225. *Бобков С.П.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 3. С. 3.
226. Активная поверхность твердых тел: тематический сборник / Под ред. Дистлера Г.И., Бутягина П.Ю. М., 1976. 379 с.
227. *Гутман Э.М.* Механохимия материалов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. 299 с.
228. *Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н. и др.* // Порошковая металлургия. 1993. Т. 319. № 2. С. 37.
229. *Butyagin P.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. № 12. P. 965. [*Бутягин П.Ю.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.] https://doi.org/10.1070/RC1994v063n12ABEH000129
230. *Delogu F.* // Scr. Mater. 2013. V. 69. № 3. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.03.033
231. *Delogu F., Takacs L.* // Acta Mater. 2014. V. 80. P. 435. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.036
232. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.* // Inorg. Mater. 1999. V. 35. № 4. P. 405. [*Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 4. С. 491.]
233. *Urakaev F.Kh., Ketegenov T.A., Tyumentseva O.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 5. P. 710. [*Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 828.]
234. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Катранова З.А. и др.* // Материаловедение. 2007. № 3. С. 13.
235. *Bowden F.P., Thomas P.H.* // Proc. R. Soc. London A. 1954. V. 223. P. 29.
236. *Thiessen P., Mayer G., Heinike K.* Grundlagen der Tribochemie. Berlin, 1967. 194 p.
237. *Fox P.G., Soria-Ruiz J.* // Proc. R. Soc. London A. 1970. V. 317. P. 79.
238. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V., Regel V.R. et al.* // Kinet. Cat. 1977. V. 18. P. 350.
239. *Weichert R., Schonert K.* // J. Mech. Phys. Solids. 1974. V. 22. № 2. P. 127. https://doi.org/10.1016/0022-5096(74)90018-0

240. *Gutman E.M.* Mechanochemistry of Materials. Materials Engineering Dept., Ben-Gurion University, Beer-Sheva, Israel, 1998. 215 p.
241. *Butyagin P. Y.* // Colloid J. 1999. V. 61. № 5. P. 537.
242. *Ivanov E., Neverov V., Jitnikov N. et al.* // Mater. Lett. 1988. V. 7. № 1–2. P. 57. https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90083-3
243. *Ivanov E., Golubkova G. V., Grigorieva T.F.* // Reactivity of Solids. 1990. V. 8. № 1–2. P. 73. https://doi.org/10.1016/0168-7336(90)80009-9
244. Investigations and applications of severe plastic deformation / Ed. Lowe T.C., Valie R.Z. NATO Science Series. Series 3. High Technology. 2000. V. 80. 394 p.
245. *Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V.* // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. № 2. P. 103. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9
246. *Болдырев В.В.* // Вестник РФФИ. 2004. Т. 37. № 3. С. 38.
247. *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
248. *Butyagin P.Yu., Streletskii A.N.* // Phys. Solid State. 2005. V. 47. 35. P. 856. DOI:HYPERLINK "https://doi.org/10.1134/1.1924845" \t "_blank" 10.1134/1.1924845. [*Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 5. С. 830.]
249. *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
250. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
251. *Khina B.B.* Combustion Synthesis of Advanced Materials. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2010. 110 p.
252. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 1. P. 54. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В.* // ТОХТ. 2008. Т. 42. № 1. С. 57.] https://doi.org/10.1134/S0040579508010077
253. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 2. P. 187. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В.* // ТОХТ. Т. 42. № 2. С. 198.] https://doi.org/10.1134/S0040579508020115
254. *Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В.* Макрокинетика неизотермического синтеза в гетерогенных системах // Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2009. Вып. 19. С. 127.
255. *Смоляков В.К., Лапшин О.В.* Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011. 192 с.
256. *Lapshin O.V., Smolyakov V.K., Boldyreva E.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 1. P. 66. [*Лапшин О.В., Смоляков В.К., Болдырева Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 76.] https://doi.org/10.1134/S0036024417120159
257. *Lapshin O.V., Ivanova O.V.* // IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Series. 2020. V. 1214. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012013
258. *Lapshin O.V., Boldyrev V.V., Boldyreva E.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 8. P. 1252. https://doi.org/10.1134/S0044453719080181 [*Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1.]
259. *Lapshin O.V., Ryabkova A.I.* // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2019. V. 1214. P. 012013. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1214/1/012013
260. *Lapshin O.V., Smolyakov V.K.* // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2013. V. 22. № 3. P. 135. https://doi.org/10.3103/S1061386213030059
261. *Lapshin O.V.* // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1115. P. 042009. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042009
262. *Lapshin O.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 349. [*Лапшин О.В.* // ТОХТ. 2020. Т. 54. № 1. С. 236.] https://doi.org/10.31857/S0040357120010121
263. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
264. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Maksimov Yu.M.* // Comb. Expl. Shock Waves. 2003. V. 39. № 6. P. 659. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В., Максимов Ю.М.* // ФГВ. 2003. Т. 39. № 6. С. 56.] https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000007679.82109.ee
265. *Smolyakov V.K., Itin V.I., Golobokov N.N. et al.* // Comb. Expl. Shock Waves. 2005. V. 41. № 5. P. 566. [*Смоляков В.К., Итин В.И., Голобоков Н.Н. и др.* // ФГВ. 2005. Т. 41. № 5. С. 92.] https://doi.org/10.1007/s10573-005-0070-7
266. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V.* // Comb. Expl. Shock Waves. 2011. V. 47. № 3. P. 314. [*Смоляков В.К., Лапшин О.В.*// ФГВ. 2005. Т. 47. № 3. С. 74.] https://doi.org/10.1134/S0010508211030087
267. *Lapshin O.V., Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K.* // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2012. V. 21. № 2. P. 98. https://doi.org/10.3103/S1061386212020070
268. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2008. V. 17. № 1. P. 20. https://doi.org/10.3103/S1061386208010020
269. *Lapshin O.V., Smolyakov V.K.* // Comb. Expl. Shock Waves. 2011. V. 47. № 5. P. 553. [*Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // ФГВ. 2011. Т. 47. № 5. С. 63.] https://doi.org/10.1134/S0010508211050091
270. *Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15. № 2. С. 272.
271. *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погожев Ю.С.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 31.
272. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
273. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 6. С. 3.