Том 67, Номер 7, 2022

Синтез и свойства неорганических соединений	
Синтез и кристаллическая структура нового оксохлорида $(Mn,Mg)_8Cl_3O_{10}$	870
K. A. Jocaeb, C. A. Ecmonul, E. B. Ahmunob	8/9
Синтез порошков аморфного фосфата кальция для изготовления биокерамики и композитов методами 3D-печати	
Д. М. Зуев, Д. О. Голубчиков, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев	884
Модифицирование кадмием обогащенного литием катодного материала состава $Li_{1.2}Ni_{0.133}Mn_{0.534}Co_{0.133}O_2$	
А. Е. Медведева, Е. В. Махонина, Л. С. Печень, Ю. А. Политов, А. М. Румянцев, Ю. М. Коштял, А. А. Курлыкин, И. Л. Еременко	896
Синтез и исследование фаз со структурой типа голландита, кристаллизующихся в системах $Cs_2O-M_2O_3(MO)-TiO_2$ (M = Al, Fe, Cu, Ni, Mg)	
О. Ю. Синельщикова, Н. В. Беспрозванных, Д. А. Рогова, С. К. Кучаева, О. Л. Галанкина	908
О полиморфизме сульфата натрия	
В. Ю. Пройдакова, В. В. Воронов, А. А. Пыненков, С. В. Кузнецов, М. П. Зыкова, К. Н. Нищев, П. П. Федоров	916
Твердый раствор со структурой шпинели в системе MgO–NiO–Ga ₂ O ₃	
М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова, А. Д. Япрынцев, К. В. Петрова, Н. А. Короткова	925
Образование полиборатов при проведении димеризации <i>клозо</i> -декаборатного аниона и изомеризации октадекагидроэйкозаборатного аниона	
А. С. Кубасов, И. В. Новиков, П. А. Стародубец, В. В. Авдеева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов	931
Метод последовательной растворно-жидкостно-газовой конверсии пленок металлического свинца для высокоэффективных перовскитных солнечных элементов	
С. А. Фатеев, Н. М. Степанов, А. А. Петров, Е. А. Гудилин, А. Б. Тарасов	939
Органо-неорганический слоистый перовскитоподобный иодоплюмбат с катионами ацетамидиния и метиламмония [CH ₃ C(NH ₂) ₂ ,CH ₃ NH ₃]PbI ₄ : синтез, структура и оптические свойства	
С. А. Фатеев, В. Н. Хрусталев, А. В. Симонова, Д. Е. Беликова, Е. А. Гудилин, А. Б. Тарасов	945
О синтезе комплекса серебра(I) [Ag ₂ [B ₁₂ H ₁₂]]	
В. И. Салдин, А. Б. Слободюк, В. В. Суховей	953
Координационные соединения	
Кристаллическая структура и оптические свойства новых гибридных галовисмутатов производных 2,2'-бипиридиния	
С. П. Балабанова, П. А. Буйкин, А. Б. Илюхин, А. Ю. Руденко, П. В. Дороватовский, А. А. Корлюков, В. Ю. Котов	959

Физико-химический анализ неорганических систем

Фазовые равновесия в системе Eu-Mn-O Г. А. Бузанов, Г. Д. Нипан

Физикохимия растворов

Замещение Cl [–] на OH [–] в фенантролиновом комплексе золота(III) и его редокс-взаимодействие с глутатионом в водном растворе	
И. В. Миронов, В. Ю. Харламова	972
Гидролиз и комплексообразование церия(IV) с диоксиянтарной кислотой в сульфатных средах <i>О. О. Воскресенская</i>	979
Сорбенты с функциональной группой таурина: кинетика взаимодействия с ионами одно- и двухвалентных металлов в аммиачно-ацетатном буферном растворе Ю. С. Петрова, Л. М. к. Алифханова, К. Я. Кузнецова, Е. И. Капитанова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов	991
Экстракционная переработка Ni-MH аккумуляторов с использованием систем с полипропиленгликолем 425	
М. И. Федорова, А. В. Левина, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин	1000
Неорганические материалы и наноматериалы	
Гидротермальный синтез наноразмерного V ₂ O ₅ с использованием щавелевой кислоты Ф. Ю. Горобцов, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов	1007
Изучение состава и свойств оксидов железа в продуктах гидротермальной обработки красных шламов и бокситов Л. А. Пасечник, В. М. Скачков, С. А. Бибанаева, И. С. Медянкина, В. Г. Бамбуров	1014
Люминесценция фторцирконатных стекол, содержащих ионы церия и марганца М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, Л. В. Моисеева, В. А. Козлов, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов	1022
Влияние концентрации кислорода на структурные и электромагнитные характеристики манганитов La-Sr с замещением марганца комбинацией цинка и титана В. К. Карпасюк, А. Г. Баделин, З. Р. Датская, И. М. Державин, С. Х. Эстемирова	1027
Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd_2O_3 , синтезированных методом осаждения $O_2 A f dynax монов M_2 A aucyamatos II A Benmagea A I Mynadosa$	1032
о. о. лооуримновоо, н. о. лыисунниноо, д. п. вернисои, л. т. туриооой	1052

-

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.7:546.02

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ОКСОХЛОРИДА (Mn,Mg)₈Cl₃O₁₀

© 2022 г. К. А. Досаев^{а,} *, С. Я. Истомин^а, Е. В. Антипов^а

^аХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: dosaev.kirill1@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2021 г. После доработки 16.12.2021 г. Принята к публикации 18.12.2021 г.

Разработан метод синтеза оксохлорида $Mn_8Cl_3O_{10}$ в токе Ar (600°C, 8 ч) с использованием в качестве исходных веществ $MnCl_2$ и MnO_2 . Проведено частичное замещение катионов Mn^{2+} на катионы Mg^{2+} в этом соединении в соответствии с формулой $Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10}$. Состав полученного оксохлорида определен по результатам уточнения его кристаллической структуры методом Ритвельда по порошковым рентгеновским данным и подтвержден результатами локального рентеноспектрального анализа. Установлено, что катионы Mg^{2+} в структуре занимают предпочтительно позицию с кубической координацией атомами кислорода (MO_8), а не в октаэдрах MCl_6 .

Ключевые слова: кристаллическая структура, синтез, рентгенография **DOI:** 10.31857/S0044457X22070066

ВВЕДЕНИЕ

Исследование перовскитов (АВО₃) с различными 3*d*-металлами в В-подрешетке показало, что наибольшую активность в реакции восстановления кислорода (РВК) в щелочной среде имеют сложные оксиды трехвалентного марганца [1-3]. Было показано, что в оксидных соединениях, имеющих в своем составе катион Mn³⁺, аналогично платине реализуется 4-электронный механизм РВК [4]. Так, недавние исследования марганецсодержащих оксидных соединений, таких как α -Mn₂O₃, β -MnO₂, α -MnOOH, Mn₃O₄, LaMnO₃, показали высокую активность α-Mn₂O₃ со структурой биксбиита [5, 6]. Установлено существование взаимосвязи между активностью соединения в РВК и поверхностным окислительно-восстановительным потенциалом пары Mn⁴⁺/Mn³⁺ (чем выше потенциал, тем выше активность), что позволяет предположить, что последний является новым дескриптором электрокатализа РВК. Высказано предположение, что исключительно высокая активность α -Mn₂O₃ (всего в 4 раза меньше, чем v Pt), скорее всего, связана с особенностями кристаллической структуры биксбиита [7, 8].

Можно предположить, что оксогалогениды марганца, содержащие катионы Mn³⁺, могут представлять интерес для поиска новых электрокатализаторов PBK в щелочном растворе. Это связано с тем, что они, в отличие от оксидов, мо-

гут кристаллизоваться в различных кристаллических структурах, а присутствие в них галогенидионов может влиять на степень ионности связей Mn³⁺-О [9]. Среди оксогалогенидов марганца, содержащих катионы Mn³⁺, известны Mn₈Cl₃O₁₀ [10–13] и изоструктурная фаза Mn_{7 5}O₁₀Br₃ [14]. Кристаллическая структура $Mn_8Cl_3O_{10}$ $(Mn^{2+}Mn_7^{3+}Cl_3O_{10})$ представляет собой трехмерный каркас (рис. 1), в состав которого входят пять кристаллографически независимых катионов марганца. Катионы Mn²⁺ расположены в кубе MnO₈ и октаэдре MnCl₆, а катионы Mn³⁺ – в двух кристаллографически независимых искаженных октаэдрах $MnCl_2O_4$ (d(Mn-O) = 1.847-1.918 Å, d(Mn-Cl) = 2.822-2.826 Å [13]) и в практически правильном октаэдре MnO_6 (d(Mn-O) = 2.007-2.02 Å [13]).

В настоящей работе разработан новый метод синтеза оксохлорида $Mn_8Cl_3O_{10}$. Учитывая, что присутствие Mn^{2+} в $Mn_8Cl_3O_{10}$ может влиять на стабильность [15, 16] и электрокаталитическую активность оксогалогенида в PBK [17, 18], проведено замещение катионов Mn^{2+} на Mg^{2+} в соответствии с химической формулой $MgMn_7Cl_3O_{10}$ и уточнена кристаллическая структура новой фазы.



Рис. 1. Кристаллическая структура $Mn_8Cl_3O_{10}$ [13]. Атомы кислорода и хлора показаны красными и зелеными сферами соответственно. Катионы Mn^{2+} расположены в кубах MnO_8 (синий) и октаэдрах $MnCl_6$ (серый). Катионы Mn^{3+} находятся в октаэдрах $MnCl_2O_4$ (коричневый) и MnO_6 (фиолетовый).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $Mn_8Cl_3O_{10}$ использовали $MnCl_2$ и MnO_2 ("Реахим", Россия). $MnCl_2$ предварительно сушили при 150°С ≥10 ч. Для получения оксохлорида применяли два метода: а) синтез в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при 500°С в течение 8 ч [12] и б) в потоке Ar при 600°С в течение 5 ч. В обоих методах использовали стехиометрические количества исходных перетертых вместе реагентов. Оксохлорид $MgMn_7Cl_3O_{10}$ получали отжигом $MnCl_2$, MnO_2 и MgO ("Реахим", Россия) в вакуумированных запаянных кварцевых запаянных кварцевых ампулах при 500°С в течение 8 ч.

Фазовый состав образцов определяли при помощи порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Huber G670 (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение). Данные для уточнения кристаллической структуры MgMn₇Cl₃O₁₀ были получены с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение). Фазовый анализ выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Для уточнения параметров элементарных ячеек использовали программный пакет STOE "WinXPOW". Уточнение кристаллической структуры проводили с помощью программного пакета GSAS [19].

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполняли с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, рабочее напряжение 1–20 кВ.

Удельную поверхность порошков определяли в ходе физической сорбции N₂ на анализаторе ASAP 2010 (Micromeritics, США) многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Однофазные образцы $Mn_8Cl_3O_{10}$ были приготовлены двумя методами: в вакуумированных запаянных ампулах и в токе Ar (рис. 2). Поскольку реакция (уравнение (1)) сопровождается выделением большого количества газообразного хлора, синтез в кварцевых ампулах не позволяет получить достаточно большое количество образца для дальнейших исследований.

$$5\mathrm{MnO}_2 + 3\mathrm{MnCl}_2 \rightarrow \mathrm{Mn}_8\mathrm{Cl}_3\mathrm{O}_{10} + 3/2\mathrm{Cl}_2.$$
(1)

Обнаружили, что однофазные образцы Mn_{8-} Cl_3O_{10} можно получить и при синтезе в трубчатой печи в атмосфере Ar при 600°C в течение 8 ч (рис. 2).

Дифрактограмма образца $Mn_8Cl_3O_{10}$, полученного в токе Ar при 600°C (8 ч), была успешно проиндицирована в тетрагональной сингонии в пр. гр. *I4/mmm* с параметрами *a* = 9.268 (2), *c* = = 13.054 (3) Å, близкими к представленным в работе [13].

Учитывая, что присутствие Mn^{2+} в $Mn_8Cl_3O_{10}$ может влиять на стабильность и электрокаталитическую активность оксогалогенида в PBK, решили заменить его другим катионом M^{2+} , для которого не будет происходить изменение степени окисления при электрокаталитическом восстановлении кислорода в щелочном растворе. В качестве такого катиона был выбран Mg^{2+} , имеющий близкий ионный радиус с катионом Mn^{2+}



Рис. 2. Дифрактограммы $Mn_8Cl_3O_{10}$, полученного в токе Ar (1) и в вакуумированной и герметичной ампуле из диоксида кремния (2). Внизу показана штрихрентгенограмма $Mn_8Cl_3O_{10}$ из базы данных ICDD PDF № 30-821.

 $(r(Mn^{2+}) = 0.96 Å, r(Mg^{2+}) = 0.89 Å для KЧ = 8$ [20]). Новый замещенный оксохлорид MgMn₇Cl₃O₁₀ был получен отжигом стехиометрических количеств MnCl₂, MnO₂ и MgO в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500°C в течение 8 ч. Большинство рефлексов на дифрактограмме MgMn₇Cl₃O₁₀ (рис. 3), за исключением нескольких слабых отражений ($I_{max} \sim 1\%$), которые нам не удалось отнести ни к одной из известных фаз, были проиндицированы в тетрагональной ячейке с параметрами a = 9.2361(3), c == 13.0583(9) Å. Следует отметить уменьшение объема элементарной ячейки MgMn₇Cl₃O₁₀ (557 Å³) по сравнению с Mn₈Cl₃O₁₀ (562 Å³) из-за меньшего размера катиона Mg²⁺.

Уточнение кристаллической структуры MgMn₇Cl₃O₁₀ выполнено с использованием в качестве модели структуры Mn₈Cl₃O₁₀ [13]. Катионы Мg²⁺ были помещены в позиции катионов Mn²⁺ (2а и 2b в пр. гр. І4/ттт). Большая разница в факторах атомного рассеяния рентгеновских лучей Mg (Z = 12) и Mn (Z = 25) позволила с хорошей точностью уточнить заселенность этих позиций катионами. Параметры атомных смещений кислорода в позициях O(1), O(2), O(3) уточняли в блоке, тогда как атомов хлора Cl(1) и Cl(2) – индивидуально. Экспериментальные, расчетные и разностные рентгенограммы приведены на рис. 3. Уточненные координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности позиций приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния – в табл. 2. Уточнение заселенностей катионных позиций 2*a* и 2*b* приводит к выводу, что в них все еще присутствуют катионы Mn²⁺. Обнаружено, что катионы Mg²⁺ предпочтительно ло-



Рис. 3. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные профили дифрактограмм для $Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10}$. Отражения от примесной фазы отмечены звездочками.

кализуются в позиции $2a \ (g = 0.90(5))$ с кубической координацией атомами кислорода, тогда как позиция 2b с октаэдрической координацией ионами Cl заселена ими только частично (g =0.27(4)). Таким образом, химический состав фазы, рассчитанный из результатов уточнения кристаллической структуры новой фазы, соответствует формуле $Mg_{0.59 \pm 0.03}Mn_{7.41 \pm 0.02}Cl_3O_{10}$. Локальный рентгеноспектральный анализ подтвердил более низкое содержание Мд в полученном соединении: $Mg_{0.62 + 0.05}Mn_{7.38 + 0.03}Cl_3O_{10}$. Формула оксохлорида с учетом степеней окисления может Mn быть записана $Mg_{0.6}Mn_{0.4}^{2+}Mn_7^{3+}Cl_3O_{10}$.

Измеренная площадь поверхности порошка $Mn_8Cl_3O_{10}$ методом БЭТ составляет всего 3 м²/г. Сканирующая электронная микроскопия показала присутствие в образце частиц размером 200—500 нм (рис. 4). В образце $Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10}$ частицы намного крупнее — 1—4 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем замещения катионов Mn^{2+} на Mg^{2+} синтезирована новая фаза $Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10}$. Соединение кристаллизуется в пр. гр. *I4/mmm* с параметрами элементарной ячейки a = 9.2361(3), c == 13.0583(9) Å. Уточнение кристаллической структуры при использовании рентгенографических данных показало преимущественную локализацию катионов Mg^{2+} в позициях 2*a* с кубической координацией ионами кислорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90160 и Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова "Будущее пла-

Таблица 1. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности позиций в кристаллической структуре $Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl_3O_{10}$ (пр. гр. *I4/mmm*, *Z* = 4, *a* = 9.2361(3), *c* = 13.0583(9) Å, $\chi^2 = 1.38$, $R_p = 0.0178$, $R_{wp} = 0.0231$)

Атом	Позиция	x	у	Z,	$U_i/U_e \times 100$	g
Mn1	16 <i>m</i>	0.1862(7)	0.1862(7)	0.1712(9)	1.4(4)	1.0
Mn2	8 <i>i</i>	0.344(2)	0.0	0.0	2.9(7)	1.0
Mn3	4 <i>d</i>	0.5	0.0	0.25	2.8(3)	1.0
Mg1/Mn4	2 <i>a</i>	0.0	0.0	0.0	3(1)	0.90(5)/0.10(5)
Mg2/Mn5	2 <i>b</i>	0.0	0.0	0.5	4.4(7)	0.27(4)/0.73(4)
Cl1	8 <i>h</i>	0.317(2)	0.317(2)	0.0	0.7(7)	1.0
C12	4 <i>e</i>	0.0	0.0	0.292(2)	0.3(8)	1.0
O1	16 <i>k</i>	0.148(3)	0.648(3)	0.25	4.1(5)	1.0
O2	8 <i>g</i>	0.5	0.0	0.102(5)	4.1(5)	1.0
O3	16 <i>n</i>	0.191(4)	0.0	0.101(4)	4.1(5)	1.0

Таблица 2. Избранные межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl₃O₁₀

Mn1	Mn2	Mn3	Mg1/Mn4	Mg2/Mn5
O1 1.88(2) × 2	O2 1.97(4) × 2	O1 1.94(3) × 4	O3 2.20(1) × 8	Cl1 2.39(2) × 4
O3 1.95(2) × 2	O3 1.93(6) × 2	O2 1.93(6) × 2		Cl2 2.72(3) × 2
Cl1 2.81(2)	Cl1 2.94(1) × 2			
Cl2 2.99(2)				



Рис. 4. СЭМ-изображения Mn₈Cl₃O₁₀ (а, б) и Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl₃O₁₀ (в, г).

882

неты и глобальные изменения окружающей среды". Авторы благодарны А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН) за проведение исследований полученных фаз при помощи сканирующей электронной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N. et al.* // Nat. Chem. 2011. V. 3. № 7. P. 546. https://doi.org/10.1038/nchem.1069
- Chen D., Chen C., Baiyee Z.M. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 18. P. 9869.
- https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00073 3. *Hong W.T., Risch M., Stoerzinger K.A. et al.* // Energy
- Environ. Sci. 2015. V. 8. № 5. P. 1404. https://doi.org/10.1039/c4ee03869j
- 4. *Stoerzinger K.A., Risch M., Han B. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. № 10. P. 6021. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.5B01444
- Ryabova A.S., Napolskiy F.S., Poux T. et al. // Electrochim. Acta. J. 2016. V. 187. P. 161. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.012
- Ryabova A.S., Istomin S.Y., Dosaev K.A. et al. // Electrochim. Acta. 2021. V. 367. P. 137378. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137378
- Nikitina V.A., Kurilovich A.A., Bonnefont A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 15. P. J3199. https://doi.org/10.1149/2.0261815jes
- 8. *Ryabova A.S., Bonnefont A., Zagrebin P. et al.* // ChemElectroChem. 2016. V. 3. № 10. P. 1667. https://doi.org/10.1002/celc.201600236

- Masquelier C., Croguennec L. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 8. P. 6552. https://doi.org/10.1021/cr3001862
- 10. *Buisson G.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 19. № 2. P. 175. https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90166-3
- 11. Buisson P.A.R.G. // Acta Cryst. 1977. V. B33. P. 1031. https://doi.org/10.1107/S0567740877005317
- Léone P., Euzen P., Palvadeau P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 172. № 1–2. P. 153. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00099-1
- 13. *Euzen P., Leone P., Palvadeau P. et al.* // Mater. Res. Bull. 1992. V. 27. № 11. P. 1295. https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90094-G
- Euzen P., Leone P., Mansot J.L. et al. // Mater. Res. Bull. 1992. V. 27. № 12. P. 1423. https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90007-M
- Su H.-Y., Gorlin Y., Man I.C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 14010. https://doi.org/10.1039/c2cp40841d
- 16. Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck D.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 23. P. 8525. https://doi.org/10.1021/ia3104632
- Cheng F, Shen J., Peng B. et al. // Nat. Chem. 2011.
 V. 3. № 1. P. 79. https://doi.org/10.1038/nchem.931
- Xu C., Lu M., Zhan Y. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 48. P. 25089. https://doi.org/10.1039/c4ra01037j
- Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210. https://doi.org/10.5229/jecst.2013.4.1.34
- 20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ АМОРФНОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ И КОМПОЗИТОВ МЕТОДАМИ 3D-ПЕЧАТИ

© 2022 г. Д. М. Зуев^а, Д. О. Голубчиков^{а, *}, П. В. Евдокимов^{а, b, c}, В. И. Путляев^{а, b}

^аФакультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^bХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: dddannn2113@gmail.com Поступила в редакцию 18.11.2021 г. После доработки 13.12.2021 г. Принята к публикации 13.01.2022 г.

Осаждением из растворов при 10 и 25°С синтезированы порошки аморфного фосфата кальция, стабилизированного рядом ингибиторов кристаллизации на основе солей карбоновых и фосфорных кислот. Присутствие ингибиторов приводит к дисперсным осадкам, особенно в случае образцов с

 $P_3O_9^{3-}$ и $P_3O_{10}^{5-}$ (размер первичных агломератов 300—400 нм); высокие значения ζ -потенциала частиц в суспензиях с $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_9^{3-}$ и $P_3O_{10}^{5-}$ (<-20 мВ) свидетельствуют о достаточной агрегативной устойчивости таких суспензий. Практический интерес с точки зрения использования порошков аморфных фосфатов для изготовления биокерамики и композитов методами стереолитографической 3D-печати представляют фосфаты, синтезированные в присутствии тримета- и триполифосфатов – ингибиторов, впервые исследованных в настоящей работе.

Ключевые слова: аморфный фосфат кальция, ингибиторы кристаллизации, анионы карбоновых кислот, пирофосфат, триметафосфат, триполифосфат, нуклеофильность и основность, агрегативная устойчивость суспензий, 3D-печать

DOI: 10.31857/S0044457X2207025X

введение

В настоящее время достаточно остро стоит проблема быстрого восстановления поврежденных костных тканей. Одним из актуальных способов является замещение поврежденного участка донорскими тканями или биосовместимым, резорбируемым и остеокондуктивным искусственным материалом [1-4]. Материал называют биосовместимым, если он не вызывает негативных явлений в области имплантации и способствует регенерации тканей [5-7]. Остеокондуктивным называют материал, способный обеспечивать поток биологической жилкости. а также обладающий свойствами связывания остеогенных клеток. В настоящее время уже существуют материалы, которые способны обеспечивать заметное костеобразование в течение 20 недель после операции [8-10]. Указанные выше черты остеокондуктивности требуют наличия в материале упорядоченных макропор с размерами не менее 100 мкм, основным способом создания которых является 3D-печать.

Натуральная костная ткань является композитом, состоящим из органической матрицы и неорганического фосфата – гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП). Более точно, в костной ткани присутствует нестехиометрический карбонизированный гидроксиапатит, состав которого, если не учитывать катионные замещения, можно выразить формулой Ca_(10 - x/2)(PO₄)_(6 - x)(CO₃)_x(OH)_{2 - 2v}(CO₃)_v. Вследствие этого большая часть создаваемых биоматериалов для костной пластики приходится на керамику и композиты, содержащие ионы кальция и фосфат-ионы [11–16], а также ионы магния [17]. Большой интерес для инженерии костной ткани представляет аморфный фосфат кальция состава $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O(A\Phi K)$. АФК играет важную роль в формировании костных тканей в организме, считается прекурсором образования ГАП [18-20]. Нанодисперсные осадки АФК хорошо совместимы с технологией 3D-печати керамических имплантатов, поскольку такая технология, в частности стереолитография, требует субмикронного размера частиц кальцийфосфатного порошка [21].

Структуру АФК представляют в виде неупорядоченной упаковки компактных групп ионов – кластеров Познера диаметром 9.5 Å, состав которых можно описать общей формулой Ca₉(PO₄)₆. АФК термодинамически неустойчив и превращается в более стабильные фазы – ГАП или брушит СаНРО₄ · 2H₂O. Кинетическая устойчивость АФК обусловлена набором факторов. Так, в литературе отмечается влияние молекул воды на стабильность структуры АФК [21-23]; однако при большом количестве воды в водных растворах происходит быстрая трансформация АФК в ГАП по механизму растворения-осаждения. С точки зрения состава различают два типа АФК: замещенные и незамещенные, т.е. не имеющие в составе иных ионов, кроме Ca²⁺ и PO₄³⁻. Незамешенные АФК могут быть стабилизированы в условиях синтеза (низкими температурами осаждения, высокими степенями пересыщения раствора по ионам кальция и ортофосфата, высокими значениями рН, при этом в литературе описаны способы синтеза АФК в диапазоне рН от 6 до 12), хранения (низкие температуры, вне раствора) и характеризуются отношением Ca/P = 1.33 - 1.67. Замещенные АФК синтезируют в менее специфических условиях; они содержат в своем составе ионы-заместители, такие как Mg^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , P₂O₇⁴⁻, CO₃²⁻ [23-26], оказывающие влияние и на соотношение Са/Р, которое в ряде случаев будет выше, чем 1.5. Описанные формы АФК являются кинетически стабильными. В более кислых средах в структуре АФК возможно присутствие ионов HPO_4^{2-} ; для такого AФK будут характерны более низкие значения Са/Р (вплоть до 1.15) и низкая кинетическая устойчивость. Варьируя рН-условия синтеза, можно получать более устойчивые протонированные АФК с соотношениями Са/Р от 1.35 до 1.38 [23]. В качестве ионовзаместителей, ингибирующих кристаллизацию АФК в ГАП (и называемых поэтому ингибиторами), наиболее часто используют Mg^{2+} и $P_2O_7^{4-}$. Концентрация ионов Mg²⁺ влияет также на маршрут кристаллизации АФК в водной среде и, соответственно, в среде организма. При меньшей концентрации Mg²⁺ конечным продуктом является ГАП, а при ее повышении – более растворимый брушит [24, 25]. Присутствующие в растворе при синтезе АФК ионы Mg²⁺ и Na⁺ могут оказывать существенное влияние на формирование фаз β -Ca₃(PO₄)₂ и ГАП в процессе последующего отжига осадка, поскольку способны замещать кальций в указанных фосфатах [26, 27].

Наиболее распространенный растворный способ синтеза АФК предполагает его осаждение при быстром смешивании водных растворов солей кальция и фосфатов в щелочной среде с последующей сублимационной сушкой осадка. Таким способом можно получать АФК с варьируемым соотношением Са/Р. Присутствие неводных растворителей повышает пересыщение растворов и приводит к образованию комплексов кальция с органическими анионами, что также благоприятствует образованию мелкодисперсного АФК. Существует несколько "сухих" способов получения АФК. Все они не предполагают использования термической обработки, поскольку при воздействии температуры происходит кристаллизация АФК в трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ (**ТКФ**). Механохимический способ предполагает длительное высокоэнергетическое измельчение ТКФ. В литературе описан также переход ортофосфатов кальция из кристаллического состояния в аморфное при давлениях ~10 ГПа [23].

Помимо солей магния и пирофосфатов для ингибирования кристаллизации АФК часто применяют соли цинка, карбонаты. Однако механизм действия, а также принцип выбора ингибирующих добавок в литературе детально не обсуждается. В настоящей работе был выбран ряд биосовместимых ингибиторов, содержащих ацетат (CH₃COO⁻)-, малат ((OOC-CH₂-CH(OH)-СОО)^{2–})-, сукцинат ((ООС-СН₂-СН₂-СОО)^{2–})-, цитрат ((ООС-CH₂-C(OH)COO-CH₂COO)³⁻)-, пирофосфат $(P_2O_7^{4-})$ -, а также триметафосфат $(P_3O_9^{3-})$ - и триполифосфат $(P_3O_{10}^{5-})$ -анионы. Данный ряд позволяет проследить влияние заряда, размера и строения аниона (обусловливающие склонность к комплексообразованию, в частности, к хелатированию) на ингибирование кристаллизации АФК. В качестве основного механизма ингибирования мы предполагаем адсорбцию ионов-ингибиторов на поверхности частиц АФК с образованием устойчивых комплексов с катионами кальция, приводящую к замедлению процессов растворения АФК и осаждения ГАП. В качестве катиона-ингибитора ранее нами был также применен Mg²⁺ [26] для изучения совместного с указанными анионами влияния. Таким образом, целью данной работы стало исследование потенциала использования различных органических и неорганических ионов-ингибиторов для синтеза мелкодисперсных порошков АФК осаждением из растворов при пониженных температурах и рН 11.5 с последующей сублимационной сушкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез аморфного фосфата кальция. Для осаждения АФК использовали растворы 0.5 M CaCl (х. ч., Лабтех) и 0.33 M Na₂HPO₄ (х. ч., Лабтех), которые в ряде синтезов были предварительно охлаждены до 10°С (криостат Julabo F26-ME, Julabo GmbH, Германия). Такие исходные реагенты используются в большинстве работ [19, 28-34], поскольку побочным продуктом в реакции осаждения (1) является биосовместимый хлорид натрия. Для ингибирования кристаллизации АФК были выбраны следующие соли (в скобках даны их сокрашенные обозначения, принятые в данной работе): MgCl₂ (**mg**, 98%, Sigma), Na₄P₂O₇ (**pp**, 99%, Sigma-Aldrich), Na(CH₃COO)₂ (ac, 99%, Sigma-Aldrich), $Na_2C_4H_4O_5$ (mal, 4., Русхим), $Na_3C_6H_5O_7$ (cit, 4., Русхим), $Na_2C_4H_4O_4$ (suc, 99%, Sigma-Aldrich), $Na_5P_3O_{10}$ (tp), $Na_3P_3O_9$ (tm). B pacтвор Na₂HPO₄ добавляли анионный ингибитор в количестве 10 мас. % в расчете на массу конечного продукта; хлорид магния в той же пропорции добавляли к раствору CaCl₂. Осаждение АФК проводили при быстром добавлении раствора CaCl₂ к раствору Na₂HPO₄ с ингибитором при охлаждении и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (IKA RCT basic, 100-300 об/мин) в соответствии с реакцией:

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NaOH + (x - 2)H_2O =$$

= $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O + 6NaCl.$ (1)

В течение всего синтеза значение pH раствора поддерживали в диапазоне 11.5 ± 0.2 при помощи 5 M раствора NaOH; уровень pH контролировали pH-метром Hanna Instruments. По окончании осаждения осадок AФK был немедленно отфильтрован на воронке Бюхнера и промыт охлажденной дистиллированной водой. Рентгеноспектральный микроанализ осадка не выявил присутствия Na и Cl. Влажный порошок AФK был подвергнут сублимационной сушке в течение 24 ч (сублиматор Labconco Freezone 18, Labconco Corp., США) и в дальнейшем хранился в холодильной камере при температуре не выше 10° C.

 $Na_5P_3O_{10}$ был синтезирован твердофазным методом при 580°C в течение 3 ч по реакции:

 $2Na_{2}HPO_{4} + NaH_{2}PO_{4} = Na_{5}P_{3}O_{10} + 2H_{2}O.$ (2)

 $Na_{3}P_{3}O_{9}$ был получен разложением дигидрофосфата натрия при 530°С в течение 5 ч:

$$3NaH_2PO_4 = Na_3P_3O_9 + 3H_2O_1$$
 (3)

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/Max-2500 (Rigaku, Япония). Съемку осуществляли в режиме на отражение (геометрия Брэгга– Брентано) в кварцевых кюветах без усредняющего вращения с использованием Си $K_{\alpha cp}$ -излучения в режиме пошагового сканирования с шагом по 200.1°. Качественный анализ полученных рентгенограмм выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Распределение частиц по размерам определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) в диапазоне 0.3 нм–10 мкм, а также на приборе лазерной дифракции Fritsch Analysette-22 (Fritsch, Германия) в диапазоне 0.2–100 мкм.

ζ-потенциал водных суспензий измеряли на универсальном приборе Zetasizer Nano ZS.

Исследования микроструктуры образцов проводили при помоши растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе с автоэмиссионным источником Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия). Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея. Для исследования на образцы был нанесен слой хрома (напылительная установка Quorum QT-150T ES, Великобритания). Technologies Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 3-21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах с помощью детектора типа SE2. Для исследования микроморфологии АФК с высоким разрешением использовали микроскоп с автоэмиссионным источником NVision 40 (Carl Zeiss, Германия); ускоряющее напряжение 1-3 кB, детектор вторичных электронов типа SE2, детектор отраженных электронов типа ESB. Для проведения рентгеноспектрального микроанализа (PCMA/EDX) использовали систему микроанализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания).

Измерения рН в процессе осаждения АФК проводили с помощью рН-метра Эконикс Эксперт-00, соединенного с компьютером.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на спектрометре PE-1600 FTIR (Perkin Elmer, США) в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с шагом сканирования 4 см⁻¹. Анализ спектров проводили на основании литературных и существующих справочных данных.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГ/ДТА) проводили на термоанализаторе STA 409 PC (Netzsch, Германия). Скорость нагрева составляла 10 град/мин, интервал температур 20–1000°С.

Расчет ионных и гетерогенных равновесий в растворах при 25°С, содержащих ионы кальция, фосфатные анионы и ингибиторы, выполняли с помощью программы Hydra/Medusa.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние ингибиторов на кристаллизацию АФК

Влияние использованных ингибиторов на осаждение АФК и его стабильность в растворе мож-

Ингибирующий	Логарифм констант	ы устойчивости —p <i>K</i>	$ au_{ m c}$	Δau	
анион	CaX	HX	МИН		
Ацетат	1.27	4.757	68	16	
Сукцинат	2.0	5.636	60	16.8	
Малат	2.72	5.097	<30	_	
Триметафосфат	3.47	2.05	67.5	11.7	
Цитрат	4.87	6.396	83	17.2	
Пирофосфат	6.8	9.4	200	_	
Триполифосфат	8.1	9.25	168	63	

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов CaX [35, 36] и длительность индукционного периода кристаллизации ГАП из АФК

но оценить, исследуя изменения pH суспензии во времени после выпадения осадка [35]. Сразу после осаждения аморфного фосфата значение pH повышается вследствие конгруэнтного растворения AФK, сопровождаемого гидролизом фосфатионов (уравнение (4)). Спустя некоторое время происходит более или менее резкое падение pH, связанное с накоплением в растворе фосфорной кислоты в результате инконгруэнтного превращения AФK в ГАП (уравнения (5) и (5')):

$$Ca_{3} (PO_{4})_{2_{(TB)}} \leftrightarrow 3Ca^{2+}{}_{(p-p)} + 2PO_{4}^{3-}{}_{(p-p)};$$

$$PO_{4}^{3-} + H_{2}O \leftrightarrow HPO_{4}^{2-} + OH^{-}.$$
(4)

$$30Ca_{(p-p)}^{2+} + 20PO_{4(p-p)}^{3-} + 6H_2O =$$

= $3Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2 \downarrow +$
+ $6H_{(p-p)}^+ + 2PO_{4(p-p)}^{3-},$ (5)

 $10Ca_{3}(PO_{4})_{2(TB)} + 6H_{2}O =$ = 3Ca₁₀(PO_{4})_{6}(OH)_{2}\downarrow + 2H_{3}PO_{4(p-p)}. (5')

По значению времени начала падения кривой зависимости pH от времени (τ_0), т.е. индукционному периоду кристаллизации, можно оценить степень влияния добавки-ингибитора на стабильность АФК.

Результаты такого изучения представлены на рис. 1 и обобщены в табл. 1, а также на рис. S1 и S2. В случае синтеза АФК без использования ингибиторов при 25°С падение кривой рН происходит за очень малое время (<15 мин, поэтому данный образец не отображен на рис. 1). Среди синтезов с добавлением ингибитора наименьший индукционный период кристаллизации наблюдается при синтезе с добавлением сукцината натрия (suc). В то же время в синтезах с участием полифосфатов (образцы mg + pp, pp, tp) влияние этих ингибиторов настолько сильное, что в течение достаточно длительного времени наблюдения резкого падения рН не наблюдается (рис. 1а, 1б). На рис. 16 представлена такая кривая pH без резкого падения. Это наблюдалось для образцов с

добавкой триполифосфата (tp), осажденных как при 10°С, так и при 25°С. При осаждении АФК, где ингибитором выступает триметафосфат натрия (tm) (рис. 1в), на кривой хорошо заметны и индукционный период τ_0 , и другие участки, описанные в работе [35]. Эффект от совместного присутствия катионного (Mg²⁺) и анионного (P₂O₇⁴⁻) ингибиторов представлен на рис. 1г. По приведенным в табл. 1 данным очевидна корреляция между значениями констант устойчивости комплексов [CaX]^{(n - 2)-} и индукционным периодом кристаллизации (рис. 2а).

Определенным исключением является ацетат; это, по-видимому, обусловлено высокой плотностью заряда на анионе из-за его относительно небольшого размера. При обсуждении действия ингибирующих добавок следует сравнивать устойчивость комплексов [CaX]^{(n - 2)-} с устойчивостью СаРО₄⁻ (-рK = 6.46). Отсюда становится понятной высокая эффективность высокозарядных полидентатных пирофосфат- и триполифосфат-анионов в качестве ингибиторов кристаллизации АФК.

В основе эффекта ингибирования кристаллизации АФК, как мы полагаем, лежит адсорбция анионов (в случае анионных ингибиторов) на поверхности частиц АФК с образованием устойчивых комплексов кальция с ионами-ингибиторами, замедляющая процессы растворения и осаждения. С учетом вышесказанного в качестве ингибиторов могут выступать и такие известные комплексообразователи, как этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) или этилендиаминтетраметиленфосфонат (ЭДТМФ); в настоящей работе указанные лиганды не были использованы по причине недостаточной биосовместимости соответствующих солей и кислот.

Поведение кальций-анионных комплексов $[CaX]^{(n-2)-}$ в широком диапазоне pH определяется основностью и нуклеофильностью (по отношению к Ca^{2+}) лиганда X по сравнению с PO_4^{3-} . С этой точки зрения исследованные в работе лиганды X можно разделить на четыре группы: вы-



Рис. 1. Данные pH-метрии: а – при 25°C; б – определение τ_0 и $\Delta \tau$; в – tm при 25°C; г – pp и mg + pp при 25°C; д – tp при 10°C.

сокоосновные и сильнонуклеофильные лиганды $(PO_4^{3-}, P_2O_7^{4-}, P_3O_{10}^{5-})$, слабонуклеофильные лиганды средней основности (лиганды на основе органических кислот, за исключением цитрата), средний по нуклеофильности и слабоосновный триметафосфат $P_3O_9^{3-}$ и, наконец, средний по основности и средний по нуклеофильности цитратный анион (рис. 26). Сочетание нуклеофильность и других комплексов, существующих в более кислых и более основных средах – $[Ca(HX)]^{(n-3)-}$ и

 $[Ca(OH)X]^{(n - 1)-}$ соответственно. Для синтеза АФК в сильнощелочных растворах, как это выполнено в настоящей работе, особенно важна устойчивость комплексов последнего типа в широком диапазоне концентраций лиганда и pH.

Удобным способом представления такого поведения для классификации ингибиторов является построение диаграмм преимущественных ионных форм/твердых фаз систем $Ca^{2+}-PO_4^{3-}-X^{n-} H^+$ в координатах интенсивных переменных lg[X]-pH (рис. 3, S3).



2

4

6

8

pKHX

10

12

14

Рис. 2. Зависимость индукционного периода кристаллизации АФК при синтезе с ингибитором X^{n-} от логарифма константы устойчивости $[CaX]^{(n-2)-}$ (а) и классификация лигандов X^{n-} в координатах р K_{HX} (основность)–(–р K_{CaX}) (нуклеофильность) (б).



Рис. 3. Диаграммы преимущественных ионных форм/твердых фаз систем $Ca^{2+} - PO_4^{3-} - X^{n-} - H^+$ ([Ca²⁺] = 75 мМ, $\left[PO_4^-\right] = 50$ мМ) в координатах lg[X]-pH для X^{n-} : a – cit³⁻, б – $P_2O_7^{4-}$, в – $P_3O_{10}^{5-}$.

Для высокоосновных сильнонуклеофильных лигандов устойчивость всего ряда комплексов $[Ca(HX)]^{(n-3)-}$, $[CaX]^{(n-2)-}$ и $[Ca(OH)X]^{(n-1)-}$ обеспечивает термодинамическую устойчивость растворов в отношении осаждения ГАП в нейтральной/щелочной и брушита (монетита) в кислой среде. Заметна различная область устойчивости $[CaX]^{(n-2)-}$ в случае пирофосфата, где появляется также дополнительное поле новой твердой фазы Са₂Р₂О₇, и триполифосфата (рис. 36, 3в). Добавление в систему более жесткокислотного, по сравнению с кальцием, катиона магния расширяет концентрационную границу устойчивости раствора, содержащего пирофосфат, в области pH 8–10 (рис. S2г, S2e). При снижении основности и нуклеофильности лиганда, например в случае цитрата (рис. 3а), термодинамическая стабилизация раствора в отношении осаждения фос-

 τ_0

220

200

180

160

140

120 100

80

60

40

20

2

1

3

4

5

-pK

6

7

8

9

фатов становится возможной только в нейтральной и кислой среде. Рассчитанные нами диаграммы для ряда лигандов-ингибиторов (не только представленных экспериментально в данной работе), а также комбинаций анионных ингибиторов с катионом магния приведены в разделе "Дополнительные материалы"; сравнение таких диаграмм полезно для понимания деталей механизма ингибирования и имеет определенную прогностическую ценность.

Фазовый состав полученных материалов

Для всех исследованных в работе десяти типов образцов, по данным РФА, после осаждения были получены рентгеноаморфные фазы с характерным гало, демонстрирующим слабые широкие максимумы при $2\theta \sim 30^\circ$ и 60° (рис. 4), что типич-



Рис. 4. Данные РФА образцов до (а) и после (б) обжига при 900°С. Микроморфология образца АФК (suc), синтезированного с добавлением сукцината, по данным РЭМ (один и тот же участок), с использованием детектора вторичных электронов SE2 (в) и детектора отраженных электронов ESB (разные по яркости участки (светлые и серые) соответствуют различным Ca/P) (г).

200 нм

но для АФК [37, 38]. Согласно результатам ИКспектроскопии, в образцах обнаружены характеристические колебания связей, специфичных для конкретных лигандов (рис. S4). Следует отметить, что методом РФА трудно различить аморфный АФК и нанокристаллический ГАП с малым размером области когерентного рассеяния (**ОКР**). Так, в работе [39] показано, что при сильном уменьшении ОКР рентгенограмма ГАП приводится к АФК.

В случае малоэффективного ингибитора в растворе происходит быстрая перекристаллизация АФК в ГАП (реакции (5), (5')) или нестехиометрический ГАП с 1.5 < Ca/P < 1.67. После обжига таких образцов помимо ТКФ регистрируется фаза ГАП, поэтому обжиг АФК с последующим РФА – достаточно эффективный прием первичной диагностики состава осадка. Режим обжига (900°C, 1 ч) был подобран исходя из данных ТГ/ДТА (рис. S5). Для магнийсодержащих образ-

цов наблюдается сдвиг линий в сторону больших углов (меньших параметров элементарной ячейки), что может быть связано с частичным замещением Са на Mg в ТКФ. Присутствие фазы ГАП в обожженных образцах особенно заметно в случае использования сукцината в качестве ингибитора. В свежеосажденных образцах с сукцинатом выявить присутствие ГАП морфологически (по наличию анизотропных частиц) затруднительно (рис. 4в), однако использование ESB-детектора отраженных электронов позволяет обнаружить неоднородность химического состава (рис. 4г), которую в данном случае естественно связать с начинающимся превращением АФК в ГАП.

200 нм

Размер частиц и ζ-потенциал

По данным РЭМ, синтезированные в работе АФК представляют собой тела с многоуровневой



Рис. 5. Микроморфология образцов АФК: а, б – без ингибитора (0); в, г – с добавкой сукцината (suc); д, е – с добавкой пирофосфата (pp); ж, з – с добавкой триполифосфата (tp). Правая колонка – изображения, полученные с использованием ESB-детектора (для лучшего представления поровой структуры АФК).



Рис. 6. Размер агломератов (а) и значения ζ-потенциала в суспензиях АФК по данным ДСР (б).

пористостью (рис. 5). Такое строение связано с агрегацией первичных частиц (кластеров Познера), образованием коллоидного раствора и дальнейшим расслоением этого раствора при образовании пористого аморфного осадка АФК [40]. Изображения РЭМ высушенных суспензий осадков АФК не позволяют выделить в микроструктуре осадка какие-либо (первичные) частицы; фиксируемые с помощью ДСР фрагменты – результат дезагрегации пористых осадков под действием ультразвука. В этой связи размеры и ζ-потенциал частиц, по данным ДСР (рис. 6), характеризуют процессы агрегации/дезагрегации в суспендированных осадках АФК и должны рассматриваться в совокупности с результатами РЭМ. Электронно-микроскопические изображения позволяют выявить более определенные морфологические характеристики: размеры пор и расстояния между ними. Основные особенности микроморфологии исследованных АФК заключаются в следующем:

1) В образцах АФК, синтезированных без ингибиторов (0), наблюдаются мезопоры с диаметром ~20 нм и межпоровым расстоянием ~50 нм (рис. 5в); поры с диаметром >100 нм и расстоянием >200 нм и макропоры с размерами ~1 мкм и расстоянием в несколько мкм (рис. 5а–5в).

2) Образцы АФК, синтезированные в присутствии ингибиторов, характеризуются отсутствием мезопористой составляющей (рис. 5г–5м). В силу этого подобные образцы выглядят ретикулированными (пенообразная структура с более или менее выраженными узлами и перемычками между ними); особенно ярко это проявляется для АФК с добавкой триполифосфата (рис. 5к–5м).

3) Микроморфология образцов АФК, синтезированных в присутствии слабонуклеофильных ингибиторов, например с сукцинатом (рис. 5г), характеризуется неоднородностью (участками с разной плотностью). Более полная сводка РЭМизображений приведена в табл. S1 и S2. В целом AΦK, полученные в присутствии ингибиторов, выглядят более "дисперсными". Это частично подтверждает измерения размеров агломератов (по данным ДСР), особенно в отношении образцов с триметафосфатом и триполифосфатом (рис. 6а), где фиксируются наименьшие средние размеры агломератов; в случае пирофосфата, напротив, размеры агломератов наибольшие, что подтверждается данными РЭМ (рис. 5ж). Высокие значения ζ-потенциала частиц в суспензиях АФК с пиро-, тримета- и триполифосфатом (>20 мВ) свидетельствуют о достаточной агрегативной устойчивости суспензий (рис. 6б).

Чуть меньшие значения ζ-потенциала наблюдаются в суспензиях АΦК с ацетатом, сукцинатом и цитратом. Отметим, что низкое значение потенциала в суспензиях АΦК, содержащих магний, обусловлено снижением отрицательного поверхностного заряда агломерата при адсорбции катиона магния. Процессы агрегации частиц в суспензиях АФК определяют гранулометрические характеристики порошков аморфного фосфата, определяющие возможности их использования в 3D-печати.

Гранулометрический состав порошков АФК

Описанная в предыдущем разделе агрегация в суспензиях АФК продолжается при выделении осадка и его последующем хранении. Образующиеся при этом вторичные агломераты определяют свойства порошков АФК. Для стереолитографической 3D-печати большое значение имеет размер частиц (агломератов) в порошке, который определяет седиментационную устойчивость фотосуспензии (суспензии порошка в мономере) и, с учетом объемной доли частиц, вязкость суспензии; форма частиц имеет меньшее значение. Оптимальный размер частиц лежит в диапазоне 0.1— 0.3 мкм [41]. Можно предположить, что склон-

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ АМОРФНОГО ФОСФАТА



Рис. 7. Микроморфология сухих порошков АФК, синтезированных в присутствии ингибиторов кристаллизации (по данным РЭМ, ускоряющее напряжение 20 кВ для лучшей визуализации вторичных агрегатов): a – 0, б – ac, в – cit, г – mal, д – tm, e – pp, ж – suc, з – tp, и – mg, к – mg + pp.

2 мкм

(к)

ность суспензий АФК к первичной агрегации будет проявляться и в гранулометрическом составе порошков. По данным РЭМ, порошки АФК, синтезированные без ингибитора, характеризуются наличием агломератов различной плотности с размерами 0.5-5 мкм (рис. 7а). Сходным образом выглядят порошки АФК с добавками сукцината и цитрата (рис. 7в, 7ж). Плотные равноосные агломераты небольших размеров (0.5-2 мкм) обнаруживаются в порошках АФК с добавкой ацетата (рис. 7б). Плотные крупные агломераты присутствуют в АФК с добавкой пирофосфата (рис. 7е), в особенности в образцах с магнием (рис. 7и, 7к). Мелкие частицы и рыхлые неустойчивые агломераты найдены в АФК с триполифосфатом, триметафосфатом и малатом (рис. 7г, 7д, 7з).

Приготовление фотосуспензии для стереолитографической 3D-печати биокерамики включает интенсивное диспергирование фосфатного порошка (в эффективном миксере или шаровой мельнице) в среде акрилатного мономера в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). В таких условиях рыхлые вторичные агломераты обычно претерпевают дезагрегацию с образованием устойчивой к седиментации суспензии с размерами первичных агломератов <1 мкм (оптимальные размеры фосфатных частиц в фотосуспензии для стереолитографической 3D-печати составляют <300 нм [41]) и наибольшими по мо-дулю значениями ζ-потенциала (<-20 мВ). С этой точки зрения порошки АФК с добавками тримета-и триполифосфатов, а также, возможно, малата и ацетата (имея в виду малый размер и неустойчивость вторичных агломератов в порошках с этими ингибиторами) представляют определенный практический интерес. В дальнейшем проводят УФ-полимеризацию фотосуспензии в 3Dпринтере в соответствии с геометрией биокерамического имплантата; полученный композит полимер/фосфат подвергают окислительному пиролизу и спеканию оставшегося фосфата при температурах выше 1000°С [42] с получением макропористой ТКФ-керамики. Подобные порошки также могут быть использованы и в качестве наполнителя термопластичных полимеров при создании биорезорбируемых композитов методом термоэкструзионной 3D-печати (FDM) [43] или наполнителя гидрогелей при создании композитов методом стереолитографии [44], в этом случае фосфат сохранится в форме АФК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованный в работе ряд ингибиторов, содержащих ацетат (CH₃COO⁻)-, малат ((OOC–CH₂– CH(OH)–COO)^{2–})-, сукцинат ((OOC–CH₂–CH₂– COO)^{2–})-, цитрат ((OOC–CH₂–C(OH)COO– CH₂COO)^{3–})-, пирофосфат ($P_2O_7^{4-}$)-, а также триметафосфат $(P_3O_9^{3-})$ - и триполифосфат $(P_3O_{10}^{5-})$ анионы, позволяет проследить влияние заряда, размера и строения аниона на ингибирование кристаллизации аморфного фосфата кальция при осаждении из растворов. Показана высокая эффективность высокозарядных, полидентатных пирофосфат-, тримета- и триполифосфат-анионов, в основе которой образование устойчивых комплексов кальция с указанными анионами при их адсорбции на поверхности частиц аморфного фосфата. Микроморфология осадков аморфного фосфата кальция представлена высокопористыми агломератами первичных частиц. Присутствие ингибиторов приводит к более дисперсным осадкам, особенно в случае образцов с триметафосфатом и триполифосфатом; высокие значения ζ-потенциала частиц в суспензиях с пиро-, тримета- и триполифосфатом свидетельствуют о достаточной агрегативной устойчивости таких суспензий. Процессы агрегации в порошках аморфных фосфатов продолжаются при выделении осадка и его последующем хранении; наиболее мелкие частицы и рыхлые неустойчивые агломераты найдены в порошках с триполифосфатом, триметафосфатом и малатом. Практический интерес с точки зрения использования порошков аморфных фосфатов для изготовления биокерамики и композитов методами 3D-печати представляют фосфаты, синтезированные в присутствии тримета- и триполифосфатов – ингибиторов, впервые исследованных в настоящей работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 19-19-00587. Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Определение t_0 и Δt .

Рис. S2. Изменение pH для образцов: a – ac, b – mg, c – cit, d – pp, e – suc, f – mg+pp, g – tm, h – tp.

Рис. S3. Диаграммы преимущественных ионных форм/твердых фаз для систем $Ca^{2+}-PO_4^{3-}-X^{n-}-H^+$ ([Ca^{2+}] = 75 мМ, $[PO_4^{3-}] = 50$ мМ) в координатах lg[X] – pH для X^{n-} : a – cit³⁻, b – $P_2O_7^{4-}$, c – $P_3O_{10}^{5-}$, d – mal²⁻, e – $P_3O_9^{3-}$, f – suc²⁻, h – PO_4^{3-} , i – ac⁻, j – EDTMP⁸⁻. Рис. S4. ИК-спектры некоторых образцов АФК.

Рис. S5. ТГ/ДТА кривые образцов А Φ K: a - 0, b - pp.

Таблица S1. Данные РЭМ порошков до обжига. Таблица S2. Данные РЭМ порошков после обжига при 900°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Langer R.* // Molecular Therapy. 2000. V. 1. № 1. P. 12. https://doi.org/10.1006/mthe.1999.0003
- Laurencin C.T., Ambrosio A.M.A., Borden M.D., Cooper Jr. J.A. // Annu. Rev. Biomed. Eng. 1999. V. 1. P. 19. https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.1.1.19
- 3. *Eshraghi S., Das S.* // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. P. 2467.
- https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.002
- Kolk A., Handschel J., Drescher W. et al. // J. Cranio-Maxillo-Facial Surgery. 2012. V. 40. P. 706. https://doi.org/10.1016/j.jcms.2012.01.002
- Navarro M., Michiardi A., Castaño O., Planell J.A. // J. R. Soc. Interface. 2008. V. 5. P. 1137. https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151
- 6. *Currey J.D.* // J. Mater Sci. 2012. V. 47. P. 41. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5914-9
- 7. *Williams D.F.* // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 2941. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.023
- Heinemann S., Gelinsky M., Worch H., Hanke T. // Orthopade. 2011. V. 40. P. 761. https://doi.org/10.1007/s00132-011-1748-z
- 9. Hench L.L. // J. Biomed. Mater. Res. 1998. V. 41. P. 511. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(19980915)41-

:4<511:::aid-jbm1>3.0.co;2-f

- Schilling A.F., Filke S., Brink S. et al. // Eur. J. Trauma. 2006. V. 32. P. 107. https://doi.org/10.1007/s00068-006-6043-1
- 11. Juhasz J.A., Best S.M. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 610.
 - https://doi.org/10.1007/s10853-011-6063-x
- 12. *Chernousova S., Epple M.* // Adv. Biomaterials Devices Medicine. 2014. V. 1. P. 74.
- 13. *Vallet-Regí M., González-Calbet J.M.* // Prog. Solid State Chem. 2004. V. 32. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001
- 14. *Uskoković V., Uskoković D.P.* // J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater. 2011. V. 96. № 1. P. 152. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31746
- Neumann M., Epple M. // Eur. J. Trauma. 2006. V. 32. Nº 2. P. 125. https://doi.org/10.1007/s00068-006-6044-y
- 16. *Tadic D., Epple M.* // Biomaterials. 2004. V. 25. № 6. P. 987.
- https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00621-5 17. Tamimi F., Le Nihouannena D., Bassettet D.C. et al. //
- Acta Biomaterialia. 2011. V. 7. № 6. P. 2678. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.007
- Tao J., Haihua Pan, Yaowu Zeng et al. // J. Phys. Chem. B. Am. Chem. Soc. 2007. V. 111. № 47. P. 13410. https://doi.org/10.1021/jp0732918
- 19. *Dorozhkin S.* // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. № 12. P. 4457.
 - https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.06.031
- Dorozhkin S. // Biomater. Sci. 2021. V. 9. P. 7748. https://doi.org/10.1039/D1BM01239H
- 21. Bose S., Vahabzadeh S., Bandyopadhyay A. // Mater. Today. 2013. V. 16. № 12. P. 496. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.017

- 22. Georgalis Y., Kierzek A.M., Saenger W. // J. Phys. Chem. B. Am. Chem. Soc. 2000. V. 104. № 15. P. 3405. https://doi.org/10.1021/jp000132e
- Combes C., Rey C. // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. № 9. P. 3362. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017
- 24. *Gelli R., Scudero M., Gigli L. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 531. P. 681. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.102
- 25. *Hirsch A. et al.* // Chem. Mater. Am. Chem. Soc. 2014. V. 26. № 9. P. 2934.
- Kazakova G., Safronova T., Golubchikov D. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 17. https://doi.org/10.3390/ma14174857
- 27. *Morozov V.A., Belik A.A., Kotov R. N. et al.* // Cryst. Reports. 2000. V. 45. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1134/1.171129
- Lee D., Kumta P.N. // Mater. Sci. Eng. C. 2010. V. 30. № 8. P. 1313.
 - https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.05.009
- 29. *Legeros R.Z.* Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Karger, 1991.
- La Fontaine A., Zavgorodniy A., Liu H. et al. // Sci. Adv. Am. Association Advancem. Sci. 2016. V. 2. № 9. https://doi.org/10.1126/sciadv.1601145
- Vecstaudza J., Locs J. // Key Eng. Mater. 2017. V. 721. P. 172. https://doi.org/10.4028/www.scientif-
- ic.net/KEM.721.172
 32. Boskey A.L., Posner A.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 79. P. 2313.
- 33. Holt C. et al. // Mater. Res. Bull. 1989. V. 23. P. 55.
- Blumenthal N.C., Posner A.S. // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 1181.
- 35. *Bar-Yosef Ofir P., Govrin-Lippman R., Garti N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2004. V. 4. № 1. P. 177. https://doi.org/10.1021/cg034148g
- Smith R.M., Martell A.E., Motekaitis R.J. // 2003. NIST crititically selected stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46, version 7.0. NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- Stumm W., Morgan J.J. // Aquatic Chemistry. 3-rd ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1996.
- Tas A.C. // J. Mater. Chem. B. Royal Soc. Chem. 2013. V. 1. № 35. P. 4511. https://doi.org/10.1039/c3tb20854k
- 39. *Ievlev V.M., Kannykin S.V., Kostyuchenko A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 8. P. 859. https://doi.org/10.1134/S0020168520080051
- 40. Вересов А.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2003.
- 41. Larionov D.S., Kuzina M.A., Evdokimov P.V et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 312. https://doi.org/10.1134/S0036023620030079
- 42. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 534. [Putlyaev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 5. Р. 529. https://doi.org/10.1134/S0020168517050168
- 43. *Sadia M., Sośnicka A., Arafata B. et al.* // Int. J. Pharm. 2016. V. 513. № 1–2. P. 659. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.09.050
- 44. Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E. et al. // J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2020. V. 110. P. 103922. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103922

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+546.06+546.136

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАДМИЕМ ОБОГАЩЕННОГО ЛИТИЕМ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА Li_{1.2}Ni_{0.133}Mn_{0.534}Co_{0.133}O₂

© 2022 г. А. Е. Медведева^{*a*,} *, Е. В. Махонина^{*a*,} **, Л. С. Печень^{*a*}, Ю. А. Политов^{*a*}, А. М. Румянцев^{*b*}, Ю. М. Коштял^{*b*}, А. А. Курлыкин^{*a*}, И. Л. Еременко^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: anna.ev.medvedeva@gmail.com **e-mail: elenamakhonina@mail.ru Поступила в редакцию 26.11.2021 г. После доработки 03.02.2022 г. Принята к публикации 07.02.2022 г.

Обогащенный литием катодный материал для литий-ионного аккумулятора состава $Li_{1,2}Ni_{0.133}Mn_{0.534}Co_{0.133}O_2$ синтезирован тремя различными способами. На основе этого состава получены также катодные материалы, в которых кадмий добавлен вместо части кобальта. Исследовано влияние способа получения и введения кадмия в материал на его электрохимические свойства. Оксиды получены методом соосаждения, при котором кадмий добавляли как на стадии получения прекурсора, так и на стадии твердофазной реакции прекурсора с источником лития, а также сольвотермальным синтезом. Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа доказано присутствие кадмия в полученных материалах. Бо́льшая часть кадмия в модифицированных материалах существует в виде оксидного покрытия на поверхности частиц активного материала. Электрохимическое тестирование полученных материалов в получейках с литиевым анодом показало, что образец с наиболее равномерным покрытием, полученный при внесении кадмия на стадии синтеза прекурсора, имеет лучшие электрохимические характеристики по сравнению с исходным (обратимость на 100-ом цикле 95% по сравнению с 84%).

Ключевые слова: обогащенные литием катодные материалы, модифицирование кадмием, электрохимические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22070157

введение

В настоящее время наряду с использованием в портативной технике литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) применяются в электромобилях, резервных системах хранения энергии и других устройствах, требующих большой энергоемкости. Это обеспечивается постоянными исследованиями в области разработки материалов ЛИА. Одними из самых перспективных катодных материалов на данный момент являются обогащенные литием материалы (LR-материалы), чья энергоемкость удельная приближается Κ 270 мАч/г (900 Вт/кг) [1, 2]. В LR-материалах сосуществуют две фазы: моноклинная (пр. гр. C2/m) и тригональная ($R\overline{3}m$); и вопрос о том, представляют ли они между собой твердый раствор или композитную структуру, остается до конца не выясненным [3-5]. К сожалению, для подобных материалов характерно резкое падение емкости и среднего разрядного напряжения в

процессе циклирования. Работа ЛИА основана на способности иона лития обратимо внедряться в электродные материалы, одновременно с этим происходят процессы окисления-восстановления переходных металлов (имеются в виду никель, кобальт, марганец, в дальнейшем обозначаются как ПМ), а в обогащенных литием LR-материалах также и кислорода [3, 6]; при этом происходит постоянное изменение объема кристаллической решетки активного материала катода [7]. В результате длительного циклирования катодный материал неизбежно начинает деградировать. К процессам, ведущим к его деградации, относят появление микротрещин в частицах, разрушение агломератов, необратимые превращения, которые начинаются с поверхности частиц: паразитические реакции (окисление электролита Ni⁴⁺, растворение ПМ и др.), а также структурные и фазовые превращения. Для обогащенных литием катодных материалов большое значение имеет восстановление кислорода до молекулярного с

его выделением из катодного материала [3, 6]. Процессы деградации стимулируют появление плотных поверхностных пленок нежелательных веществ на поверхности частиц электродов, что приводит к увеличению поляризационного сопротивления в процессе работы аккумулятора [3, 7, 8]. Для снижения неблагоприятного влияния вышеперечисленных процессов и улучшения электрохимических характеристик LR-материалов используют различные методы, такие как модифицирование поверхности [9], допирование [10-13] и введение различных добавок к электролиту [14]. Широко исследованы в качестве защитного покрытия оксиды (Al₂O₃ [15, 16], ZnO [17], ZrO₂ [18, 19] и др.), фосфаты (AlPO₄ [20], Со₃(PO₄)₂ [21] и др.) и фториды (AlF₃ [22], CaF₂ [23, 24]) металлов, которые сдерживают деградацию катодного материала за счет подавления реакций между электролитом и активным веществом катода, уменьшая растворение ПМ в электролите и образование непроводящих пленок на поверхности электрода. Допирование в LR-материалах проводят по позициям лития и ПМ (катионное допирование) и в позиции кислорода (анионное допирование). Исследовано допирование в позиции ПМ катионами различной валентности, например, трехвалентными Fe [25], Al [23, 24] и Au [28], четырехвалентными Ti [29], Zr [30] и Ru [31, 32]. Подобное допирование улучшает электронную проводимость материала за счет увеличения межплоскостных расстояний и снижения ширины запрещенной зоны [6].

Ранее сообщалось, что модификация кадмием оказала положительный эффект на электрохимические характеристики некоторых катодных материалов (LiCoO₂ [33], LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ [34], LiFePO₄ [35] и Li₂FeSiO₄ [36], LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ [37]). Авторы статьи [38] предприняли попытку совместного модифицирования обогащенных политию материалов электрохимически неактивными элементами — кадмием и серой для создания жесткого каркаса в структуре катодного материала, что, по мнению авторов, снижает его деградацию.

Целью данного исследования было изучение влияния модифицирования кадмием LR-материала на его электрохимические свойства в зависимости от способа модифицирования. Для этого были синтезированы исходные и модифицированные LRматериалы состава Li_{1.2}Ni_{0.133}Mn_{0.534}Co_{0.133 – x}Cd_xO₂, отличающиеся способом введения кадмия. Были исследованы их электрохимические свойства в качестве катода в полуячейках с литиевым анодом. Предполагалось, что введение кадмия с большим ионным радиусом в слой ПМ может способствовать лучшей диффузии ионов лития и улучшению электрохимических свойств катодного материала [34, 38]. Положительный эффект модифицирования проявился на материале, введение кадмия в который проводили на стадии синтеза прекурсора. При длительном циклировании при токе заряда 0.5 С обратимость модифицированного материала составила 91% по сравнению с 74% для его исходного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали: литий гидроксид моногидрат (99%, Sigma Aldrich), марганец(II) нитрат тетрагидрат (98%, Acros Organics), никель(II) нитрат гексагидрат (99%, Acros Organics), кобальт(II) нитрат гексагидрат (99%, Acros Organics), карбонат натрия (х. ч., Химмед), литий ацетат моногидрат (99%, Alfa Aesar), никель(II) ацетат тетрагидрат (99%+, Alfa Aesar), кобальт(II) ацетат тетрагидрат (98%, Alfa Aesar), кобальт(II) ацетат тетрагидрат (98%, Alfa Aesar), марганец(II) ацетат тетрагидрат (98%, Alfa Aesar), марганец(II) ацетат тетрагидрат (Mn 22%, Alfa Aesar), кадмий нитрат тетрагидрат (ос. ч., Химмед), оксид кадмия (98.9%, Alfa Aesar), щавелевую кислоту (х. ч., Химмед), этиловый спирт абсолютный (A.C.S., Merck).

Методом соосаждения синтезировали исходные материалы LR1 и LR2 и соответствующие им материалы, модифицированные кадмием: LR1Cd и LR2Cd. Для синтеза обогащенного литием оксида LR3 и оксида, модифицированного кадмием (LR3Cd), применяли сольвотермальный метод.

В модифицированные материалы кадмий вводили в количестве 2 ат. % от общего содержания ПМ за счет уменьшения доли кобальта. Синтезы отличаются друг от друга способом внесения кадмия. Для получения LR1Cd нитрат кадмия добавляли на стадии получения прекурсора – карбоната ПМ. Введение кадмия для получения оксида LR2Cd проводили на стадии твердофазного синтеза путем добавления CdO также в количестве 2 ат. % от общего содержания ПМ за счет уменьшения кобальта. Для получения LR2 (оксида сравнения для LR2Cd) основную часть кобальта вносили на стадии синтеза карбонатного прекурсора, добавляя на стадии твердофазной реакции Со₃О₄ в количестве, равном содержанию добавляемого кадмия в оксиде LR2Cd. При сольвотермальном методе все элементы закладывали в реактор одновременно. При синтезе всех материалов закладывали содержание лития 1.53 (избыток 3 мас. % из-за потерь лития при отжиге) по отношению к общему содержанию других металлов (Ni, Co, Mn и Cd). Описание синтеза приведено в [39, 40] и Приложении. Соотношение элементов в прекурсорах приведено в табл. S1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологию, микроструктуру, а также равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приборе NVision-40 (Carl Zeiss).

Измерение распределения частиц по размерам проводили с использованием лазерного анализатора Analysette 22 MicroTec Plus.

Для определения содержания металлов в полученных образцах использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies Inc.).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 0.15418$ нм, 40 кВт/40 мА) в режиме $\theta/2\theta$ сканирования в интервале углов 2 θ 10°-80° с шагом 0.02°. Подробное описание приведено в Приложении.

Определение электрохимической активности полученных катодных материалов осуществляли в дисковых макетах габарита CR2032 с использованием зарядно-разрядных стендов Neware CT3008W-5V10mA. Электродный слой состоял из исследуемого катодного материала (92 мас. %), электропроводящей добавки (сажа Super C65 (Timcal) – 5 мас. %) и связующего (поливинилиденфторид Solef 5130 (Solvay) – 3 мас. %). В качестве отрицательного электрода использовали литиевую фольгу. Использованный электролит – TC-E918 (Tinci). Более подробное описание приведено в Приложении.

После сборки дисковых макетов проводили циклы формировки при токе 20 мА/г: два цикла заряда/разряда в диапазоне напряжений 2.5–4.3 В, за которыми следовала электрохимическая активация моноклинной фазы в диапазоне напряжений 2.5–4.5 В (2 цикла) и 2.5–4.6 В (2 цикла). Величина тока при гальваностатическом заряде/разряде составляла 80–100 мА/г. Работоспособность материалов оценивали также при высоких токах разряда в диапазоне 80–480 мА/г, ток заряда был постоянным – 80–100 мА/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и микроструктура полученных образцов сильно зависят от условий и метода синтеза. Образцы LR1 и LR1Cd очень сходны по морфологии. Первичные частицы (0.2–1.0 мкм) собраны в сферические агломераты со средним размером 13–15 мкм (рис. 1а, 26). Для исходного материала гранулометрический анализ показывает несколько большее количество мелких частиц (рис. 2а, 2г). Материалы LR2 и LR2Cd, синтезированные методом соосаждения, но с добавлением части оксида кобальта (для LR2) и оксида кадмия (для LR2Cd) на стадии твердофазной реакции, схожи между собой по морфологии. Они содержат сферические агломераты (рис. 1в, 2г), но в отличие от предылушей пары. в них гораздо больше мелких агломератов и отдельных первичных частиц (Приложение, рис. 1а, 2б). Размеры образовавшихся агломератов LR2 практически в два раза больше, чем LR2Cd, и составляют в среднем ~8 мкм (для LR2Cd ~4 мкм). Размеры первичных частиц для материалов LR2 и LR2Cd схожи (0.3-1.8 мкм), но для образца LR2 характерно наличие отдельных крупных частиц (2-4 мкм, рис. S1), а для образца LR2Cd – мелких частиц (0.3-1 мкм), лежащих россыпью. Это отразилось на дифференциальной кривой распределения частиц по размерам - появились уширения в соответствующих размерных областях (рис. 26-2е). Морфология синтезированных частиц материалов LR3 и LR3Cd резко отличается от таковой для частиц, полученных методом соосаждения обоими способами (рис. 1д, 2е). Для них характерно образование вытянутых агломератов продолговатой формы, состоящих из первичных частиц размером 180-600 нм. Причем для исходного LR3 размеры агломератов продолговатой формы намного больше, чем для подобных агломератов в материалах LR3Cd (~10 мкм по сравнению с 1.5-5 мкм). В модифицированном материале LR3Cd присутствуют два типа агломератов: продолговатой формы (1.5-5 мкм) и большие бесформенные агломераты (9-12 мкм, рис. S1e, S1f, S2). Форма дифференциальной кривой распределения частиц для образца LR3 – это широкий одномодальный пик, а для образца LR3Cd характерно бимодальное распределение частиц (рис. 2в, 2е). Во всех синтезированных материалах никель, кобальт и марганец распределены равномерно, это следует из данных PCMA (рис. S3-S5 приведены для модифицированных образцов). Кадмий присутствует во всех молифицированных образцах (рис. 3). Лучшее распределение кадмия наблюдается для образца LR1Cd (рис. 3а, 3б), для образца LR2Cd характерны уже более крупные включения оксида кадмия на поверхности частиц (рис. 3в, 3г), а в случае образца LR3Cd оксид кадмия присутствует в материале в виде отдельных крупных включений (рис. 3д, 3е). Данные РСМА (рис. 4) для прекурсора R1Cd (безлитиевая форма материала LR1Cd), состоящего из смешанных карбонатов никеля, марганца, кобальта и кадмия, подтверждают равномерность распределения всех металлов в частицах прекурсора. Микрофотографии LR1Cd и R1Cd получены методом СЭМ в режиме отраженных электронов (режим, позволяющий непосредственно визуализировать области, характеризующиеся различными удельными атомными массами). И если на стадии прекурсора видно, что образец однофазный, и отдельно кадмий не визуализируется (рис. 5а-5г), то для материала LR1Cd отчетливо видна фаза оксида кадмия (рис. 5д-5з). Конечное соотношение эле-



Рис. 1. Микрофотографии СЭМ синтезированных LR-материалов, где а, в, д – микрофотографии исходных материалов LR1, LR2, LR3; б, г, е – микрофотографии модифицированных материалов LR1Cd, LR2Cd, LR3Cd.

ментов во всех полученных материалах, определенное методом ИСП-МС, представлено в табл. 1.

Рентгенограммы карбонатных прекурсоров исходного R1 и модифицированного R1Cd

(рис. S6) содержат пики, отвечающие фазе карбоната марганца (PDF № 01-086-0172), и не содержат пиков примесных фаз. Рентгенограммы уточнены по методу Ритвельда. Параметры решетки

Материал	Метод синтеза,	Соотношение элементов в материалах: заложенное/по данным ИСП-МС				
	спосоо внесения кадмия	Li	Ni	Mn	Co	Cd
LR1	Соосаждение	1.224/1.261	0.133/0.132	0.533/0.536	0.133/0.132	_
LR1Cd	Соосаждение, стадия соосаждения прекурсора	1.228/1.251	0.134/0.130	0.533/0.540	0.118/0.115	0.016/0.015
LR2	Соосаждение	1.200/1.243	0.133/0.130	0.533/0.539	0.134/0.131	
LR2Cd	Соосаждение, стадия твердофазной реакции прекурсора с источником лития	1.224/1.287	0.133/0.134	0.534/0.534	0.118/0.114	0.015/0.018
LR3	Сольвотермальный метод	1.240/1.209	0.134/0.130	0.533/0.538	0.134/0.132	
LR3Cd	Сольвотермальный метод	1.224/1.207	0.134/0.130	0.533/0.538	0.118/0.116	0.016/0.017

Таблица 1. Соотношение элементов в полученных материалах



Рис. 2. Дифференциальные (а, б, в) и интегральные (г, д, е) кривые распределения агломератов по размеру для синтезированных образцов.

модифицированного образца по сравнению с иснезначительно ходным **увеличены**: a = 4.756(2)/4.75405(14), c = 15.5285(6)/15.5027(6),V = 304.20(2)/303.43(2). Это указывает на равномерное распределение кадмия в прекурсоре R1Cd. Рентгенограммы всех модифицированных образцов содержат дополнительную фазу – оксид кадмия (рис. 6б). Основные пики, наблюдаемые на рентгенограммах всех оксидов (рис. 6), хорошо описываются тригональной структурой (пр. гр. $R\overline{3}m$). Пики низкой интенсивности в области углов 20°-30° соответствуют моноклинной фазе Li₂MnO₃ (пр. гр. C2/m), характеризующейся катионным упорядочением в слоях переходного металла [22, 23]. Параметры решеток основной фазы $R\overline{3}m$, уточненные методом Ритвельда, во всех образцах близки друг к другу и приведены в табл. 2.

Ионный радиус Cd²⁺ составляет 0.95 Å, что значительно превышает ионные радиусы ПМ, входящих в состав материала ($Mn^{4+} - 0.530$ Å, $Co^{3+} - 0.545$ Å, $Ni^{2+} - 0.69$ Å), однако отмечается лишь незначительное изменение параметров решетки и объема ячейки фазы $R\overline{3}m$ по сравнению с параметрами исходных образцов. По-видимому, это свидетельствует о том, что полного замещения ПМ кадмием не происходит, а наблюдаемые изменения могут быть связаны с различными условиями синтеза и способом введения кадмия в материал.

В работе [38] говорится об успешном допировании кадмием и серой обогащенных литием материалов, которое подтверждается увеличением параметров решетки, особенно параметра c — показателя межслоевого расстояния. Но в статье совершенно не рассмотрен тот факт, что при модифицировании кадмием и серой на рентгенограммах регистрируются пики, относящиеся к оксиду кадмия. К тому же метод синтеза модифицируе-



Рис. 3. Микрофотографии СЭМ модифицированных кадмием материалов и соответствующие им карты распределения кадмия для LR1Cd (а, б), LR2Cd (в, г) и LR3Cd (д, е).

мого материала аналогичен примененному нами при получении LR2Cd, в котором оксид кадмия не только располагается на поверхности частиц материала, но и образует отдельные крупные агломераты. Не исключено, что допирование кадмием может происходить при совместном допировании с серой. В нашем случае основная часть кадмия находится на поверхности полученных материалов в виде более или менее равномерного покрытия. Все полученные материалы были электрохимически протестированы. Материалы сравнения LR1, LR2 и LR3 характеризуются совершенно различным поведением (рис. 7а). Лучшие показатели циклирования (более высокие показатели емкости, бо́льшая обратимость) наблюдаются у материала, полученного традиционным методом соосаждения (LR1). Для материала LR2, также полученного методом соосаждения, но с введением части кобальта на твердофазной стадии, на-

Название образца	a, Å	<i>c</i> , Å	V, Å
LR1	2.8468(1)	14.2180(5)	99.788(5)
LR1Cd	2.8479(1)	14.2214(4)	99.888(4)
LR2	2.8483(1)	14.2221(4)	99.923(4)
LR2Cd	2.8469(1)	14.2216(6)	99.819(5)
LR3	2.8505(1)	14.2184(7)	100.049(6)
LR3Cd	2.8509(1)	14.2219(9)	100.102(8)

Таблица 2. Параметры и объемы элементарной ячейки образцов



Рис. 4. Микрофотография СЭМ образца R1Cd (а) и карты распределения элементов Cd (б), Ni (в), Co (г), O (д), Mn (е).

чальные значения емкости достигают значений материала LR1, но практически сразу падают. Стабилизация показателей емкости происходит только после 40-го цикла и составляет 85% от значения емкости материала LR1 на этом же цикле. Сближение кривых циклирования происходит к 100-му циклу, где значение емкости LR2 составляет уже 94% от значения емкости LR1. Материал LR3, синтезированный сольвотермальный методом, оказался материалом с самыми низкими электрохимическими показателями, для него характерно резкое падение значений емкости, остаток емкости к 100-му циклу для него составил только 42% от значения емкости LR1. Лучшим среди модифицированных материалов является LR1Cd, который в начале циклирования показывал чуть меньшее значение емкости по сравнению с LR1 (рис. 7б), но при этом лучше циклировался. Данный материал обладает лучшей стабильностью циклирования среди всех полученных материалов. К 130-му циклу остаточная разрядная емкость для LR1 составила 76%, для LR1Cd – 91%. Значения емкости для материала LR1Cd начинают превышать значения емкости для материала LR1 с 70-го цикла, и в дальнейшем разница между этими значениями увеличивается; значения емкости LR1 начинают сильно снижаться. Материал LR2Cd (внесение кадмия на стадии твердофазной реакции с литием) не показал изменений по сравнению с исходным материалом, показывая те же значения емкости, что и материал сравнения LR2 (рис. 7в). Начальные значения емкости для материала LR3Cd наименьшие среди всех материалов, но начиная с 60-го цикла значения емкости выравниваются со значениями емкости материала LR3 и далее в процессе циклирования немного их превышают.

Скоростные характеристики (рис. 7г–7е) для исходных LR1 и LR2 схожи; образец LR3 гораздо быстрее теряет емкость с увеличением плотности тока разряда. Модификация кадмием в материалах LR1Cd и LR2Cd не улучшила скоростные характеристики материалов (рис. 7г, 7д); значения емкости, начиная со значения тока 240 мА/г, ниже, чем для исходных материалов, причем при увеличении тока заряда разница между значения-



Рис. 5. Микрофотографии СЭМ образцов R1Cd (а, в) и LR1Cd (д, ж) и соответствующие им микрофотографии, снятые в режиме отраженных электронов (б, г, е, з).

ми емкости исходного и модифицированного материала увеличивалась. Для материала LR3Cd скоростные характеристики улучшились по сравнению с характеристиками исходного материала LR3 (рис. 7е). Мы предполагаем, что эти явления связаны с морфологией образцов. Первичные частицы полученных образцов собраны в сферические агломераты для пар LR1–LR1Cd и LR2– LR2Cd и продолговатые для LR3 и LR3Cd. В образце LR3Cd имеются также бесформенные рыхлые агломераты. Форма агломератов и более мелкий размер первичных частиц образцов, полученных сольвотермальным методом, ведут к увеличению

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

площади поверхности образцов. Этот фактор может положительно влиять на скоростные характеристики материала, но отрицательно на его циклируемость, так как такой материал подвергается более быстрому разрушению из-за протекания побочных реакций.

Во всех трех случаях модифицирования кадмий находится на поверхности частиц в виде оксида; лучшего его распределения по частицам удалось добиться в образце LR1Cd. Оксидное покрытие играет положительную роль в процессе длительного циклирования, сдерживая деградацию материала и тем самым улучшая его цикли-



Рис. 6. Рентгенограммы исходных LR1, LR2, LR3 (а) и модифицированных кадмием материалов LR1Cd, LR2Cd, LR3Cd (б).



Рис. 7. Электрохимические испытания синтезированных образцов. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при токе 80 мА/г (0.5С) в диапазоне напряжений 2.5–4.7 В для исходных LR1, LR2, LR3 (a), сравнение значений для исходных и модифицированных образцов (б, в); зависимость емкости от тока разряда для пар исходный—модифицированный материал: LR1, LR1Cd (г), LR2, LR2Cd (д), LR3, LR3Cd (е).

руемость, что характерно для сферических агломератов пар LR1–LR1Cd и LR2–LR2Cd. К сожалению, оно не способствовало улучшению кинетики процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития в этих образцах. На рис. 8 представлены разрядные кривые и первые производные емкости по напряжению от напряжения (кривые dQ/dV) в разных циклах. На разрядных кривых видно, что меньшее падение напряжения в процессе циклирования наблюда-





Рис. 8. Разрядные кривые 2, 57 и 98 циклов для образцов LR1, LR1Cd (a), LR2, LR2Cd (b) и LR3, LR3Cd (д). Зависимости дифференциальной емкости по напряжению от напряжения (dQ/dV) во 2-ом и 98-ом циклах для LR1, LR1Cd (б), LR2, LR2Cd (г), LR3, LR3Cd (e). Удельный ток циклирования 80–100 мА/г.

ется для модифицированных образцов (рис. 8а, 8в, 8д). Это, по всей видимости, свидетельствует о подавлении фазовых превращений (перехода гексагональной структуры в шпинель) в модифицированных материалах. Редокс-потенциал образующейся шпинели ниже, чем исходной структуры, чем и объясняется падение напряжения. Форма и смещение пиков на дифференциальных кривых емкости от напряжения (рис. 8б, 8г, 8е) подтверждают это предположение.

5.0

4.5

4.0 3.5

3.0

2.5

2.0

0

Β

Напряжение,

(a)

57 цикл

100

98 цикл

150

LR1

2 цикл

50

LR1Cd

Таким образом, в образце LR1Cd, в котором наблюдается наиболее равномерное покрытие оксидом кадмия поверхности оксида, наблюда-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

ются и лучшие электрохимические свойства. Защитное покрытие уменьшает деградацию материала, приводя к улучшению циклирования по сравнению с исходным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние метода получения и введения кадмия в обогащенные литием (LR) катодные материалы состава Li_{1.2}Ni_{0.133}Mn_{0.534}Co_{0.133}O₂. Использованы метод соосаждения с введением кадмия на разных стадиях синтеза (осаждения прекурсора и твердофазной реакции) и сольвотермальный метод. Показано, что кадмий не входит в кристаллическую решетку оксидов, а образуется в виде CdO на поверхности материалов. Образец с наиболее равномерным покрытием, полученный при введении кадмия на стадии формирования прекурсора, показал улучшение его электрохимических характеристик по сравнению с образцом сравнения и высокую обратимость циклирования, которая составила 91% на 130-ом цикле.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (20-13-00423).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X22070157

1. Синтез LR-материалов методом совместного осаждения.

Таблетка S1. Молярные соотношения металлов в исходных материалах.

2. Синтез LR-материалов сольвотермическим методом.

3. Характеристика материала.

Рис. S1. СЭМ микрофотографии образцов ЛР2, LR2Cd, ЛР3, LR3Cd.

Рис. S2. Теоретические и экспериментальные рентгенограммы порошковой дифракции предшественников эталонного образца R1, модифицированного образца R1CD; Сравнение рентгенограммы образцов R1 и R1CD.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S. et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 30. P. 3112. https://doi.org/10.1039/b702425h
- Freire M., Kosova N.V., Jordy C. et al. // Nat. Mater. 2016. V. 15. № 2. P. 173. https://doi.org/10.1038/nmat4479
- He W., Guo W., Wu H. et al. // Adv. Mater. 2021. P. 2005937. https://doi.org/10.1002/adma.202005937
- Long B.R., Croy J.R., Park J.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 14. P. A2160. https://doi.org/10.1149/2.0681414jes

- 5. *Jarvis K.A., Deng Z., Allard L.F. et al.* // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 16. P. 3614. https://doi.org/10.1021/cm200831c
- Sharifi-Asl S., Lu J., Amine K. et al. // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. № 22. P. 1900551. https://doi.org/10.1002/aenm.201900551
- Li T., Yuan X.-Z., Zhang L. et al. // Electrochem. Energy Rev. 2020. V. 3. № 1. P. 43. https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3
- Ji X., Xia Q., Xu Y. et al. // J. Power Sources. 2021. V. 487. P. 229362. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229362
- 9. Somo T.R., Mabokela T.E., Teffu D.M. et al. // Coatings. 2021. V. 11. № 7. P. 744. https://doi.org/10.3390/coatings11070744
- 10. *Hebert A., McCalla E.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. № 11. P. 3474. https://doi.org/10.1039/D1MA00081K
- 11. Pechen L.S., Makhonina E.V., Medvedeva A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 777. https://doi.org/10.1134/S0036023621050144
- 12. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 680. https://doi.org/10.1134/S0036023619050140
- Nipan G.D., Smirnova M.N., Kornilov D.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 573. https://doi.org/10.1134/S0036023620040130
- Li X., Zheng J., Engelhard M.H. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 3. P. 2469. https://doi.org/10.1021/acsami.7b15117
- Kobayashi G., Irii Y., Matsumoto F. et al. // J. Power Sources. 2016. V. 303. P. 250. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.014
- Maiti S., Sclar H., Sharma R. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 8. P. 2008083. https://doi.org/10.1002/adfm.202008083
- Kong J.-Z., Zhai H.-F., Qian X. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 694. P. 848. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.045
- Wang Z., Liu E., Guo L. et al. // Surf. Coatings Technol. 2013. V. 235. P. 570. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.026
- Kong J.-Z., Wang S.-S., Tai G.-A. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 657. P. 593. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.187
- 20. *Wu F., Zhang X., Zhao T. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 6. P. 3773. https://doi.org/10.1021/am508579r
- 21. *Lee S.H., Koo B.K., Kim J.-C. et al.* // J. Power Sources. 2008. V. 184. № 1. P. 276. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.091
- Zheng J., Gu M., Xiao J. et al. // Chem. Mater. 2014.
 V. 26. № 22. P. 6320. https://doi.org/10.1021/cm502071h
- Li M., Wang H., Zhao L. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 272. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.01.022
- 24. Liu X., Huang T., Yu A. // Electrochim. Acta. 2015. V. 163. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.155

- 25. Hu E., Bak S.-M., Liu Y. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 3. P. 1501662. https://doi.org/10.1002/aenm.201501662
- 26. *Yan W., Xie Y., Jiang J. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 4. P. 4625. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03634
- Nayak P.K., Grinblat J., Levi M. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 8. P. 1502398. https://doi.org/10.1002/aenm.201502398
- Yue B., Wang X., Wang J. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 8. P. 4112. https://doi.org/10.1039/C7RA12705G
- 29. *Kam K.C., Mehta A., Heron J.T. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 8. P. A1383. https://doi.org/10.1149/2.060208jes
- 30. Lu Y, Pang M., Shi S. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 2981. https://doi.org/10.1038/s41598-018-21345-6
- Sathiya M., Abakumov A.M., Foix D. et al. // Nat. Mater. 2015. V. 14. № 2. P. 230. https://doi.org/10.1038/nmat4137
- Tamilarasan S., Mukherjee D., Sampath S. et al. // Solid State Ionics. 2016. V. 297. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.003

- 33. Valanarasu S., Chandramohan R., Thirumalai J. et al. // J. Sci. Res. 2010. V. 2. № 3. P. 443. https://doi.org/10.3329/jsr.v2i3.3877
- 34. Chen Y., Li Y., Tang S. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 395. P. 403. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.088
- 35. *Yang X.-L., Peng G., Zhang L.-L. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 12. P. A2096. https://doi.org/10.1149/2.014301jes
- 36. Zhang L.-L., Duan S., Yang X.-L. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. № 1. P. 5064. https://doi.org/10.1038/srep05064
- Li Y., Wang S., Chen Y. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. P. 122029. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122029
- Chen G., An J., Meng Y. et al. // Nano Energy. 2019. V. 57. P. 157. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.049
- Makhonina E.V., Maslennikova L.S., Volkov V.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 474. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159
- 40. Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. V. 63. № 12. Р. 1522.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6.018.42-16+542.06

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $Cs_2O-M_2O_3(MO)-TiO_2$ (M = Al, Fe, Cu, Ni, Mg)

© 2022 г. О. Ю. Синельщикова^{*a*, *}, Н. В. Беспрозванных^{*a*}, Д. А. Рогова^{*a*}, С. К. Кучаева^{*a*}, О. Л. Галанкина^{*a*, *b*}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^bИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: sinelshikova@mail.ru Поступила в редакцию 28.10.2021 г. После доработки 06.12.2021 г. Принята к публикации 13.12.2021 г.

Известно, что керамика на основе голландитов в основном производится традиционным твердофазным методом. Однако использование различных золь-гель методов в некоторых случаях позволяет изменить температурно-временные параметры ее синтеза, морфологические характеристики, пористость, а также электрофизические свойства. В настоящей работе керамические материалы на основе ряда цезий-титанатных голландитовых фаз синтезированы сжиганием цитратно-нитратных композиций. Структура полученных материалов изучена с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. При изучении электрофизических свойств обнаружено, что в потоке водорода электропроводность голландитов с алюминием и никелем значительно (на 2.5–3 порядка) увеличивается во всем исследованном диапазоне температур. Таким образом, керамику на основе этих голландитов можно рассматривать как перспективную для создания сенсоров водорода и топливных элементов.

Ключевые слова: цитратно-нитратный метод, голландиты, чувствительность к водороду **DOI:** 10.31857/S0044457X22060228

ВВЕДЕНИЕ

Как показали проведенные ранее исследования, в богатой титаном области систем Cs₂O- $(MO)M_2O_3$ -TiO₂ (M = Al, Fe, Cu, Ni, Mg) возможно образование тройных соединений, кристаллизующихся в структурных типах голландита и лепидокрокита, а также двойных слоистых титанатов с общей формулой $Cs_2Ti_nO_{2n+1}$ (n=2, 5, 6) [1–9]. Благодаря широкому спектру свойств наиболее интересными объектами для исследования в указанных системах являются соединения со структурой голландита. Эти сложные оксиды имеют общую формулу $M_x^k A_{(4n-kh)/z}^z O_{2n}$, где M^k – вакансия, одно- и двухвалентные элементы; A^{z} – различные комбинации поливалентных элементов с суммарной степенью окисления 3.75-4. Родоначальник ряда — голландит — имеет химический состав $BaMn^{II}Mn_7^{IV}O_{16}$, поэтому большинство авторов записывают химические формулы соединений, кристаллизующихся в данном структурном типе, таким образом, чтобы n = 8 [2].

Сложные титансодержащие оксиды типа голландита могут быть использованы как ионные проводники, катализаторы, матрицы для захоронения радиоактивных отходов [3, 5, 10–15]. Поэтому их исследование носит как научный, так и практический интерес.

Основным методом получения сложных оксидов типа голландита в цезий-титанатных системах является классический метод твердофазных реакций между терморазлагаемыми карбонатами или нитратами и оксидами металлов [1-3, 5, 13, 15, 16]. Он осуществляется методом холодного прессования и спекания [1-3, 5, 13], горячего прессования [17], а также плавлением механически измельченной смеси на воздухе или в вакууме [14]. Однако перечисленные методы требуют высоких температур (~1300°С, во время плавления – 1450-1550°С) и длительной изотермической выдержки (15-92 ч), что может приводить к потере цезия благодаря его высокой летучести. Помимо этого, метод горячего прессования (направленного или изостатического) требует сложного технологического сопровождения. Указанных недостатков частично удается избежать при использовании метода соосаждения исходных смесей, в том числе с дошихтовкой соединениями цезия. Проведенное в [18, 19] изучение процессов формирования голландитов $Ba_{2 - x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$ и $Ba_{0.7}Cs_{0.6}Al_2Ti_6O_{16}$ при использовании такого подхода подтвердило формирование голландитовых фаз непосредственно из исходных компонентов без образования промежуточных соединений при более низких температурах, чем при использовании механического измельчения и смешения компонентов.

Помимо снижения температурно-временных параметров получения плотной керамики для голландитовых фаз актуален подбор методик формирования пористых газопроницаемых материалов для использования в качестве электродов топливных элементов, катализаторов и газовых сенсоров [20]. В связи с этим вызывает интерес исследование процесса синтеза данных сложных оксидов с использованием подходов, альтернативных классическому твердофазному спеканию.

Одним из активно исследуемых в настоящее время методов получения материалов на основе простых и сложных оксидов является синтез в реакциях горения органо-солевых композиций. Его главные преимущества: снижение температурновременных режимов, простое аппаратурное исполнение и использование недорогих доступных реактивов [21-28]. При правильном подборе параметров окислительно-восстановительный процесс сопровождается значительным локальным нагревом, который позволяет получать порошки на основе высокотемпературных соединений [26–33], а кратковременность данного процесса часто способствует ограничению роста кристаллов продуктов реакции, что существенно влияет на их физико-химические свойства [34-40].

В настоящей работе представлены результаты исследования фаз со структурой голландита, кристаллизующихся в системах $Cs_2O-(MO)M_2O_3-TiO_2$ (M = Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Mg), с применением цитратно-нитратного метода, а также изучения их электрофизических свойств в атмосфере воздуха и аргон-водородной смеси (5% H₂).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза голландитовых фаз использовали особо чистые $TiCl_4$, HNO_3 , $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, MgO, а также Cs_2CO_3 , $Fe(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$, $Ni_3(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$, CuO марки "ч. д. а.".

Предварительно получали раствор цитрата никеля реакцией основного карбоната никеля с лимонной кислотой. Из остальных солей и оксидов металлов готовили водные растворы нитратов. Для этого проводили реакцию Cs₂CO₃, MgO и СиО с разбавленной HNO₃, а состав, содержащий TiO(NO₃)₂, синтезировали аналогично методике, изложенной в [38]. Указанные растворы смешивали, соблюдая желаемую стехиометрию. Необходимое количество лимонной кислоты, рассчитанное исходя из количества нитратов, входящих в состав композиции, составляло $Cs_2(M,Ti)_8O_{16}: 4.3-5.0 C_6H_8O_7$. Таким образом, условное соотношение восстановителя и окислителя (ϕ) было равно ~0.8–0.9, т.е. все рассмотренные составы соответствовали режиму объемного горения [31, 38].

После смешения всех компонентов сильно разбавленным водным раствором аммиака доводили pH раствора до 6.5, что приводило к образованию золя, который в процессе выпаривания при 80°С превращался в ксерогель.

Термическую обработку проводили в фарфоровых тиглях. Исходные смеси сжигали при 650°С с последующей выдержкой при этой температуре в течение 2 ч, после чего прессовали в таблетки и подвергали дополнительному обжигу при температуре 1050°С от 6 до 27 ч. Набор времени выдержки при данной температуре осуществляли постепенно, интервалами от 4 до 6 ч, длительность для каждого состава была подобрана экспериментально.

На всех стадиях термообработки проводили рентгенофазовый анализ (**РФА**) (дифрактометр ДРОН-3М, Си K_{α} -излучение). На основании рентгенограмм образцов после конечного обжига, снятых с использованием внутреннего стандарта – Ge, с помощью программ Unicell и PDWin были рассчитаны параметры элементарной ячей-ки полученных голландитовых фаз.

Для уточнения конечного химического состава и подтверждения однофазности синтезированных керамических материалов проводили анализ шлифованных образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL, Япония). Изображения были получены в режиме отраженных (композиционный контраст ВЕС) электронов. Элементный состав определяли на электронно-зондовом микроанализаторе (EPMA) Jeol JXA-8230, оснащенном тремя спектрометрами с дисперсией по длине волны. Рабочие условия: 20 кВ, ток зонда 20 нА, сфокусированный пучок. Для всех элементов были измерены линии $K_{\alpha 1}$. В расчетах применяли программу коррекции ZAF. Анализ химического состава проводили без использования стандартов.

Для изучения электрофизических характеристик синтезированных образцов использовали цилиндрические таблетки высотой 2—3 мм и диаметром 9.5—10 мм. Перед измерением электропроводности на торцевые грани образцов наносили Рt-содержащую проводниковую пасту

Условное обозначение	Номинальный состав по шихте	Выдержка при 1050°С, ч	Состав по МРСА
ССТО	Cs ₂ CuTi ₇ O ₁₆	6	Сs _{1.72} Сu _{0.72} Ti _{7.21} O ₁₆ + примесь CuO
СМТО	Cs ₂ MgTi ₇ O ₁₆	6	$Cs_{1.78}Mg_{0.61}Ti_{7.25}O_{16}$
CNTO	$Cs_2Ni_{0.8}Ti_{7.1}O_{16}$	8	$Cs_{1.72}Ni_{0.78}Ti_{7.17}O_{16}$ + примесь TiO_2
CFTO	$Cs_2Fe_{1.75}Ti_{6.8175}O_{16}$	27	$Cs_{1.75}Fe_{1.47}Ti_{6.53}O_{16}$ + примесь Fe_2TiO_5
CATO	$Cs_2Al_2Ti_6O_{16}$	15	$Cs_{1.65}Al_{1.17}Ti_{6.71}O_{16}$ + примесь TiO_2

Таблица 1. Состав синтезированных образцов

(ООО "Элма-пасты"). После ее вжигания (850°С. 1 ч) опрелеляли электропроволность кажлого образца на воздухе и в аргон-водородной смеси (5 об. % Н₂) на переменном токе частотой 1 кГц; напряжение, подаваемое на контакты измерительной ячейки. составляло 0.12 В (LCR-метр Fluke 6063). Для образцов, проявивших наибольшую разницу проводимости на воздухе и в присутствии водорода, дополнительно с помощью импедансметра Z-2000 (Elins) проводили опыты по исследованию динамических откликов в реальном времени при шиклах ввола/вывола аргонводородной смеси при температурах 700 и 800°C. а также при 550°С для СМТО (температуры были выбраны исходя из данных температурной зависимости и границ измерения используемого прибора: $Z \le 100$ кОм). Измерительную ячейку с образцом термостатировали на воздухе при выбранной температуре в течение 20 мин, после чего в автоматическом режиме каждые 30 с фиксировали годограф импеданса в диапазоне частот от 3 Гц до 2 МГц, амплитуда переменного сигнала составляла 0.127 В, при этом в печь поочередно подавали воздух и смесь 95% Ar/5% H₂. Графики, отражающие реакцию на смену атмосферы, нормировали на размер образца и строили в зависимости от времени исходя из аппроксимации полученных кривых до пересечения с осью действительных значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого полученного состава в табл. 1 указана исходная стехиометрия и время выдержки при 1050°С, после которого фазовый состав образцов оставался неизменным. Там же приведены условные обозначения образцов, используемые далее в статье.

По данным РФА, основной фазой во всех синтезированных керамических материалах являются соединения со структурой типа голландита (рис. 1).

Электронные микрофотографии, полученные на шлифах синтезированных образцов, с использованием MPCA отдельных точек и участков (рис. 2), также указывают на преобладание в образцах голландитовых фаз. Однофазным, по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), является СМТО. Составы, содержащие никель и алюминий, имеют небольшую примесь оксида титана (отдельные зерна, меньше порога обнаружения согласно РФА). В образце ССТО остаются небольшие непрореагировавшие включения CuO, присутствуют также более светло-серые, чем основная фаза, области, это связано с перераспределением концентрации цезия на две голландитовые фазы, различающиеся по составу на ~5 мас. % (в таблице указан усредненный химический состав).

Согласно данным СЭМ, в железосодержащей керамике (CFTO) присутствует титанат железа – Fe_2TiO_5 . Во всех случаях содержание цезия меньше номинального по шихте (табл. 1), что может быть связано как с преимущественным формированием упорядоченных голландитов, сопровождающимся его испарением при обжиге, так и с завышением количества титана при синтезе (за счет относительно высокой ошибки определения его концентрации в растворе).



Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов: ССТО (1), СМТО (2), СМТО (3), СГТО (4), САТО (5).



Рис. 2. Микрофотографии синтезированных образцов: ССТО (а), СМТО (б), СМТО (в), СГТО (г), САТО (д). На рисунке отмечены примесные фазы.

Анализ микрофотографий показал, что все полученные образцы могут быть отнесены к керамическим материалам с высокой пористостью. Наиболее плотно-спеченным является образец ССТО, его пористость составляет ~18%. У СМТО и САТО этот показатель равен ~25%, а у СМТО и СFTO он составляет ~28%.

Рассчитанные для полученных голландитов параметры элементарной ячейки (табл. 2) находятся в хорошем соответствии с изменением среднего эффективного радиуса ионов, занимающих октаэдрические позиции в кристаллической решетке. Фактор толерантности (t_i) , позволяющий на основании геометрических соотношений между атомами в кристаллической ячейке оценить стабильность соединений типа голландита, рассчитан с учетом химического состава, который был определен по данным микрозондового анализа и степени заполнения туннельных позиций атомами цезия. Значения t_i находятся в диапазоне от 1.03 до 1.07, что соотносится с границами соединений данного типа, относительно легко синтезируемых без применения высокого давления и восстановительной атмосферы [42].

Температурные зависимости электропроводности представлены на рис. 3. Наибольшая про-

Образец	Параметры элементарной ячейки голландитовой фазы, тетрагональная сингония, пр. гр. <i>I</i> 4/ <i>m</i>			<i>R_i</i> (M) [40]	<i>R_i</i> (M,Ti)*	t_i^* [41]
	a = b, Å	c, Å	V, Å ³	КЧ = 6		L J
ССТО	10.2815(10)	2.9622(7)	313.12(7)	0.73	0.612	1.05
СМТО	10.2628(13)	2.9687(9)	312.68(10)	0.72	0.614	1.07
CNTO	10.2690(11)	2.9634(8)	312.50(8)	0.69	0.609	1.05
CFTO	10.2631(6)	2.9699(4)	312.82(5)	0.78	0.633	1.05
CATO	10.1757(12)	2.9364(8)	304.05(8)	0.53	0.589	1.03

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и фактор толерантности голландитовых фаз

* Средний эффективный радиус ионов, занимающих октаэдрические позиции каркаса, и фактор толерантности рассчитаны исходя из содержания компонентов по данным MPCA.

водимость на воздухе наблюдается для образца ССТО, тогда как для остальных составов эти значения на 2–3 порядка меньше. Такое повышение электропроводности при включении меди в состав голландита отмечается исследователями и в ряду твердых растворов $K_{1.6}(Mg_{1-y}Cu_y)_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$ [43]. Как показали авторы проведенных с помощью модифицированного метода поляризации Вагнера исследований, оно обусловлено не только уменьшением пористости керамики и увеличением размера зерен, но и ростом электронной составляющей проводимости. В ССТО, вероятно, причины те же.

Полученные данные для других образцов достаточно хорошо согласуются с результатами исследований электрофизических свойств керамики на основе цезиевых голландитовых фаз (рис. За, график 4, 5). Более высокая энергия активации электропроводности у большинства полученных составов (табл. 3) по сравнению с цезий-галлиевыми (0.78 эВ) [44] и цезий-магниевыми твердыми растворами [13], синтезированными традиционным керамическим методом, связана, вероятно, с различиями в составе, а также со значительным влиянием высокой пористости и сопротивления границ зерен.

Электропроводность в присутствии водорода для всех представленных составов возрастает, поэтому все синтезированные образцы, согласно результатам проведенного исследования, можно



Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности синтезированных образцов: (a) 1 - CCTO; 2 - CMTO; 3 - CFTO, для сравнения двойными линиями приведена электропроводность голландитов: $4 - \text{Cs}_{1.33}\text{Ga}_{2.66}\text{Ti}_{5.34}\text{O}_{16}$ [43], $5 - \text{Cs}_{1.36}\text{Mg}_{0.76}\text{Ti}_{7.28}\text{O}_{16}$ [13]; (6) 1 - CATO; 2 - CNTO. Графики, соответствующие измерению на воздухе, – сплошные, в присутствии H₂ – пунктирные.
Образец		ССТО	СМТО	CNTO	CFTO	САТО
E_a , \Im B, $t \ge 550^{\circ}$ C	на воздухе	0.70	0.86	1.40	1.24	0.93
	в присутствии H ₂	1.10	0.60	0.83	1.10	1.17

Таблица 3. Энергия активации электропроводности синтезированных образцов

отнести к хеморезистивным материалам, различная чувствительность которых в значительной степени зависит от площади удельной поверхности, концентрации поверхностных активных центров на ней для поглощения газа и способности к переносу электронов [45]. Наиболее интересными среди рассмотренных материалов являются голландитовые керамические материалы, содержащие никель и алюминий (рис. 3б). Значения электропроводности для СМТО и САТО в исследуемых атмосферах различаются примерно на 2.5-3 порядка. Для этих двух образцов дополнительно были выполнены динамические опыты по изучению стабильности и скорости отклика в режиме смены атмосферы (рис. 4) при различной температуре. Их чувствительность (соотношение сопротивления в различных атмосферах) составила ~650-700 при рассмотренных температурах. При этом оба образца характеризуются малым временем отклика (1.5-2 мин) на водород и достаточно быстро (за 4.5-5 мин) окисляются до первоначального состояния с подачей к ячейке воздуха при температурах выше 550°С. Никелевый голландит, в отличие от содержащего алюминий, при температурах 600 и 700°С проявляет существенное изменение электропроводности в условиях восстановительной атмосферы, которое отражается на росте проводимости в зависимости от времени воздействия (рис. 4а).

Также при 700°С для этого состава заметен гистерезис значений проводимости на воздухе между первоначально синтезированным образцом и образцом, подвергшимся восстановлению в течение 15 мин, поэтому данный состав имеет меньшую температуру стабильности, чем САТО, для которого гистерезис при данной температуре не наблюдается. Гистерезис характерен в циклах нагрева и охлаждения в присутствии водорода только при температуре выше 600°С, при более низких значениях для всех рассмотренных составов он не обнаружен.

Несмотря на то, что для ряда калиевых голландитов преимущественно ионный характер проводимости был доказан проведением дополнительных исследований, например с помощью метода Гитторфа [13], для соединений, содержащих цезий, такие работы не проводились. В общем случае для титанатов щелочных металлов характерно наличие не только ионного переноса заряда с участием щелочных катионов, но и некоторая доля электронной составляющей, обусловленной изоморфным замещением и дефектами упаковки на границах зерен материала [13, 43, 45]. На основании этого можно предположить наличие ионноэлектронного типа переноса заряда в полученных фазах, однако достоверное определение различного типа электропроводности требует дополнительных исследований и запланировано нами в дальнейшем.



Рис. 4. Результаты изучения электропроводности образцов СNTO (а) и САТО (б) при цикличной смене атмосферы воздух—95% Ar/5% H_2 —воздух. Температура: 550 (1), 700 (2) и 800°С (3).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы впервые цитратно-нитратным методом были синтезированы керамические образцы на основе голландитовых фаз следующих составов: $Cs_{1,72}Cu_{0,72}Ti_{7,21}O_{16}$ (CCTO), $Cs_{1,78}Mg_{0,61}Ti_{7,25}O_{16}$ (CMTO), Cs_{1,72}Ni_{0,78}Ti_{7,17}O₁₆ (CNTO), Cs_{1,75}Fe_{1,47}Ti_{6,53}O₁₆ (CFTO), Cs₁₆₅Al₁₁₇Ti₆₇₁O₁₆ (САТО). По результатам СЭМ и РФА, однофазные либо близкие к однофазным (содержащие небольшие включения зерен оксида титана или меди) образцы получены во всех случаях, кроме состава, содержашего железо. Полученная керамика является высокопористой. Для синтезированных образцов изучена электропроводность в среде воздуха и аргон-водородной смеси в интервале температур 200-800°С. Образец ССТО имеет лучшую проводимость на воздухе, а CNTO и САТО проявляют высокую чувствительность к присутствию водорода. Проводимость на воздухе и в смеси 95% Ar/5% H₂ отличается для них примерно на 2.5-3 порядка, что делает их интересными объектами для дальнейшего изучения в качестве сенсорных материалов и электролов волородных топливных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Knyazev A.V., Mączka M., Ladenkov I.V. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.043
- Князев А.В., Черноруков Н.Г., Ладенков И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 11. С. 1785. [Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Ladenkov I.V. et al. Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. Р. 1702.] https://doi.org/10.1134/S0036023611110131
- Furusawa S., Suemoto T., Ishigame M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 17. P. 12600. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.12600
- Grey I.E., Madsen I.C., Watts J.A. et al. // J. Solid State Chem. 1985. V. 58. № 3. P. 350. https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90217-8
- Zhao M., Russell P., Amoroso J. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 6401. https://doi.org/10.1007/s10853-020-04447-3
- Pilarski M., Marschall R., Gross S. et al. // Appl. Catal. B. 2018. V. 227. P. 349. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.039

- Gatehouse B.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1989. V. 45. P. 1674. https://doi.org/10.1107/S010827018900418X
- Ohashi M. // Solid State Ionics. 2004. V. 172. № 1–4. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.035
- 9. *Kudo A., Kondo T.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 777. https://doi.org/10.1039/A606297K
- Горшков Н.В., Михайлова Д.А., Викулова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1009. [Gorshkov N.V., Mikhailova D.A., Vikulova M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. Р. 1121.] https://doi.org/10.1134/S0036023621080076
- 11. Gorshkov N., Vikulova M., Gorbunov M. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5721. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.158
- Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Морозов Н.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 8. С. 1098. [Besprozvannykh N.V, Sinel'shchikova O.Yu., Morozov N.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 8. Р. 1132.] https://doi.org/10.1134/S1070427220080042
- 13. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Сазеев И.Ю. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 7. С. 963.
- Tumurugoti P., Clark B.M., Edwards D.J. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 246. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.007
- Leinekugel-le-Cocq A.Y., Deniard P., Jobic S. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 10. P. 3196. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.05.047
- Grote R., Zhao M., Shuller-Nickles L. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 1112. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2904-1
- 17. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G. et al.* // Geochem. J. 1979. V. 13. № 4. P. 141.
- Shabalin B., Titov Y., Zlobenko B. et al. // Mineralogical J. (Ukraine). 2013. V. 35. № 4. P. 12.
- Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю. и др. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 842. [Grigor'eva L.F., Petrov S.A., Sinel'shchikova O.Yu. et al. // Glass Phys. Chem. 2007. V. 33. № 6. Р. 613.] https://doi.org/10.1134/S1087659607060132
- 20. *Cao C., Singh K., Hay Kan W. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 8. P. 4782. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03152
- Mastoroudes B.C., Markgraaff J., Wagener J.B. et al. // Chem. Phys. 2020. V. 537. P. 110816. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110816
- Muthuraman M., Arul Dhas N., Patil K.C. // Bull. Mater. Sci. 1994. V. 17. № 6. P. 977. https://doi.org/10.1007/BF02757574
- Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 2. С. 169. [Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Y., Kuchaeva S.K. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 2. P. 192.] https://doi.org/10.1134/S1070427215020020
- Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. и др. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 561. [Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47.

№ 5.

481.

https://doi.org/10.1134/S1087659621050114]

 Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. Р. 2256.] https://doi.org/10.1134/S1070363216100030

P.

- 26. Комлев А.А., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1346. [Komlev А.А., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2014. Т. 50. № 12. Р. 1247.] https://doi.org/10.1134/S0020168514120103
- Попков В.И., Альмяшева О.В., Шмидт М.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1308. [*Popkov V.I., Izotova S.G., Almjasheva O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. Р. 1193.] https://doi.org/10.1134/S0036023615100162
- Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N. et al. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 6. P. 866. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874
- Gilabert J., Palacios M.D., Sanz V., Mestre S. // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2017. V. 56. № 5. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.003
- 30. *Deshpande K., Mukasyan A., Varma A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. № 7. P. 1149. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03439.x
- Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P. et al. // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 117. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00096-X
- Ostroushko A.A., Russkikh O.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8. № 4. P. 476. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502
- 33. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. // I Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 93. https://doi.org/10.3103/S1061386217020078
- 34. Phuruangrat A., Kuntalue B., Thongtem S., Thongtem T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 332. https://doi.org/10.1134/S0036023621030128

- Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1287. https://doi.org/10.1134/S0036023620090065
- 36. Khaliullin Sh.M., Koshkina A.A. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 11942. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.035
- Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 416. [Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. Р. 329.] https://doi.org/10.1134/S1087659620040057
- Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Масленникова Т.П. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1019. [Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V., Maslennikova T.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. Р. 1127.] https://doi.org/10.1134/S0036023620080124
- 39. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 12. Р. 2503. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. Р. 2535.] https://doi.org/10.1134/S1063783419120278
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 17. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6
- 41. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. A32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- 42. Kesson E.S., White T.Y. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 122. https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90160-X
- 43. Yoon K.H., Han S., Kang D.H., Kim T.H. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 417. https://doi.org/10.1023/A:1004380015500
- 44. Xu Y., Wen Y., Grote R. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 27412. https://doi.org/10.1038/srep27412
- 45. *Galstyan V.* // Sensors. 2017. V. 17. № 12. P. 2947. https://doi.org/10.3390/s17122947
- 46. Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A. et al. // J. Electroceram. 2018. V. 40. P. 306. https://doi.org/10.1007/s10832-018-0131-4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.226+54.17

О ПОЛИМОРФИЗМЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2022 г. В. Ю. Пройдакова^{*a*}, В. В. Воронов^{*a*}, А. А. Пыненков^{*b*}, С. В. Кузнецов^{*a*}, М. П. Зыкова^{*c*}, К. Н. Нищев^{*b*}, П. П. Федоров^{*a*}, *

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^bМордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Большевистская ул., 68/1, Саранск, 430005 Россия

^сРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Миусская пл., 9, стр. 33, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru Поступила в редакцию 18.11.2021 г. После доработки 20.12.2021 г. Принята к публикации 27.12.2021 г.

Термоаналитическим и рентгенофазовым методами анализа исследована кристаллическая структура безводного сульфата натрия, очищенного двукратной перекристаллизацией из водного раствора, в интервале температур от 25 до 300°С. При нагревании со скоростью 5 град/мин Na₂SO₄ претерпевает фазовый переход первого рода (начало при 240°С) от ромбической структуры, описываемой пр. гр. *Fddd* (фаза V), к гексагональной структуре (пр. гр. *P*6₃/*mmc*, фаза I). Однако при 225°С на рентгенограмме появляются линии ромбической фазы III (пр. гр. *Cmcm*), которая сосуществует с фазами V и I при 240°С.

Ключевые слова: тенардит, фазовые переходы **DOI:** 10.31857/S0044457X22070200

введение

Интерес к сульфату натрия (Na_2SO_4 , минерал тенардит) не ослабевает на протяжении столетий [1, 2]. Это связано как с физическими и химическими свойствами самого соединения, так и с большим разнообразием структурных фазовых переходов. Начиная с первой половины XX в. было опубликовано много работ по исследованию полиморфизма и физических свойств сульфата натрия, но противоречивые данные и отсутствие контроля примесей в исходных препаратах не позволяют прекратить исследования этого соединения.

Полиморфные превращения сульфата натрия привлекают внимание исследователей при разработке термоаккумулирующих материалов [3]. В настоящее время все больший интерес вызывает переход мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) в тенардит (Na_2SO_4) и обратно при изменении давления, влажности и температуры. Эти минералы встречаются, помимо морских отложений, в порах горных пород и строительных материалов (кирпич, бетон). При изменении температуры окружающей среды и относительной влажности в порах происходят процессы кристаллизации—растворения или гидратации—дегидратации, что приводит к повреждению как древних памятников, так и современных зданий [4–6].

Сульфат натрия имеет одну из самых сложных последовательностей полиморфизма, изучаемых множеством методов. Безводный сульфат натрия существует предположительно в пяти различных формах, обычно их называют фазами I–V [2, 7].

Природный минерал тенардит (Na₂SO₄) – фаза V – при комнатной температуре и относительно низкой влажности воздуха является стабильным соединением и имеет ромбическую сингонию с пр. гр. Fddd [8]. При нагревании выше 240°С безводный Na₂SO₄ переходит в высокотемпературную фазу I, которая имеет гексагональную сингонию с пр. гр. Р6,/ттс и остается стабильной до температуры плавления 859°С. Эта фаза известна в виде природного минерала метатенардита, содержащего значительное количество изо- и гетеровалентных примесей [9]. Подробное исследование кристаллической структуры высокотемпературной фазы I (Na₂SO₄), стабилизированной 1.2% сульфата иттрия, выполнено в работе [10] при комнатной температуре. Авторы [11] уточнили структурные детали нелегированной фазы при 423°С. Сульфат натрия при охлаждении ниже 235°С из фазы I сначала преобразуется в фазу II, которая имеет ромбическую сингонию (пр. гр. Pbnm) [12], затем при дальнейшем охлаждении ниже 220°С фаза II переходит в фазу III, которая имеет ромбическую сингонию с пр. гр. Стст [12,

Обозначение	Сингония	Пр. гр. симметрии	Ζ
I, Na ₂ SO ₄ (α -Na ₂ SO ₄ , метатенардит)	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	2
II, Na ₂ SO ₄	Ромбическая	Pbnm	4
III, Na ₂ SO ₄	Ромбическая	Cmcm	4
IV, Na_2SO_4	?	?	
V, Na ₂ SO ₄ (тенардит)	Ромбическая	Fddd	8

Таблица 1. Полиморфные модификации сульфата натрия

13]. Сравнение кристаллических структур фаз I, II и III показало [14], что структура фазы II определяется вращением тетраэдров $(SO_4)^{2-}$ и небольшим расширением решетки в фазе III. Указана взаимосвязь между супергруппами и подгруппами симметрии, причем атомы Na и S имеют одинаковое положение в трех фазах, основные различия заключаются в ориентации сульфатных групп $(SO_4)^{2-}$ [14].

Фаза III считается метастабильной. В [15] исследован переход из фазы III в фазу V с помощью комбинационного рассеяния света. Показано, что образец Na₂SO₄ (III), хранящийся в эксикаторе без доступа воздуха, при комнатной температуре может существовать неопределенно долго. Однако если его вынуть и держать на воздухе при комнатной температуре и низкой влажности, фаза III будет постепенно переходить в фазу V. Эксперименты [16] по переходу от водной капли к кристаллу показали, что сначала идет зарождение метастабильной фазы III, а не фазы V. Кристаллизация в каплях происходит при большом пересыщении, и по правилу ступеней Оствальда метастабильные фазы, как правило, формируются быстрее, чем стабильные. При небольшом количестве воды фаза III все-таки переходит в фазу V. При относительной влажности воздуха ~83% происходит также полная конверсия фазы III в фазу V [5].

В литературе не утихают споры о существовании промежуточной фазы IV, которая при нагревании может находиться между фазами V и I. Авторы [17] проводили термостатирование сульфата натрия при 190-210°С в течение 20 сут, затем закаляли и утверждали, что фаза IV образуется, подтверждая свою теорию термодинамическими расчетами. В работах [18-20] авторы тоже выдерживали образец Na₂SO₄ при 200°С от 20 до 80 сут, закаляли в жидком азоте, возвращали к комнатной температуре и методами комбинационного рассеяния света и дифференциальной сканирующей калориметрии не обнаружили фазы IV. В недавней работе [7] выполнена дифференциальная сканирующая калориметрия сульфата натрия и утверждается, что обнаружена метастабильная фаза IV, но достоверные рентгенографические данные не приведены.

Информация о полиморфных модификациях Na_2SO_4 приведена в табл. 1. При термическом разложении при 180°C соединения $Na_3H(SO_4)_2$ образуется смесь модификаций Na_2SO_4 : I, III и V [21].

Несмотря на то, что влияние примесей на полиморфизм во многих случаях является очевидным эффектом [22, 23], недостатком предшествующих работ является отсутствие количественной характеризации чистоты исследованных образцов сульфата натрия.

Цель настоящей работы — исследование фазовых переходов сульфата натрия с использованием препарата Na_2SO_4 с контролируемым содержанием примесей, предварительно дважды перекристаллизованного из водного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактив сульфата натрия Na₂SO₄ марки "х. ч." (Химмед, Россия) дополнительно очищали перекристаллизацией из воды, используя данные по растворимости солей [5, 6]. Брали коническую колбу, наливали 100 мл бидистиллированной воды и устанавливали на водяную баню, затем добавляли 49.5 г сульфата натрия при температуре 32.4°С и дожидались полного растворения. Затем теплый раствор фильтровали на складчатом фильтре (синяя лента) на водяной бане. Раствор после фильтрования охлаждали сначала на воздухе, а затем на ледяной бане до температуры 10°С. Полученный осадок отфильтровывали и сушили под лампой на воздухе при 60°С. Массовая доля выхода составила 40%. Перекристаллизацию из воды выполняли дважды.

Аналитические измерения содержания примесей в препаратах Na_2SO_4 проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) NexION 300D (Perkin Elmer, США). Анализируемые препараты растворяли в высокочистой воде (Aqua-MAX-Ultra 370, Южная Корея). Продукт растворения переносили в пробирку из полипропилена, затем производили отбор аликвоты с последующим разбавлением и анализом методом TotalQuant [24] для определения концентраций 65 химических элементов.

Элемент	ppm	Элемент	ppm	Элемент	ppm
Li	1.5	Ga	0.9	La	0.3
Be	0.1	Ge	1.0	Ce	1.8
В	7.6	As	1.5	Nd	0.1
Mg	33.1	Se	47.2	Sm	0.1
Al	11.1	Rb	0.3	Eu	1.3
Si	248.7	Sr	215.5	Gd	98.6
Κ	38.4	Y	160.6	Tb	0.6
Ca	1186.0	Zr	0.2	Но	1.5
Sc	0.4	Nb	0.1	Er	2.5
V	0.2	Мо	1.0	Tm	17.0
Cr	1.1	Ru	0.1	Yb	78.6
Mn	0.8	Cd	0.1	W	14.7
Fe	4.9	Sn	2.1	Pt	1.7
Со	0.1	Sb	0.2	Hg	0.3
Ni	1.1	Te	9.6	Tl	0.9
Cu	0.5	Cs	0.2	Pb	0.2
Zn	2.3	Ba	8.5	Bi	0.7

Таблица 2. Результаты химического анализа образца Na_2SO_4 , очищенного перекристаллизацией

Исследование фазового состава полученного образца сульфата натрия проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение) с высокотемпературной приставкой (HTK 1200N) на воздухе. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5–10 град/мин, время выдержки при каждой температуре – 15 мин, шаг сканирования 20 – 0.01°, время выдержки на шаге – 0.3 с. Дифрактограммы обрабатывали с помощью программы EVA (версия 2.1), расшифровку проводили с помощью базы данных PDF-2 (версия 2011 года). Параметры решетки рассчитывали в программе TOPAS v.4.2.

Термоаналитические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 404 F1 Pegasus в интервале температур 25–800°С со скоростью сканирования 2–10 град/мин на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным [5, 6], при 10°С из водного раствора выпадает осадок мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, но если охладить до более низкой температуры, то помимо мирабилита может выпасть метастабильная твердая фаза $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$. Мирабилит и тенардит довольно долго могут находиться в равновесии:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SO_4 + 10H_2O,$$
 (1)

когда и гидратация тенардита, и дегидратация мирабилита протекают с одинаковой скоростью, если при комнатной температуре влажность воздуха меняется в интервале от 78 до 83%. Для получения обезвоженного сульфата натрия это равновесие надо сдвинуть путем нагревания. Безводный тенардит стабилен при температуре выше 50°С, поэтому полученный двойной перекристаллизацией сульфат натрия был высушен при 60°С.

По данным аналитических измерений, представленным в табл. 2, единственная примесь, находящаяся в полученном препарате сульфата натрия в заметном количестве, — это кальций (~0.1 мас. %). Следовые количества редкоземельных элементов, обнаруживаемые в препарате, по-видимому, связаны с многолетними исследованиями люминесцентных материалов, проводимыми в лаборатории ИОФ РАН. По результатам анализа, содержание элементов Rh, Pd, Ag, In, Pr, Dy, Lu, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Au, Th, U находится ниже предела определения (0.1 ppm).

По нашим экспериментальным данным, дважды перекристаллизованный и хорошо высушенный образец сульфата натрия (тенардит) имеет на ДСК-кривых нагрева (рис. 1а) один эндотермический эффект, который соответствует переходу из фазы V в фазу I: начало превращения фиксируется при 240.6°С, пик – при 248.3°С. Мы не наблюдали на термограммах аномалий, отмеченных в работах [2, 7], которые относят к переходам V–IV и IV–I. Однако нельзя исключить, что наблюдаемый на термограмме термический эффект может иметь составной характер и представлять сумму нескольких процессов фазовых переходов. Кривые охлаждения (рис. 16) имеют более сложный



Рис. 1. ДСК-кривые нагревания (а) и охлаждения (б) дважды перекристаллизованного Na₂SO₄ со скоростью сканирования 5 град/мин на воздухе. Масса навески 17 мг.

характер. Начало первого превращения фиксируется при 232.5°С, максимум – при 229.3°С, второе превращение имеет максимум при 218.2°С. Эти эффекты согласуются с результатами других работ [2, 7, 14–20] и соответствуют переходам из фазы I в фазу II и из фазы II в фазу III.

Для более детального изучения промежуточных фаз мы провели высокотемпературные рентгенофазовые исследования перекристаллизованного сульфата натрия и проследили за изменениями на дифрактограммах (рис. 2a и 3), связанными со структурными фазовыми переходами. Мы тщательно исследовали температурный интервал от 25 до 300°С. При температуре 25°С кристаллическая структура образца Na_2SO_4 относится к ромбической сингонии (пр. гр. *Fddd*), что согласуется с большинством работ [2, 8–10]. При повышении температуры от 25 до 210°С у сульфата натрия не происходит существенных изменений на дифрактограммах, индицирование показывает присутствие единственной фазы тенардита, а смещение рефлексов в сторону меньших углов (рис. 26), вызванное увеличением параметров решетки и объема элементарной ячейки, подтверждается результатами расчета, приведенными в табл. 3.

<i>t</i> , °C	<i>a</i> , A	<i>b</i> , A	<i>c</i> , A	V, A^3	V/Z	
	Ромбическая сингония, пр. гр. Fddd					
25	5.8630	12.3098	9.8230	708.96	88.62	
150	5.8743	12.3450	9.8780	716.33	89.54	
165	5.8750	12.3474	9.8839	716.99	89.62	
180	5.8769	12.3548	9.8927	718.29	89.79	
195	5.8770	12.3562	9.8981	718.78	89.85	
210	5.8780	12.3612	9.9055	719.738	89.97	
225	5.8795	12.3672	9.9143	720.90	90.11	
240	5.8792(3)	12.3671(6)	9.9192(6)	721.22(6)	90.15	
250	5.8823(1)	12.379(2)	9.927(2)	722.8(2)	90.35	
	Ге	ксагональная синг	ония, пр. гр. <i>Р</i> 6 ₃ / <i>m</i>	тс		
240	5.4001(2)	_	7.2087(3)	182.05(2)	91.025	
250	5.4031(1)	_	7.2188(4)	182.51(2)	91.26	
260	5.4034(2)	_	7.2246(3)	182.68(1)	91.34	
300	5.40911	—	7.2526	183.773	91.89	
	·	Ромбическая син	ония, пр. гр. Сстс	<u>1</u>	Į.	
240	5.604(2)	9.047(3)	6.947(3)	352.2(3)	88.05	
30	5.6116(1)	8.9511(3)	6.968(2)	350.02(2)	87.51	

Таблица 3. Параметры решетки и объем элементарной ячейки для образца Na₂SO₄ при температурах 25–300°C



Рис. 2. Дифрактограммы дважды перекристаллизованного образца Na₂SO₄ при температурах от 25 до 210°С по сравнению с рентгенограммой тенардита, JCPDS card № 00-037-1465 (а) и участок рентгенограммы, демонстрирующий смещение рефлекса (351) при повышении температуры (б).



Рис. 3. Дифрактограммы дважды перекристаллизованного образца Na₂SO₄ при температурах от 225 до 260°С: *1* – фаза I, *2* – фаза V, *3* – фаза III.

По данным высокотемпературного РФА (рис. 3), в интервале температур 225-300°С не наблюдается метастабильного фазового перехода в фазу IV, что согласуется с работами [12, 15, 18-20]. При температуре 225°С на дифрактограмме появляется незначительное количество рефлексов, относящихся к фазе III. Можно предположить, что при этой температуре начинается переход $V \rightarrow III$ и эти фазы сосуществуют до 240°С, причем переход происходит медленно. При температуре 225°С не удалось рассчитать параметры решетки из-за малой интенсивности рефлексов фазы III. При 240°С интенсивность рефлексов фаз увеличилась, что позволило рассчитать процентное соотношение фаз между собой, а именно: фаза III – 7.93%, фаза V -71.61%, фаза I - 20.46%. Следовательно, переход III \rightarrow I происходит вблизи 240°C. Сравнивая дифрактограммы при 225 и 240°С, можно видеть, что интенсивность рефлексов фаз V и III практически не меняется, а вот интенсивность рефлексов фазы I сильно выросла. Из этого следует, что фаза V начинает медленно переходить в фазу III при температуре ~225°C, а затем в фазу I при температуре 240°С, т.е. фазовый переход выглядит следующим образом: $V \rightarrow III \rightarrow I$. При сравнении дифрактограмм при 240 и 250°С

видно, что при повышении температуры на 10°С содержание тенардитовой фазы V резко уменьшается до 13.1%, а фазы I увеличивается до 86.9%. При 260°С существует единственная высокотемпературная фаза I. Таким образом, тенардитовая фаза (V) начинает резко переходить в высокотемпературную гексагональную фазу I выше 240°С, что согласуется с результатами ДСК. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух механизмов твердофазных переходов у сульфата натрия: $V \rightarrow III \rightarrow I \ v V \rightarrow I.$

Нами были рассчитаны параметры решетки и объем элементарной ячейки для всех фаз (табл. 3). Измерение объема в результате фазовых переходов, приходящегося на формульную единицу (V/Z), невелико (~1%).

Изменение с температурой параметров решетки и мольных объемов фаз I и V носит линейный характер. Параметры решетки высокотемпературной гексагональной фазы хорошо согласуются как с нашими данными, измеренными при более высокой температуре [25], так и с данными карточки JCPDS #01-078-1361.

Таким образом, в области температур от 225 до 260°С происходит фазовый переход первого рода.

921



Рис. 4. Дифрактограммы дважды перекристаллизованного образца Na_2SO_4 при охлаждении до 30°С.

Этот переход носит заторможенный характер, что типично для фазовых переходов, протекающих в твердом состоянии. Он характеризуется такими явлениями, как сосуществование двух фаз (V и III) и рост новой фазы I из исходной фазы V. При фазовом переходе первого рода имеет место скачкообразное изменение параметра порядка. Система переходит из одного определенного равновесного фазового состава минерала тенардита в высокотемпературную фазу I.

После охлаждения образца Na_2SO_4 от 300 до 30°С происходит обратный фазовый переход, но не в исходную фазу V, а в фазу III (рис. 4). На дифрактограммах при 30°С индицирование показывает единственную фазу III (ромбическая сингония, пр. гр. С*тст*). Результаты расчета, приведенные в табл. 3, согласуются с большинством работ [12, 13].

По рассчитанным параметрам решетки были построены графики зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки от температуры для фазы V (температурный интервал от 25 до 240°C, рис. 5) и для фазы I (температурный интервал от 240 до 300°C, рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подробное исследование дифрактограмм высокотемпературного рентгенографического исследования дало новую информацию о последовательности фазовых переходов в сульфате натрия в интервале температур от 25 до 300°С. Фазовый переход V → I приводит к резкому изменению кристаллической структуры, эти изменения могут идти двумя путями: во-первых, начальные изменения происходят при температуре 225°С, когда фаза V частично переходит в фазу III, а затем в фазу I около 240°С; во-вторых, параллельно с переходом $V \rightarrow III \rightarrow I$ идет переход $V \rightarrow I$ при температуре 240°C, заканчивающийся при ~252°С. В интервале температур от 25 до 300°С отсутствует промежуточная метастабильная фаза IV. Таким образом, выявленная нами картина фазовых преврашений для очишенного сульфата натрия Na₂SO₄ существенно проще, чем предлагавшаяся, например, в работах [13, 17]. Полученные данные ДСК согласуются с изображением полиморфизма Na₂SO₄ с единственным фазовым переходом при 240°С на исследованных нами фазовых диаграммах бинарных систем [25, 26] и находятся в противоречии с интерпретацией двух фазовых переходов при ~190 и 240°C, например, в работах [27, 28].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и МГУ им. Н.П. Огарева.

7.26



Рис. 5. Графики зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки от температуры для дважды перекристаллизованного образца Na₂SO₄ при температурах от 25 до 240°C (фаза V).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

7.25 7.24 $c, \check{\mathrm{A}}$ 7.23 7.22 7.21 \ll 5.410 5.409 5.408 5.407 5.406 ~ ÷ 5.405 5.404 5.403 5.402 5.401 \sim 183.8 183.6 183.4 183.2 183.0 \mathbf{A}_{3} 182.8 182.6 182.4 182.2 182.0 240 250 260 270 280 290 300 t, °C

Рис. 6. Графики зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки от температуры для дважды перекристаллизованного образца Na_2SO_4 при температурах от 240 до 300°С (фаза I).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Миттова И.Я., Самойлов А.М.* История химии с древнейших времен до конца XX в. В 2-х томах. М.: Интеллект, 2009. 2012 с.
- Kracek F.C., Ksanda C.J. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. P. 1281.
- Chen B., Liu T.-H., Jiao H., Jing X.-P. // Phase Transitions. 2014. V. 87. P. 629.

- 4. *Wang Y., Chou I.-M., Zheng M., Hou X. //* J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 111. P. 221.
- Linnow K., Zeunert A., Steiger M. // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 4683.
- 6. *Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastia E. //* Cement Concrete Res. 2000. V. 30. P. 1527.
- Bobade S.M., Gopalan P., Kulkarni A.R. // Ionics. 2009. V. 15. P. 353.
- 8. Nord A.G. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 814.
- Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V. et al. // Can. Mineralogist. 2019. V. 57. P. 885. https://doi.org/10.3749/canmin.1900050
- Eysel W., Hofer H.H., Keester K.L., Hahn Th. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1985. V. 41. P. 5.
- Naruse H., Tanaka K., Morikawa H. et al. // Acta. Crystallogr., Sect. B. 1987. V. 43. P. 143.
- 12. Rasmussen S.E., Jorgensen J.-E., Lundtoft B. // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. P. 42.
- 13. Mehorta B.N. // Z. Kristallogr. 1981. V. 155. P. 159.
- Kobayashi K., Saito Y. // Thermo. Acta. 1982. V. 53. P. 299.
- 15. *Davis J.E., Sandford W.F.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. № 19. P. 1912. https://doi.org/10.1039/DT9750001912
- Xu B., Schweiger G. // J. Aerosol. Sci. 1999. V. 30. P. 379.
- 17. Brodale G.E., Giauque W.F. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 737.
- Cody C.A., Dicarlo L., Darlington R.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 398.

- Choi B.K., Lockwood D.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6095.
- 20. Choi B.K. // Phys. Status Solidi. B. 2008. V. 245. P. 946.
- 21. Dmitrieva N.V., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al. // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. P. 395.
- 22. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steynberg D.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1/2. P. 191. https://doi.org/.10.1016/0022-4596(76)90220-6
- Федоров П.П., Назаркин М.В., Закалюкин Р.М. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 316. [Fedorov P.P., Nazarkin M.V., Zakalyukin R.M. // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 2. P. 281.] https://doi.org/10.1134/1.1466504
- 24. *Pruszkowski E., Life P.E.* Total quant analysis of teas and wines by ICP-MS. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. Field Application Report. ICP Mass Spectrometry. USA, 2004.
- Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 5. P. 3390. https://doi.org/10.1111/jace.16996
- Федоров П.П., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Воронов В.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1513. [Fedorov P.P., Proidakova V.Yu., Kuznetsov S.V., Voronov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. Р. 1508.] https://doi.org/10.1134/S0036023617110067
- 27. Плющев В.Е., Самусева Р.Г., Полетаев И.Ф. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 4. С. 860.
- 28. *Heed B., Lunden A., Schroeder K.* // Electrochim. Acta. 1977. V. 22. P. 705.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ MgO–NiO–Ga₂O₃

© 2022 г. М. Н. Смирнова^{а,} *, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а, Г. Е. Никифорова^а, А. Д. Япрынцев^а, К. В. Петрова^a, Н. А. Короткова^a

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: smirnova macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2021 г. После доработки 27.12.2021 г. Принята к публикации 29.12.2021 г.

Образцы исходного состава $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1), синтезированные методом сжигания геля и отожженные при 1000°С, исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Для гомогенных образцов (Mg,Ni)Ga₂O₄ со структурой шпинели методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определена нестехиометрия по галлию. В рамках системы MgO–NiO–Ga₂O₃ очерчена граница области гомогенности шпинели (Mg,Ni)Ga₂O₄, находящейся в равновесии с галитом (Mg,Ni)O. При анализе спектров диффузного отражения (Mg,Ni)Ga₂O₄ в диапазоне 350–900 нм обнаружены интенсивные полосы поглощения от Ni²⁺ в октаэдрических позициях и показано увеличение их интенсивности с ростом содержания никеля в шпинели.

Ключевые слова: твердые растворы, материалы для оптических устройств **DOI:** 10.31857/S0044457X22070224

ВВЕДЕНИЕ

Обращенная шпинель MgGa2O4, допированная Ni, привлекает внимание исследователей как перспективный материал для широкозонных оптических усилителей и настраиваемых лазерных устройств в ближней ИК-области. Такие источники излучения особенно интересны для биомедицинских приложений из-за высокой прозрачности биологических тканей в этом диапазоне излучений [1-7]. В октаэдрических позициях обращенной шпинели (Mg,Ni)Ga₂O₄ происходит расшепление в кристаллическом поле 3*d*-уровней катиона Ni²⁺, что приводит к образованию у шпинели примесной люминесценции. Новая энергетическая конфигурация d^8 -уровней ионов Ni²⁺ образуется при электростатическом воздействии на них матрицы MgGa₂O₄, не взаимодействующей с излучением в видимой области спектра [8-13]. Обращенность шпинели, возникающая в результате перемещения ионов Ni²⁺ из тетраэдрических структурных позиций в октаэдрические, определяет оптические свойства шпинели Mg_{1-x}Ni_xGa₂O₄. При этом для NiGa₂O₄ заселенность октаэдрических позиций ионами Ni²⁺ составляет 92% [14, 15], а для Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga₂O₄ она увеличивается до 99% [16]. Воспроизводимость оптических характеристик Mg_{1-x}Ni_xGa₂O₄ связана с сохранением однофазности при заданном химическом составе, поэтому выбор метода синтеза получаемых образцов приобретает важное значение.

Среди возможных вариантов получения $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ самым распространенным является твердофазный синтез, примененный в работе [16] для получения образцов Mg_{1-x}Ni_xGa₂O₄ (x = 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8) со структурой шпинели при 1000°С из оксидов MgO, NiO и Ga₂O₃, взятых в стехиометрическом соотношении. В работах [8, 9] при температуре термической обработки 1400°С (MgCO₃, Ni(OH)₂, Ga₂O₃) использовали сверхстехиометрическую добавку Ni 0.5% [9], а при 1500°С (MgCO₃, NiO, Ga₂O₃) добавки Ni составляли 0.1, 1 и 10 вес. % [8]. Однако вопрос гомогенности шпинели (Mg,Ni)Ga₂O₄ с избытком Ni > 0.1 вес. % не обсуждался [8-10]. Избыток 5 мол. % оксида галлия, компенсирующий его неконтролируемую потерю [17], применялся для выращивания монокристаллов (Mg, Ni)Ga₂O₄ методом зонной плавки (1200°С) из поликристаллического порошка $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$, полученного в результате высокотемпературного отжига (1300°C) смеси $MgCO_3$, NiO и Ga_2O_3 [11]. Согласно результатам работы [13], примесь Ga₂O₃ присутствует в образцах $Mg_{1-x}Ni_{x}Ga_{2}O_{4}$ после твердофазного синтеза при 1400°С из прекурсоров MgCO₃, Ga₂O₃ и Ni(OH)₂,



Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9), 0.9 (10) и 1 (11), + - фаза галита (*Fm3m*). На вставке представлена микрофотография образца 6.

взятых в стехиометрическом соотношении, при этом гомогенное замещение не превышало 0.1% Mg. Установлено, что шпинели MgGa₂O₄ и NiGa₂O₄ обладают нестехиометрией по галлию, и выше 1500° C растворимость Ga₂O₃ в твердом растворе (Mg,Ni)Ga₂O₄ составляет ~10 мол. % [18]. Изотермические ноды, связывающие стехиометрические составы MgGa₂O₄ и NiGa₂O₄, как при высоких, так и при низких температурах могут выходить за пределы области гомогенности твердого раствора (Mg,Ni)Ga₂O₄. В результате шпинель (Mg,Ni)Ga₂O₄ оказывается неоднофазной и утрачивает оптическую активность.

В настоящей работе экспериментально очерчена граница области гомогенности твердого раствора (Mg,Ni)Ga₂O₄ со структурой шпинели, находящегося в равновесии с твердым раствором (Mg,Ni)O со структурой галита. Для однофазных составов шпинели (Mg,Ni)Ga₂O₄, синтезированных методом сжигания геля [19–22] и отожженных при 1000°С, исследованы оптические свойства в ИК- и УФ-видимом диапазонах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1) получали методом сжигания геля. Прекурсоры Mg (металл), Ga (металл) и оксид никеля Ni_2O_3 , взятые в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной (1:1) азотной кислоте, раствор упаривали, переносили в керамическую чашку и добавляли раствор глицина NH_2CH_2COOH . Упаривание проводили до образования геля, постепенно превращающегося (без возгорания) в серочерный крупнозернистый порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°С в течение 3 ч и остужали в режиме охлаждения печи в инерционно-термическом режиме.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (Си K_{α} -излучение) в интервале углов 2 θ = 10°-70° с шагом сканирования 0.0133°. Обработку результатов проводили с помощью программного пакета DIF-FRAC.EVA.

Химический анализ образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США). Измерения проводили в режиме радиального обзора плазмы при следующих настройках спектрометра: мощность 1150 Вт, распылительный поток 0.60 л/мин, вспомогательный поток 0.35 л/мин, охлаждающий поток 10 л/мин, скорость перистальтического насоса 60 об./мин.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области 4000— 400 сm^{-1} с разрешением 2 см⁻¹.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200-1000 нм регистрировали с помощью модуль-

Состав	Элемент	с, мас. %		
Состав	SJICMEHI	теор.	эксп.	
Mg _{0.9} Ni _{0.1} Ga ₂ O ₄	Mg	13.1	13.5	
	Ga	83.4	83.2	
	Ni	3.5	3.3	
$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$	Mg	11.3	11.6	
	Ga	81.7	81.6	
	Ni	7.0	6.8	
$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_2O_4$	Mg	9.8	9.9	
	Ga	80.1	80.2	
	Ni	10.1	9.9	
$Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4$	Mg	8.2	8.6	
	Ga	78.6	78.3	
	Ni	13.2	13.1	
$Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$	Mg	6.7	7.1	
	Ga	77.1	76.8	
	Ni	16.2	16.1	

Таблица 1. Результаты химического анализа образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$

ной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена. Для расчета функции Кубелки–Мунка F(R) использовали выражение $F(R) = (1 - R^2)/2R$, где R – величина диффузного отражения [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов Mg_{1 – x}Ni_xGa₂O₄ $(0 \le x \le 1, \text{шаг } x = 0.1)$ представлены на рис. 1. Тверлый раствор со структурой обрашенной шпинели. которая может иметь тетрагональное искажение [24], сохраняет гомогенность вплоть до состава $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_{2}O_{4}$ (рис. 1, спектры 1–6). Однако реальный химический состав. установленный методом ИСП-АЭС, характеризуется дефицитом на уровне 3 ат. % от исходного содержания галлия (табл. 1): Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga₂O₄ (Mg_{0.91}Ni_{0.09}Ga_{1.954}O_{3.93}), $Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_{2}O_{4}$ ($Mg_{0.80}Ni_{0.20}Ga_{1.97}O_{3.96}$), $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_{2}O_{4}$ $(Mg_{0.71}Ni_{0.29}Ga_{2.0}O_{4.0}), Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4 (Mg_{0.61}Ni_{0.39}Ga_{1.95}O_{3.92})$ и Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga₂O₄ (Mg_{0.515}Ni_{0.485}Ga_{1.944}O_{3.92}). Согласно результатам РЭМ (вставка на рис. 1), частицы Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga₂O₄ имеют прямоугольную и ромбическую форму и неоднородны по размеру (от 100 до 500 нм), порошок имеет плотную структуру, посторонних включений не выявлено.

B of $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Ga_2O_4$ ($Mg_{0,41}Ni_{0,59}Ga_{1,90}O_{3,85}$) появляется примесь твердого раствора со структурой галита *Fm3m*, которая сохраняется при дальнейшем увеличении содержания никеля (рис. 1, спектры 7-11). Параметры кубических элементарных ячеек шпинели в рамках структуры $Fd\overline{3}m$ и примесного галита Fm3m представлены в табл. 2. Полученные величины для шпинели согласуются с результатами работы [16], где образцы, синтезированные при 1000°С, закаливали в жилком азоте. Однако, как видно из рис. 2, где показано изменение параметра а для образцов $Mg_{1-x}Ni_{x}Ga_{2}O_{4}$, при медленном охлаждении сохраняется элементарная ячейка шпинели большего объема. Параметр a = 4.189 Å для галита в образце $Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$ близок к величине *а* при

Таблица 2. Параметры решеток шпинели и примесного галита для образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$

	a, Å				
Исходный состав	$(Fd\overline{3}m)$ $Mg_{1-x}Ni_{x}Ga_{2}O_{4}$	(<i>Fm3m</i>) (Mg,Ni)O	$(Fd\overline{3}m)$ $Mg_{1-x}Ni_{x}Ga_{2}O_{4}[7, 16]$		
MgGa ₂ O ₄	8.2918	_	8.286		
$Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$	8.2861	-			
$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$	8.2809	-	8.280		
$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_2O_4$	8.2805	-			
$Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4$	8.2812	-	8.277		
$Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$	8.2730	-			
$Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$	8.2746	-	8.273		
$Mg_{0.3}Ni_{0.7}Ga_2O_4$	8.2726	4.1886			
$Mg_{0.2}Ni_{0.8}Ga_2O_4$	8.2676	4.1839	8.267		
$Mg_{0.1}Ni_{0.9}Ga_2O_4$	8.2666	4.1826			
NiGa ₂ O ₄	8.2638	4.1825	8.261		



Рис. 2. Изменение параметра a элементарной ячейки шпинели для образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$. Черные квадраты — данные [16].

эквимолярном содержании Mg и Ni в $Mg_{1-x}Ni_xO$ [25].

Спектры гомогенных образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ ($0 \le x \le 0.5$) в информативной ИК-области пропускания 400—1600 см⁻¹ приведены на рис. 3. Интенсивный пик около 600 см⁻¹ отвечает октаэдрической колебательной моде [26, 27] и подтверждает обращенность шпинели.

На рис. 4 приведен фрагмент изотермической фазовой диаграммы квазитройной системы MgO–NiO–Ga₂O₃ с участием твердого раствора со структурой шпинели (Mg,Ni)Ga₂O₄, непрерывного по MgO и NiO, находящегося в равновесии с галитом (Mg,Ni)O. На основании данных РФА и ИСП-АЭС очерчена граница области гомогенности по Ga₂O₃, предельное отклонение от стехиометрической ноды MgGa₂O₄–NiGa₂O₄ не превышает 1.0 мол. %. Ga₂O₃ (серая заливка на рис. 4).

Результаты исследования оптических свойств образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ (x = 0-0.5, рис. 5, спектры 1-6) в УФ-видимом диапазоне излучений представлены в виде функции Кубелки–Мунка [23], которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами. В спектрах $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ (x > 0, рис. 5, спектры 2-6) по сравнению со спектром $MgGa_2O_4$ (рис. 5, спектр 1) присутствуют широкие полосы поглощения в видимой области, отвечающие катиону Ni^{2+} [11, 28]. Полосы поглощения с максимумами при 380, 630 и 770 нм в видимой части спектра относятся к d-d-спин-разрешенным $^{3}A_{2g}(^{3}F) \rightarrow ^{3}T_{1g}(^{3}F) \rightarrow ^{3}T_{1g}(^{3}F)$ и спин-запрещенному $^{3}A_{2g}(^{3}F) \rightarrow ^{1}E_{g}(^{1}D)$ переходам Ni^{2+} в



Рис. 3. ИК-спектры образцов Mg_{1 – x}Ni_xGa₂O₄: *x* = 0 (MgGa₂O₄), 0.1 (*I*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.4 (*4*) и 0.5 (*5*).



Рис. 4. Фрагмент изотермической фазовой диаграммы квазитройной системы MgO–NiO–Ga₂O₃.

октаэдрических позициях соответственно. В спектрах наблюдаются только полосы поглощения Ni^{2+} в октаэдрических позициях и отсутствуют полосы поглощения Ni^{2+} в тетраэдрических позициях, что подтверждает высокую степень обращенности полученных шпинелей. Интенсивность полос поглощения Ni^{2+} возрастает с ростом содержания никеля в твердых растворах состава $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$, что подтверждает их непрерывность в выбранном диапазоне составов ($0 \le x \le 0.5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1) синтезированы методом сжигания геля, отожже-



Рис. 5. Функция Кубелки–Мунка для образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5) и 0.5 (6) в УФ-видимом диапазоне.

ны при 1000°С и охлаждены в инерционно-термическом режиме. Методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии определена граница твердого раствора (Mg,Ni)Ga₂O₄ со структурой обращенной шпинели, находящегося в равновесии с галитом (Mg,Ni)O. При исследовании оптических свойств $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазонах излучений обнаружены полосы поглощения Ni^{2+} только в октаэдрических позициях шпинели, что указывает на ее высокую степень обращенности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Karasev M.M., Stepanenko O.V., Rumyantsev K.A. et al. // Biochemistry (Moscow). 2019. V. 84. P. 32. https://doi.org/10.1134/S0006297919140037
- Карасев М.М., Степаненко О.В., Румянцев К.А. и др. // Успехи биол. химии. 2019. Т. 59. С. 67.

- 3. *Piatkevich K.D., Subach F., Verkhusha V.V.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 8. P. 3441. https://doi.org/10.1039/c3cs35458j
- Shcherbakova D.M., Baloban M., Verkhusha V.V. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2015. V. 27. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2015.06.005
- Khaydukov E.V., Semchishen V.A., Seminogov V.N. et al. // Biomed. Opt. Express. 2014. V. 5. № 6. P. 1952. https://doi.org/10.1364/BOE.5.001952
- Smith A.M., Mancini M.C., Nie S. // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 11. P. 710. https://doi.org/10.1038/nnano.2009.326
- Welsher K., Liu Z., Sherlock S.P. et al. // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 11. P. 773. https://doi.org/10.1038/nnano.2009.294
- Suzuki T., Murugan G.S., Ohishi Y. // J. Lumin. 2005. V. 113. № 3–4. P. 265. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.10.022
- Sosman L.P., Fonseca R.J.M., Dias Tavares Jr.A. et al. // Cerâmica. 2006. V. 62. № 322. P. 200. https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000200013
- Suzuki T., Arai Y., Ohishi Y. // J. Lumin. 2008. V. 128. № 4. P. 603. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.10.010
- Suzuki T., Hughes M., Ohishi Y. // J. Lumin. 2010. V. 130. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.029
- 12. Andreici L., Brik M.G., Avram N.M. // Roman. Rep. Phys. 2011. V. 63. № 4. P. 1048.
- Costa G.K.B., Sosman L.P., Lopez A. et al. // J. Alloys. Compd. 2012. V. 534. № 5. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.039
- 14. Shi J., Becker K.-D. // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.022
- *Zhou S.-X., Lv X.-J., Zhang C. et al.* // Chem. Plus Chem. 2015. V. 80. P. 223.
- https://doi.org/10.1002/cplu.201402279
- Otero A.C., Trobajo-Fernandes M.C. // Phys. Status Solidi. A. 1985. V. 92. № 2. P. 443. https://doi.org/10.1002/pssa.2210920213
- Galazka Z., Klimm D., Irmscher K. et al. // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. № 7. P. 1455. https://doi.org/10.1002/pssa.201431835
- Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F. // J. Alloys. Compd. 2005. V. 293. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.069
- Нипан Г.Д., Смирнова М.Н., Корнилов Д.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 534. [Nipan G.D., Smirnova M.N., Kornilov D.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 573.] https://doi.org/10.1134/S0036023620040130
- 20. Нипан Г.Д., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1111. [*Nipan G.D., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. С. 1304.] https://doi.org/10.1134/S0036023619100103

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

- Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279
- Carlos E., Martins R., Fortunato E. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099. https://doi.org/10.1002/chem.202000678
- 23. *Kubelka P., Munk F.A.* // Z. Technol. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
- 24. *Pilania G., Kocevski V., Valdez J.A. et al.* // Commun. Mater. 2020. V. 1. № 1. P. 84. https://doi.org/10.1038/s43246-020-00082-2
- 25. *Mukhopadhyay S., Jakob K.T.* // J. Phase Equlib. 1995. V. 16. № 3. P. 243. https://doi.org/10.1007/BF02667309
- 26. *Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X.F. et al.* // J. Alloys. Compd. 2007. V. 439. № 1–2. P. 355. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.235
- Wu S., Xue J., Wang R. et al. // J. Alloys. Compd. 2014.
 V. 585. P. 542. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.176
- Li N., Liu J., Duan X. et al. // J. Nanopart. Res. 2017.
 V. 19. P. 285. https://doi.org/10.1007/s11051-017-3985-5

930

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИБОРАТОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ДИМЕРИЗАЦИИ *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОКТАДЕКАГИДРОЭЙКОЗАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2022 г. А. С. Кубасов^{*a*}, И. В. Новиков^{*b*}, П. А. Стародубец^{*c*}, В. В. Авдеева^{*a*, *}, К. Ю. Жижин^{*a*, *b*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия ^bМИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

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

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru Поступила в редакцию 17.12.2021 г. После доработки 10.01.2022 г. Принята к публикации 15.01.2022 г.

Изучено строение полиборатов цезия и тетрафенилфосфония, полученных в ходе проведения мягкого окисления *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в воде солью церия(IV) с образованием в качестве основного продукта $Cs_2[trans-B_{20}H_{18}]$ и в ходе длительной изомеризации аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения с образованием (Ph₄P)₂[*iso*-B₂₀H₁₈] в качестве основного продукта. Соединения выделены в виде сольватов Cs[B₅O₆(OH)₄] · 2H₂O и PPh₄[B₅O₆(OH)₄] · 2DMF · H₂O из фильтратов, полученных после выведения целевых соединений из реакционных растворов. Образование полиборатов объясняется протеканием процессов деградации кластерных анионов бора во времени в реакционных растворах.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, УФ-облучение, окисление, бораты **DOI:** 10.31857/S0044457X22070133

введение

Полиэдрические кластерные анионы бора [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₂H₁₂]²⁻ [1-4] и переходные металлы способны образовывать комплексы различного состава и строения. В комплексах с металлами, которые относят к "мягким" кислотам Пирсона (Cu(I), Ag(I), Pb(II) и др.), кластеры бора могут входить в координационную сферу металла [5-8], тогда как в комплексах с более "жесткими" кислотами Пирсона кластерные анионы бора обычно играют роль противоионов [9–14]. Реакции с некоторыми катионами и комплексами переходных металлов также могут приводить к образованию продуктов замещения терминальных атомов водорода на молекулы лигандов или растворителей [15-20], окислению [15, 21] или восстановлению полиэдров бора, которое сопровождается внедрением металла [22, 23].

В реакциях, которые сопровождаются окислительно-восстановительными превращениями с участием кластерных анионов бора, в качестве побочных продуктов образуются продукты деградации борного кластера. Они легко идентифицируются методами ИК- и ¹¹В ЯМР-спектроскопии. Обычно их строение не рассматривается подробно, однако данный вид соединений также заслуживает внимания [24–26]. К полиборатам относятся соединения различных металлов, анионные фрагменты которых содержат атомы бора, координированные тремя или четырьмя атомами кислорода с образованием треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 . В частности, в обзоре [27] проанализирован широкий круг неорганических полиборатов; проведенный анализ позволил определить место новых соединений среди исследованных ранее, сопоставить их структуры и выявить особенности строения, а также обосновать свойства новых материалов и оптимизировать их поиск.

Наиболее близко к материалам данной работы относятся полибораты [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂][B₄O₅(OH)₄] \cdot \cdot 2H₂O, [Cu(Phen)₂(OC(H)O)][B₅O₆(OH)₄] \cdot DMF, [Ni(Bipy)₃][B₅O₆(OH)₄]Cl \cdot 0.5Bipy \cdot 5H₂O, [Cd(Bipy)₂SO₄]₂ \cdot 2H₃BO₃, (Ph₄P)[B₅O₆(OH)₄] \cdot 2DMF \cdot H₂O и (Me₂NH₂)[B₅O₆(OH)₄], строение которых установлено методом PCA [28]. Соединения получены в результате окисления аниона [B₁₁H₁₄]⁻ при изучении реакций комплексообразования меди, серебра, свинца, никеля, кадмия в присутствии данного кластерного аниона бора.

В настоящей работе исследовано строение полиборатов цезия и тетрафенилфосфония, синтезированных в ходе полного окисления аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при получении анионов [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ и [*iso*-B₂₀H₁₈]²⁻.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 по методике [29]. В работе использовали $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ и Ph₄PCl (reagent grade, Aldrich). $Cs_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали по методике [30].

Синтез I и Ia. $Cs_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (I) получали окислением *клозо*-декаборатного аниона аналогично методике [30] в воде при использовании нитрата церия(IV)-аммония в качестве окислителя. К раствору $Cs_2[B_{10}H_{10}]$ (0.5 ммоль) в воде при постоянном перемешивании приливали оранжевый раствор (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (1 ммоль). Наблюдали быстрое обесцвечивание раствора, что говорит о протекании окислительно-восстановительной реакции и восстановлении церия(IV) до церия(III), и образование хлопьевидного осадка целевого соединения. Осадок соединения I отфильтровывали и высушивали на воздухе, раствор оставляли под тягой. Выход I составил 76%.

Спектр ¹¹В ЯМР (DMSO-d6, δ , м.д.): 31.66 (d, 2B_{ап}), 17.51 (s, 2B, B2, B2'), -5.42 (d, 2B_{экв}), -11.06 (d, 4B_{экв}), -14.42 (d, 4B_{экв}), -18.01 (d, 4B), -24.25 (d, 2B_{ап}).

ИК-спектр (NaCl, v, см⁻¹): $v_{(BH)}$ 2542, 2520, 2505; $\delta_{(BBH)}$ 998.

Спустя 2 недели из фильтрата выпадали кристаллы побочного продукта $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (**Ia**), которые отфильтровывали и исследовали методом PCA.

Спектр ¹¹В ЯМР (DMSO-d6, δ , м.д.): 20.5. ИКспектр (NaCl, v, см⁻¹): ~1420.

Синтез II и IIa. Облучение раствора $Cs_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (1 ммоль) в ДМФА (30 мл) в течение 5 сут с помощью УФ-лампы ДРТ-400 привело к изомеризации $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакционном растворе, что контролировалось методом ¹¹В ЯМР-спектроскопии. В реакционный раствор добавляли воду (10 мл) и раствор избытка Ph₄PCl (2.1 ммоль) в воде (10 мл). Наблюдали образование белого осадка (Ph₄P)₂[iso-B₂₀H₁₈] (II), который отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход II составил 69%.

Спектр ¹¹В ЯМР (DMSO-d6, δ , м.д.): –1.60 (d, 4B), -2.44 (d, 4B), –23.97 (d, 4B), –25.75 (d, 4B), –27.12 (d, 4B). ИК-спектр (NaCl, v, см⁻¹): v_(BH) 2532, 2515, v_{(BH)BHB} 1778; δ _(BBH) 998. Спустя 4 недели из фильтрата выпали кристаллы побочного продукта $PPh_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ (IIa), которые отфильтровали и исследовали методом PCA.

Спектр ¹¹В ЯМР (DMSO-d6, δ , м.д.): 20.7. ИКспектр (NaCl, v, см⁻¹): ~1420.

ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (Люмекс, Россия) в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензии вещества в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl.

Спектры ¹¹В и ¹¹В $\{^{1}H\}$ ЯМР записывали на спектрометре Bruker AC 200 на частоте 64.297 МГц, внешний стандарт – Et₂OBF₃.

РСА. Набор дифракционных отражений для кристаллов Ia и IIa получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λ Mo K_{α} , графитовый монохроматор, ω-ф-сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода в структуре Іа уточнены независимо в изотропном приближении. Все атомы водорода в Па уточнены по модели "наездника" с тепловыми параметрами $U_{_{\rm H30}} = 1.2 U_{_{\rm 3KB}} (U_{_{\rm H30}})$ соответствующего неводородного атома (1.5 $U_{_{\rm H30}}$ для CH₃-групп). При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [31]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [32].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 1994750, 1994751).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анион [*trans*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ образуется в результате мягкого окисления *клозо*-декаборатного аниона в воде под действием окислителей, таких как FeCl₃ или Ce(IV) [30]:

$$2[B_{10}H_{10}]^{2-} + 2Ce^{4+} \xrightarrow{H_{2}O} \rightarrow [trans-B_{20}H_{18}]^{2-} + 2Ce^{3+} + 2H^{+}.$$

В литературе описано, что в растворе солей аниона [*trans*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ в ацетонитриле под действием УФ-облучения кластерный анион бора способен переходить в *изо*-изомер [*iso*- $B_{20}H_{18}$]²⁻, а при нагревании реакционного раствора или с течением времени происходит обратная реакция [33–36]:



Кроме того, твердофазная обратимая изомеризация [*trans*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ \leftrightarrow [*iso*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ изучена в кристаллах комплексов серебра(I) с Ph_3P и свинца(II) с Віру [37, 38]. При облучении комплексов серебра(I) и свинца(II) анион [*trans*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ полностью переходит в [*iso*- $B_{20}H_{18}$]²⁻; при нагревании кристаллов комплекс серебра(I) подвергается обратимой изомеризации, а комплекс свинца не подвергается. Самопроизвольная реакция [*trans*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ \rightarrow [*iso*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ в отсутствие УФоблучения изучена в реакциях комплексообразования серебра [37] и кобальта [39].

В настоящей работе изучены продукты окисления кластерных анионов бора, которые образуются в качестве побочных при получении солей $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Отметим, что результаты спектроскопических методов анализа соединений I и II полностью соответствуют данным, описанным в работах [33-39] для соединений с анионами [*trans*- $B_{20}H_{18}]^{2-}$ и [*iso*- $B_{20}H_{18}]^{2-}$.

В ИК-спектрах соединений Іа и Па присутствует уширенная полоса с максимумом около 1420 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям v(BO) в соединении; отсутствие в спектре полос в области 2500 см⁻¹ указывает на полное окисление кластерных анионов бора и отсутствие связей бор—водород. В спектрах ¹¹В ЯМР наблюдается уширенный синглет около 21 м.д., который указывает на присутствие в соединениях связей бор—кислород.

Соединение Ia получено при полном окислении *клозо*-декаборатного аниона под действием солей церия(IV). Соль церия(III) остается в реакционном растворе:

$$2\operatorname{Cs}_{2}[\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_{10}] + 2\operatorname{Ce}^{4+} \xrightarrow{\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} \\ \rightarrow \operatorname{Cs}_{2}[trans-\operatorname{B}_{20}\operatorname{H}_{18}](\mathrm{I}) + \mathrm{Ia}.$$

Соединение IIa получено из фильтрата после выведения из реакционного раствора соединения (Ph₄P)₂[*iso*-B₂₀H₁₈]. Процесс изомеризации проводили в DMF для предотвращения испарения

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

воды в ходе длительного УФ-облучения реакционного раствора:

$$\begin{bmatrix} trans-B_{20}H_{18} \end{bmatrix}^{2-} \xrightarrow{\text{DMF, } \forall \Phi \text{-oблучениe}} \rightarrow \\ \rightarrow \begin{bmatrix} iso-B_{20}H_{18} \end{bmatrix}^{2-};$$

Таблица 1. Некоторые длины	связей и валентные углы
в соединениях Ia и IIa	

Связь, Å, угол, град	Ia	IIa
sp ³ -B		
B3O4	1.476(5)	1.509(4)
B3O5	1.469(5)	1.485(4)
B3O6	1.475(4)	1.481(4)
B3O7	1.478(5)	1.508(4)
O4B3O5	111.6(3)	111.1(2)
O6B3O7	110.9(3)	110.7(2)
sp^2 -B		
B1O1	1.360(5)	1.382(4)
B1O2	1.375(5)	1.404(4)
B1O5	1.364(4)	1.362(4)
B2O2	1.382(5)	1.408(4)
B2O3	1.359(5)	1.380(4)
B2O4	1.352(4)	1.370(4)
B4O6	1.358(4)	1.357(4)
B4O8	1.355(4)	1.388(4)
B4O9	1.378(5)	1.407(4)
B5O7	1.352(4)	1.367(4)
B5O9	1.387(5)	1.403(4)
B5O10	1.352(5)	1.393(4)
O2B1O5	121.8(4)	121.8(3)
O3B2O4	119.4(4)	123.6(3)
O6B4O9	121.0(3)	121.4(3)
O7B5O9	121.0(3)	121.4(3)



Рис. 1. Кристаллографически независимая часть элементарной ячейки Іа.



Рис. 2. Кристаллографически независимая часть элементарной ячейки Иа.

$$\begin{bmatrix} iso-B_{20}H_{18} \end{bmatrix}^{2-} + 2Ph_4P^+ \xrightarrow{\text{DMF/H}_2O} \rightarrow (Ph_4P)_2 \begin{bmatrix} iso-B_{20}H_{18} \end{bmatrix} + IIa.$$

Полученные соединения образуются в реакционных растворах в результате длительного нахождения реакционной смеси в растворенном виде после выведения целевых продуктов. При этом в фильтрате протекают процессы окисления кластерных анионов бора с образованием полиборатов.

Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки (*P*2₁/*c*) кристалла Іа содержит катион Cs⁺, анион

D	Н	А	<i>d</i> (D–H), Å	<i>d</i> (H−A), Å	<i>d</i> (D–A), Å	DHA, град
01	H1	O3 ¹	0.84	1.92	2.671(4)	148.3
O3	H3	O11 ²	0.84	1.84	2.676(3)	172.3
O 8	H8	O12 ³	0.84	1.84	2.680(3)	175.0
O10	H10	$O8^4$	0.84	1.96	2.730(3)	152.4
O11	H11A	O6 ⁵	0.81	2.04	2.835(4)	168.7
O11	H11B	O7 ⁶	0.96	1.81	2.760(3)	167.1
O12	H12A	O5 ⁷	0.79	2.03	2.795(4)	164.6
O12	H12B	O4 ⁵	1.00	1.85	2.832(4)	166.8

Таблица 2. Водородные связи в Іа

 $\frac{1}{1+x,-1+y,+z;} + \frac{2}{x}, 1+y,+z; + \frac{3}{x}, 1+x,+y,+z; + \frac{4}{x}, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+x; + \frac{5}{x}, \frac{1-x,-1}{2}+y, \frac{3}{2}-z; + \frac{6}{x}, 1-x, \frac{1-y}{2}-z; + \frac{7}{x}, \frac{1-x,+y}{2}+y, \frac{3}{2}-z; + \frac{1-x,+y}{2}+z; + \frac{1-x,+y}{2}+y, \frac{3}{2}-z; + \frac{1-x,+y}{2}+z; + \frac{1-x,$

Таблица 3. Водородные связи в На

D	Н	А	d(D-H), Å	<i>d</i> (H−A), Å	<i>d</i> (D−A), Å	DHA, град
O1	H1	O1w	0.82	1.96	2.735(4)	157.9
O3	H3A	$O4^1$	0.82	2.00	2.792(3)	162.0
O8	H8A	O12 ²	0.82	2.11	2.909(6)	164.1
O 8	H8A	O13 ²	0.82	2.02	2.76(2)	150.8
O10	H10A	O7 ³	0.82	1.97	2.775(3)	165.8

анионами.

1 - x, -y, 1 - z; 2 - z, 1 - y, -z; 3 - x, -y, 1 - z.

 $[B_5O_6(OH)_4]^-$ и две молекулы воды (рис. 1). Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки IIa (*P*-1) включает аналогичный анион $[B_5O_6(OH)_4]^-$, катион PPh⁺₄, две молекулы DMF и молекулу воды (рис. 2).

В каждом случае анион $[B_5O_6(OH)_4]^-$ состоит из двух колец $[B_3O_3]$, связанных общим тетраэдрическим фрагментом $[BO_4]$ с sp^3 -гибридным атомом бора. Каждое кольцо $[B_3O_3]$ сформировано двумя плоскотреугольными фрагментами $[BO_2OH]$, в которых атом бора имеет sp^2 -гибридизацию (табл. 2). Длина связей В–О в треугольных фрагментах $[BO_2OH]$ лежит в диапазоне 1.352(4)– 1.387(5) Å для Ia и 1.357(4)–1.408(4) Å для IIa. Длина связей В–О для тетраэдрического фрагмента $[BO_4]$ в соединениях Ia и IIa составляет 1.469(5)– 1.478(5) и 1.481(4)–1.509(4) Å соответственно. Данные согласуются с результатами, опубликованными ранее для аниона $[B_5O_6(OH)_4]^-$ с другими органическими катионами [28, 39–44].

В структуре Ia анионы $[B_5O_6(OH)_4]^-$ и молекулы воды образуют 3D-пространственные сети, связанные водородными связями (табл. 3, рис. 3). Катионы цезия располагаются в пустотах, стаби-

лизируя таким образом отрицательно заряженный каркас (рис. 4).

В отличие от структуры Ia, в структуре IIa анионы $[B_5O_6(OH)_4]^-$ и молекулы воды образуют отрицательно заряженные слои, связанные водородными связями (табл. 3, рис. 5), в то время как катионы PPh₄⁺ расположены между этими слоями. Молекулы DMF располагаются в катионном слое и связаны водородными связями OH–O с

Полученные данные предоставляют новую информацию для детального изучения механизмов окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием кластерных анионов бора [45–49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом РСА изучено строение продуктов деградации кластерных анионов бора $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ и PPh₄[B₅O₆(OH)₄] · · 2DMF · H₂O, полученных при проведении окислительно-восстановительных взаимодействий с использованием *клозо*-декаборатного аниона в качестве исходного реагента.



Рис. 3. Фрагмент трехмерного каркаса, образованного водородными связями между анионами [B₅O₆(OH)₄]⁻ и молекулами воды в соединении Ia.



Рис. 4. Фрагмент упаковки соединения Іа.



Рис. 5. Фрагмент упаковки соединения Па.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Muetterties E.L., Knoth W.H.* // Polyhedral Boranes. New York: Marcel Dekker, 1968.
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 87. P. 679.
- 3. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149.
- Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2089.
- Korolenko S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 527. P. 120587. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120587

- Zhang Y., Yang L., Wang L. // Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 8145.
- Korolenko S.E., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I. et al. // J. Lumin. 2021. V. 237. P. 118156. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118156
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Churakov A.V. et al. // Polyhedron. 2019. T. 169. P. 144.
- Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 302.
- Malinina E.A., Korolenko S.E., Zhdanov A.P. et al. // J. Clust. Chem. 2021. V. 32. P. 755. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01840-5
- Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1350. https://doi.org/10.1134/S0036023621090047
- 12. Sadikin Y., Didelot E., Łodziana Z., Černý R. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 5843.
- 13. *Zhang Z., Zhang Y., Li Z. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 981.
- Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1210.
- Norman A.H., Kaczmarczyk A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2316.
- Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 440. P. 253.
- Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 657.
- Safronova E.F., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2013. V. 452. P. 240.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

- 19. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 428. P. 154.
- Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Churakov A.V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 65.
- 21. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Goeva L.V. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 141.
- Miao J., Nie Y., Chen H. et al. // Z. Naturforsch. 2011. V. 66B. P. 387.
- Nie Y., Miao J.-L., Hu C.-H. et al. // Polyhedron. 2012. V. 31. P. 607.
- 24. Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 393. https://doi.org/10.1070/RCR4795
- Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1834. https://doi.org/10.1134/S1070363221090310
- Bardin V.V., Prikhod'ko S.A., Shmakov M.M. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 50. https://doi.org/10.1134/S1070363220010089
- Topnikova A.P., Belokoneva E.L. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 204. https://doi.org/10.1070/RCR4835
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Vologzhanina A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 509. Art. 119693. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119693
- Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885. https://doi.org/10.1021/ja00906a033
- 30. Chamberland B.L., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1450. https://doi.org/10.1021/ic50020a025
- 31. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1962. V. 48. P. 729.
- 34. Hawthorne M.F., Pilling R.L., Stokely P.F., Garrett P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3704.

- Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760.
- Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1865.
- Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A. et al. // Cryst-EngComm. 2015. V. 17. P. 8870. https://doi.org/10.1039/C5CE00859J
- 38. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 692. https://doi.org/10.1134/S0022476619050020
- 39. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. C. 628. https://doi.org/10.1134/S0036023622050023
- Xuetao Xu, Kanyi Liang, Yirou Lin // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 110.
- 41. Beckett M.A., Coles S.J., Horton P.N. // J. Cluster Sci. 2017. V. 28. P. 2087.
- 42. *Sa-Ying Li, Zhi-Hong Liu //* J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. P. 913.
- 43. Yang Yang, DongSheng Fu, GuoFa Li, Yun Zhang // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. P. 639.
- 44. Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 393. https://doi.org/10.1070/RCR4795
- 45. Korolenko S.E., Goeva L.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 846. https://doi.org/10.1134/S0036023620060091
- 46. Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1854. https://doi.org/10.1134/S0036023620120165
- Matveev E. Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 187. https://doi.org/10.1134/S0036023621020121
- Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1798. https://doi.org/10.1134/S003602362112007X
- 49. Burdenkova A.V., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1616. https://doi.org/10.1134/S0036023621110036

EDN: SKBPZB ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 7, с. 939-944

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.16

МЕТОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РАСТВОРНО-ЖИДКОСТНО-ГАЗОВОЙ КОНВЕРСИИ ПЛЕНОК МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2022 г. С. А. Фатеев^{*a*, *}, Н. М. Степанов^{*a*}, А. А. Петров^{*a*}, Е. А. Гудилин^{*a*, *b*}, А. Б. Тарасов^{*a*, *b*}

^аФакультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: saf1al@yandex.ru Поступила в редакцию 24.11.2021 г. После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Предложен улучшенный способ получения тонких пленок органо-неорганического иодоплюмбата метиламмония (MAPbI₃) со структурой перовскита из слоя металлического свинца (Pb⁰) методом последовательной растворно-жидкостно-газовой химической конверсии, включающей стадию нанесения слоя галогенидов метиламмония из растворов в насыщенном метиламином изопропаноле на поверхность пленки свинца и стадию обработки парами иода. Оптимизация концентрации растворов MAI, а также введение добавки хлорида метиламмония (MACl) позволили получить однофазные пленки перовскита MAPbI₃ с улучшенной кристалличностью, на основе которых были созданы прототипы солнечных элементов с КПД до 16.8%.

Ключевые слова: гибридные галогенидные перовскиты, иодоплюмбаты, химическая конверсия, солнечные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X22070078

введение

Гибридные свинец-галогенидные перовскиты с общей формулой $APbX_3$ ($A^+ = CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+, Cs^+; X^- = Cl^-, Br^-, I^-)$ представляют новый перспективный класс гибридных галогенидных полупроводников для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике [1-6]. Несмотря на то, что большинство перовскитных солнечных элементов с рекордной эффективностью до 25.5% производят с помощью классических методов нанесения из растворов, таких как спин-коатинг (spin-coating), эти методики имеют серьезные недостатки, связанные, в частности, с использованием высокотоксичных концентрированных растворов свинца в диметилсульфоксиде и диметилформамиде [7–11]. Во избежание применения потенциально опасных для здоровья и загрязняющих окружающую среду растворов свинца было предложено несколько подходов, основанных на химической конверсии пленок металлического

свинца с использованием органических галогенидных соединений [12–16].

Недавно была предложена новая стратегия получения высококачественных перовскитных пленок путем химической конверсии пленок металлического свинца с помощью новых соединений реакционных полииодидных расплавов (**РПР**) [13, 17] с низкими температурами плавления и высокой реакционной способностью по отношению к металлическому свинцу [18, 19]. Такой подход позволяет эффективно конвертировать пленки металлического свинца (Pb⁰) в целевую фазу перовскита по следующей реакции:

$$Pb^{0} + (MA/FA)I_{3} \rightarrow (MA/FA)PbI_{3},$$
 (1)

где $MA^+ = CH_3NH_3^+$, $FA^+ = HC(NH_2)_2^+$.

Поскольку прямое нанесение жидких РПР на металлический свинец трудно контролировать с практической точки зрения из-за чрезвычайно высокой реакционной способности, высокой вязкости и отсутствия точного дозирования, необходимого для обеспечения заданной стехиометрии [20], было предложено два альтернативных подхода. Первый основан на применении растворов РПР в изопропаноле [14], а второй – на термическом напылении в вакууме иодидных органических солей (MAI/FAI) на пленку свинца с последующей обработкой парами иода и промежуточным образованием на поверхности слоя РПР, реагирующего со свинцом с образованием целевой фазы перовскита. Оба подхода позволяют получать высококачественные пленки MAPbI₃ с эффективностью до 16% для планарной архитектуры солнечных элементов [14, 15]. Однако осаждение из растворов оказывается более практичным с технологической точки зрения.

Растворимость MAI (CH₃NH₃I) в изопропаноле имеет довольно низкое значение (~0.45 M) и является недостаточной для осаждения гомогенного слоя достаточной толщины на пленку свинца. Несмотря на то, что спирты с более низкой молекулярной массой, такие как метанол, позволяют повысить растворимость до 1.5 M, MAI в этом случае кристаллизуется неравномерно, что приводит к росту отдельных кубических кристаллов на верхней части пленки свинца. Из работы [21] известно, что МАІ хорошо растворяется в метиламине (~2.7 М). С другой стороны, метиламин при комнатной температуре является газом, следовательно, скорость его удаления из соответствующих растворов должна быть очень высокой, что в сочетании с высокой растворимостью иодида метиламмония должно приводить к быстрой кристаллизации и способствовать нанесению сплошных и однородных слоев сравнительно большой толщины.

В настоящей работе показано, что насыщение изопропанола метиламином позволяет увеличить растворимость MAI более чем в 5 раз (до 2 М). С практической точки зрения такие растворы удобно использовать для нанесения на поверхность пленки металлического свинца слоя MAI достаточной толщины для его полной химической конверсии по реакции (1). Оптимизация концентрации растворов MAI, а также введение добавки хлорида метиламмония (MACl) позволили получить однофазные пленки перовскита MAPbI₃ с улучшенной кристалличностью, на основе которых были созданы прототипы солнечных элементов с КПД до 16.8%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Иодид метиламмония ($[CH_3NH_3]I = MAI, 99\%$, Dyesol), изопропанол ($C_3H_8O_2$, безводный, Sigma-Aldrich), металлический свинец (99.999%), иод (99.99%, Sigma-Aldrich) были приобретены у соответствующих производителей и использованы без очистки.

Подготовка подложек. В качестве подложекносителей использовали коммерчески доступные подложки FTO/стекло (толщина пленки FTO составляла ~700 нм). С подложек стравливали часть FTO для электрической изоляции контактных площадок анода (для предотвращения короткого замыкания между золотом и FTO при установке устройства на токосъемные контакты) и для изоляции отдельных пикселей. На каждой подложке формировалось два электрически независимых перовскитных солнечных элемента. Локальное травление FTO производили с помощью порошка металлического цинка и 4 М соляной кислоты. Далее подложки очищали механически с использованием 2%-ного раствора ПАВ (Helmanex) в воде, после чего промытую дистиллятом подложку погружали в смесь перекиси водорода (33%) и концентрированной серной кислоты в объемном соотношении 1:3 и выдерживали 10 мин для удаления органических загрязнений. После подложки промывали дистиллированной водой и высушивали потоком азота. Непосредственно перед последующими операциями подложки подвергали УФ-озонированию в течение 15 мин.

Нанесение пленок галогенидного перовскита МАРЫ₃. В работе все синтезы проводили в перчаточном боксе с безводной атмосферой. Пленки металлического свинца наносили на подложки (FTO или FTO@TiO₂) методом термического вакуумного напыления. Во всех синтезах использовали пленки свинца с толщиной 62 нм. Толщину контролировали с помощью фиксирования массы испаряемого материала и кварцевых микровесов (QCM, Quartz Crystal thickness Monitor). Растворы MAI и MAI + MACl готовили растворением заданного количества твердых галогенидов метиламмония в насыщенном метиламином изопропаноле.

Полученные растворы наносили на подложку свинца методом спин-коатинга в динамическом режиме при скорости вращения 3000 об./мин, общее время вращения составляло 30 с. При этом раствор приливали на поверхность пленки свинца сразу после достижения целевой скорости вращения, остаточное время вращения (~25 с) было необходимо для полного испарения растворителя. После завершения вращения полученные пленки состава Pb@MAI обрабатывали парами иода в течение 7 мин в закрытой чашке Петри при постоянной температуре в перчаточном боксе, наполненном сухим воздухом. После обработки парами иода все пленки отжигали на нагревательной плитке в течение 25 мин при 100°С в случае нанесения чистого MAI и при 120°С в случае нанесения смеси МАІ и МАСІ.

Изготовление перовскитных солнечных элементов. Все устройства готовили в планарной архи-



Рис. 1. Дифрактограммы пленок MAPbI₃, полученных конверсией пленок металлического свинца раствором MAI в метиламине/изопропаноле с различной концентрацией MAI (0.6, 0.8, 1.0 M) (а), морфология пленки MAPbI₃, полученной конверсией пленки металлического свинца 0.8 М раствором (б), средние значения КПД солнечных элементов, полученных с использованием растворов MAI с различной концентрацией и различным временем обработки иодом (в), размер кристаллитов и интенсивность рефлексов (110) (вставка) для пленок, полученных с использованием и без использования добавки MACl (г).

тектуре FTO/b-TiO₂/SnO₂/MAPbI₃/spiro-MeO-TAD/Au по методике, опубликованной в работе [14].

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили с использованием CuK_{α} -излучения на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) в геометрии Брегга—Брентано.

Микроморфологию образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа (**PЭM**) CarlZeiss Supra 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло 5000, 30000 и 100000.

Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрометре Flame (Ocean Optics, Великобритания), в качестве источника возбуждения использовали лазерный диод с длиной волны возбуждения 405 нм (InTop, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичной задачей разработки методики получения пленок MAPbI₂ путем химической конверсии исходных пленок металлического свинца было определение минимальной концентрации иодида метиламмония, достаточной для полной конверсии свинца с получением в результате однофазной пленки. Для этого концентрации МАІ варьировали в диапазоне 0.6–1.0 М, в результате обнаружено, что 0.6 М раствор обеспечивает неполную конверсию пленки Рь толщиной 62 нм, о чем свидетельствует рефлекс Pb⁰ при 31.3° на дифрактограмме образца, тогда как 1.0 М растворы приводят к появлению избытка МАІ в полученной пленке, что подтверждается наличием рефлекса при 15.5° (рис. 1а). В пленке МАРЫ₃, полученной путем нанесения 0.8 М раствора, на-



Рис. 2. КПД солнечных элементов, полученных с использованием 0.75 М раствора MAI с различной концентрацией MACl (a), КПД солнечных элементов непосредственно после получения (б), через 8 ч и через 7 сут после хранения в темноте на воздухе; вольт-амперная кривая солнечного элемента с рекордным значением КПД (в), спектр фотолюминесценции пленок MAPbI₃, полученных с использованием растворов с добавкой и без добавки MACl (г).

блюдается только небольшая примесь фазы PbI_2 (рефлекс при 12.7°), в то время как морфология полученной пленки является сплошной и однородной (рис. 1б).

На следующем этапе были опробованы 0.75, 0.80 и 0.85 М растворы MAI, варьировали также время обработки парами иода полученной двухслойной пленки MAI@Pb. Наибольшая эффективность преобразования энергии изготовленных солнечных элементов достигнута для 0.75 М раствора и 7 мин обработки парами иода (рис. 1в). Для улучшения кристалличности полученных пленок перовскита в раствор МАІ был добавлен хлорид метиламмония (MACl). В случае классических растворных методов получения пленок перовскита МАРЫ₃ показано, что хлорид метиламмония способствует рекристаллизации пленки перовскита в ходе отжига и полностью сублимируется при температурах выше 100°С [22], позволяя получать пленки с увеличенным размером зерен и улучшенными оптоэлектронными характеристиками.

Для полной сублимации MACl температура отжига была увеличена до 120°С. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали двукратное увеличение среднего размера зерна от 300 до 600 нм (рис. 1г). Более того, по данным РФА, кристалличность пленки в этом случае увеличивается (рис. 2г, вставка). Отсутствие встраивания хлорид-анионов в структуру MAPbI₃ подтверждается одинаковым положением рефлексов (110) на дифрактограмме (рис. 1г, вставка) и совпадением максимумов характерных пиков фотолюминесценции (рис. 2г) для пленок MAPbI₃ с добавкой и без добавки МАСІ. Следует отметить увеличение интенсивности фотолюминесценции для пленок с добавкой MACl, что можно объяснить снижением концентрации дефектов в пленке при увеличении размера зерен.

Для определения оптимального количества добавки MACl были приготовлены четыре серии устройств без добавления MACl и с 0.125, 0.175 и 0.25 М концентрацией MACl в растворе. Результаты (рис. 2a) показали, что оптимальная концен-

№ 7

2022

N⁰	<i>V</i> _{OC} , B	$I_{\rm SC}$, мА/см ²	FF, %	КПД, %	
		Без MACl			
1	1.043	21.134	0.652	15.6	
2	1.011	20.603	0.757	15.3	
3	1.005	21.034	0.741	15.9	
С добавкой MACl					
1	1.055	20.180	0.699	15.9	
2	1.040	20.582	0.697	16.7	
3	1.029	20.708	0.741	16.3	

Таблица 1. Величины напряжения холостого хода, тока короткого замыкания, фактора заполнения вольт-амперной характеристики и КПД солнечных элементов, полученных с использованием растворов с добавкой и без добавки MACl

трания MACl составляет 0.125 М, что соответствует среднему значению КПД 15.4%. В ходе изучения стабильности полученных устройств без инкапсуляции было обнаружено, что образцы с добавлением MACl демонстрируют более высокую стабильность (рис. 26). Более того, КПД устройств спустя 8 ч после изготовления оказались выше, чем первоначально измеренные, что может быть связано с частичным окислением слоя Spiro-MeOTAD [23-25]. Таким образом, рекордная эффективность составила 16.8% (рис. 2в). Анализ вольт-амперных характеристик элементов показал, что прирост КПД для солнечных элементов, изготовленных с добавлением MACl, достигается за счет повышения напряжения холостого хода, что коррелирует с более высокой кристалличностью и, предположительно, более низкой концентрацией дефектов в таких пленках (табл. 1). При этом ток холостого хода для таких солнечных элементов незначительно снижается, что может быть связано с большей шероховатостью пленок с большим размером зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый простой двухстадийный способ получения тонких пленок органо-неорганического галогенидного перовскита $MAPbI_3$ из пленок металлического свинца, основанный на осаждении MAI из нетоксичных легколетучих спиртовых растворов. Показано, что метиламин увеличивает растворимость MAI в изопропаноле в ~5 раз и обеспечивает его равномерное и однородное нанесение. Отмечено положительное влияние добавки MACl на размер зерен и кристалличность перовскитных пленок. Путем оптимизации концентрации MAI и MACl и времени обработки иодом были изготовлены устройства с эффективностью 16.8%, обладающие повышенной стабильностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 19-73-30022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с этой статьей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lin Q., Armin A., Nagiri R.C.R. et al.* // Nat. Photonics. 2015. V. 9. № 2. P. 106. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.284
- 2. De Wolf S., Holovsky J., Moon S.-J. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 6. P. 1035. https://doi.org/10.1021/jz500279b
- 3. *Li W., Wang Z., Deschler F. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 3. P. 16099. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99
- 4. *Huang J., Yuan Y., Shao Y. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 7. P. 17042. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.42
- Park N.-G., Grätzel M., Miyasaka T. et al. // Nat. Energy. 2016. V. 1. № 11. P. 16152. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.152
- Udalova N.N., Tutantsev A.S., Fateev S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1134/S0036023621020200
- Wang J., Di Giacomo F., Brüls J. et al. // Sol. RRL. 2017. V. 1. № 11. P. 1700091. https://doi.org/10.1002/solr.201700091
- Babayigit A., Ethirajan A., Muller M. et al. // Nat. Mater. 2016. V. 15. № 3. P. 247. https://doi.org/10.1038/nmat4572
- 9. *Mangrulkar M., Luchkin S.Y., Boldyreva A.G. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 3. P. 319. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.013
- 10. *Amasev D.V., Saitov S.R., Mikhalevich V.G. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 469. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.010

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

- 11. *Khudyakov D.V., Ganin D.V., Lyashedko A.D. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 456. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.006
- Fateev S.A., Shatilova A.S., Goodilin E.A. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 31. P. 20249. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02061
- 13. *Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y. et al.* // Mater. Horiz. 2017. V. 4. № 4. P. 625. https://doi.org/10.1039/C7MH00201G
- 14. *Belich N.A., Petrov A.A., Rudnev P.O. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 18. P. 20456. https://doi.org/10.1021/acsami.0c02492
- 15. *Turkevych I., Kazaoui S., Belich N.A. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2019. V. 14. № 1. P. 57. https://doi.org/10.1038/s41565-018-0304-y
- 16. *Rakita Y., Gupta S., Cahen D. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 8620. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02314
- 17. *Petrov A.A., Tarasov A.B.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 1.
 - https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00418
- Petrov A.A., Fateev S.A., Zubavichus Y.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 19. P. 5776. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02360

- Ordinartsev A.A., Petrov A.A., Dorovatovskii P.V. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 451. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.004
- 20. Grishko A.Y., Petrov A.A., Goodilin E.A. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. № 63. P. 37079. https://doi.org/10.1039/C9RA07613A
- Chen H., Ye F, Tang W. et al. // Nature. 2017. V. 550. № 7674. P. 92. https://doi.org/10.1038/nature23877
- 22. Chen J., Song J., Huang F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 32. P. 17053. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03279
- 23. *Wang S., Yuan W., Meng Y.S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 44. P. 24791. https://doi.org/10.1021/acsami.5b07703
- Sanchez R.S., Mas-Marza E. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 158. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.024
- 25. *Habisreutinger S.N., McMeekin D.P., Snaith H.J. et al.* // Apll. Mater. 2016. V. 4. № 9. P. 091503. https://doi.org/10.1063/1.4961210

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.16

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СЛОИСТЫЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЙ ИОДОПЛЮМБАТ С КАТИОНАМИ АЦЕТАМИДИНИЯ И МЕТИЛАММОНИЯ [CH₃C(NH₂)₂,CH₃NH₃]PbI₄: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. С. А. Фатеев^{*a*}, В. Н. Хрусталев^{*b*}, А. В. Симонова^{*a*}, Д. Е. Беликова^{*a*}, Е. А. Гудилин^{*a*, *c*}, А. Б. Тарасов^{*a*, *c*, *}

^аФакультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^b Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^сХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: Alexey.bor.tarasov@yandex.ru Поступила в редакцию 24.11.2021 г. После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Впервые установлено формирование органо-неорганического слоистого перовскитоподобного иодоплюмбата с упорядоченным чередованием катионов ацетамидиния (Ac^+) и метиламмония (MA^+) в межслоевом пространстве. Найдены условия роста монокристаллов фазы (Ac,MA)PbI₄ и определена ее структура, которая отличается необычно коротким расстоянием между аксиальными атомами йода в соседних слоях октаэдров, меньшим, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. Кроме того, предложена методика получения однофазных тонких пленок и изучены ключевые оптические свойства нового слоистого перовскита с помощью спектроскопии поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии.

Ключевые слова: органо-неорганические свинец-галогенидные перовскиты, перовскитоподобные йодоплюмбаты, слоистые перовскиты, кристаллическая структура, оптические свойства **DOI:** 10.31857/S0044457X2207008X

ВВЕДЕНИЕ

Органо-неорганические галогенидные перовскиты (ОНГП) являются сравнительно молодым классом материалов, активное изучение которых началось после 2009 г., когда был продемонстрирован первый перовскитный солнечный элемент с архитектурой "ячеек Гретцеля" [1]. К настоящему времени рекордный КПД солнечных батарей на основе галогенидных перовскитов достигает 25.2% [2]. Кроме того, найдено множество альтернативных областей применения ОНГП, таких как светоизлучающие устройства [3, 4], фотодетекторы [5], мемристоры. К достоинствам гибридных галогенидных перовскитов можно отнести высокий квантовый выход фотолюминесценции, возможность варьирования ширины запрещенной зоны в широких пределах [6], большую длину свободного пробега носителей заряда (до 1 мкм [7]) и необычную "толерантность" материала к дефектам [8], а также возможность получения данных материалов с помощью простых и дешевых растворных методик [9, 10]. В обширном классе ОНГП наилучшие оптические свойства демонстрируют, как правило, галогеноплюмбаты состава APbX₃, где A^+ – органический или неорганический однозарядный катион (Cs⁺, метиламмоний (MA⁺), формамидиний (FA⁺)), $X^- = Cl^-$, Br⁻, I⁻ [11].

Однако существенным недостатком гибридных галогеноплюмбатов со структурой перовскита является их низкая термическая устойчивость [12] и чувствительность к влаге [13]. В связи с этим актуальной темой исследований является поиск обладающих более высокой устойчивостью к вышеназванным факторам деградации и подобными оптоэлектронными свойствами галогенометаллатов с пониженной размерностью неорганического каркаса [14–16], в особенности слоистых перовскитоподобных галогеноплюмбатов (СПГ), в структуре которых слои со структурой перовскита чередуются со слоями органических катионов [17]. Указанные структуры, часто назы-

ваемые в англоязычной литературе "слоистыми гибридными галогенидными перовскитами", характеризуются общей формулой $(A')_{2/a}A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, где $[A']^{q+}$ представляет собой однозарядный (q = 1) или двухзарядный (q = 2) органический катион, который находится между слоями октаэдров в структуре (межслоевой катион); А⁺ – компактный однозарядный "внутрислоевой" катион, занимающий кубооктаэдрические пустоты аналогично трехмерным галогенидным перовскитам; $B^{2+} = Pb^{2+}$, Sn^{2+} и др.; *n* – количество слоев октаэлров с общими вершинами в блоке [18, 19]. В настоящее время известно более семисот различных структур СПГ, большинство из которых относится к семейству (100)-ориентированных слоистых перовскитов [20]. Большинство структур данного семейства содержат в межслоевом пространстве органические катионы одного типа, однако недавно было открыто несколько структур с упорядоченным чередованием двух различных катионов в межслоевом пространстве (так называемые АСІ-фазы) [21, 22]. К настоящему времени известно, что такие структуры образуют катионы гуанидиния ($[C(NH_2)_3]^+ = Gua^+$) в паре с катионами метиламмония или цезия, а также катионы 1,4-бутандиаммония вместе с катионами метиламмония [23]. Для всех АСІ-фаз характерны необычно малые расстояния между соседними неорганическими слоями, что способствует частичному перекрыванию орбиталей аксиальных атомов галогенов и приводит к заметному снижению ширины запрешенной зоны, а также к vвеличению дисперсии зон и, соответственно, подвижности носителей заряда и фотопроводимости. В результате подобного сочетания свойств применение ACI-фаз в качестве светопоглощающего слоя в солнечных элементах позволяет добиться для слоистых перовскитов рекордных КПД (до 18.5%) [24].

В настоящей работе впервые установлено формирование слоистого перовскитоподобного йодоплюмбата ACI-типа для пары катионов ацетамидиния (Ac⁺) и метиламмония. Найдены условия роста монокристаллов фазы (Ac,MA)PbI₄ и определена ее структура. Кроме того, предложена методика получения однофазных тонких пленок и изучены ключевые оптические свойства нового слоистого перовскита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Иодид метиламмония ([CH₃NH₃]I, MAI, 99%, Dyesol), иодид ацетамидиния ([CH₃C(NH₂)₂]I, AcI, 99%, Dyesol), иодид свинца (PbI₂, 99.999%, Ланхит), N,N-диметилформамид (HCON(CH₃)₂, ДМФА, безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich), диметилсульфоксид ((CH₃)₂SO, ДМСО, безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich) и хлорбензол $(C_6H_5Cl,$ безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich) были приобретены у соответствующих производителей и использованы без очистки. 2-Метоксиэтанол $(C_3H_8O_2$ марки "х. ч.") перед использованием осушали с помощью предварительно прокаленных при 300°С цеолитов.

Получение монокристаллов (Ac, MA)PbI₄. Кристаллы (Ac, MA)PbI₄ были выращены из раствора в безводном метоксиэтаноле, содержащем иодиды ацетамидиния (AcI) и метиламмония (MAI) и йодид свинца в соотношении 2:2:1, методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре ($C[Pb^{2+}] = 1.2$ M). Для роста кристаллов целевой фазы были также опробованы другие растворители, такие как водные растворы HI и диметилформамид, а также другие соотношения прекурсоров в метоксиэтаноле, однако в данных растворах кристаллизовались лишь желтые кристаллы гексагональной фазы AcPbI₃ либо сольватные фазы.

Нанесение тонких однофазных пленок (Ac, MA)PbI₄. Тонкие пленки (Ac, MA)PbI₄ наносили на очищенные подложки из раствора методом спин-коатинга в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (относительная влажность <1%). В качестве подложек использовали стекло, покрытое слоем легированного фтором оксида олова (FTO). Подложки были предварительно очищены раствором "пиранья" (H₂SO₄ : : H₂O₂ = 3 : 1 по объему), после чего промыты дистиллятом, высушены и обработаны озоном (в течение 15 мин под УФ-лампой).

Растворы для спин-коатинга были приготовлены растворением PbI_2 , AcI и MAI в ДМФА в стехиометрических мольных соотношениях в концентрации 1.5 или 0.75 М в атмосфере аргона. После нанесения пленки (Ac,MA)PbI₄ отжигали на плитке в течение 20 мин при 100°C.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) в Cu K_{α} -излучении (геометрия Брегга–Брентано).

Микроморфологию образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) Carl Zeiss Supra 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло 5000, 30000 и 100000.

Спектры диффузного отражения (СДО) с тонких пленок записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 (США) при 298 К в диапазоне длин волн от 250 до 850 нм.

Спектры фотолюминесценции в стационарном режиме измеряли на спектрометре Flame (Ocean Optics, Великобритания), в качестве источника возбуждения использовали лазерный ди-



Рис. 1. Фотографии кристаллов (Ac,MA)PbI₄ в ростовом растворе (a, б). Кристаллическая структура (Ac,MA)PbI₄ в проекции на плоскость (110) (b) и (011) (r), атомы йода показаны пурпурным цветом, атомы свинца и октаэдры [PbI₆] – темно-серым, атомы углерода, азота и водорода – коричневым, голубым и белым соответственно.

од с длиной волны возбуждения 405 нм (InTop, Россия).

Исследование РФА и РЭМ образцов проводили с использованием оборудования ЦКП Института общей и неорганической химии им. H.C. Курнакова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения монокристаллов (Ac, MA) PbI₄ в качестве растворителя был выбран метоксиэтанол, поскольку он, в отличие от сильнокоординирующих растворителей, не образует с компонентами системы фаз кристаллосольватов, а также характеризуется приблизительно равной растворимостью йодидов метиламмония и ацетамидиния. Следует отметить, что при равном стехиометрическом соотношении йодидов в растворе $(AcI : MAI : PbI_2 = 1 : 1 : 1)$ вместе с кристаллами целевой фазы формируются светло-желтые удлиненные кристаллы гексагональной фазы AcPbI₃. Подавить образование данной побочной фазы удается при соотношении прекурсоров 2:2:1. Из такого раствора были выращены темно-красные монокристаллы (Ac,MA)PbI₄, имеющие преимущественно форму утолщенных пластин, часто сросшихся друг с другом (рис. 1а, 1б). Один из небольших прозрачных кристаллов был выбран для расшифровки структуры.

Установлено, что выделенная фаза соответствует стехиометрии (Ac,MA)PbI₄ и характеризуется ромбической пр. гр. Pca2₁ и параметрами, представленными в табл. 1 (детальная информация о структуре, включая CIF-файл структуры, а также значения длин связей и углов между ними, представлена в находящейся в свободном доступе базе данных [25]). Структура фазы (Ac,MA)PbI₄ содержит двумерные слои связанных по четырем экваториальным вершинам октаэдров [PbI₆], чередующиеся со слоями органических катионов метиламмония и ацетамидиния (рис. 1в, 1г). Подобно открытым ранее фазам (Gua,Cs)PbI4 и (Gua, MA) PbI₄, структура характеризуется чередованием однозарядных катионов в межслоевом пространстве и величиной вектора сдвига соседних слоев октаэдров (LSF [26]), равной (0, 0.48). Предположительно, структура (Ac,MA)PbI₄ может способствовать срастанию кристаллов с параллельно расположенными слоями октаэдров, в частности по плоскостям (110) и (101), что может приводить к двойникованию и наблюдаемой форме кристаллов.

Важной особенностью структуры является малая величина межслоевого расстояния, составляющая 3.23 Å, тогда как наикратчайшее расстояние $d(I^{...}I)$ для аксиальных атомов йода соседних слоев составляет всего 4.23 Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух иодид-анионов (по 2.20 Å). Ранее с помощью метода функционала плотности для выборок экспериментальных и модельных структур было показано, что такие сокращенные контакты галоген—галоген в структуре могут приводить к уменьше-

Параметр	[CH ₃ C(NH ₂) ₂ ,CH ₃ NH ₃]PbI ₄
Брутто-формула	$C_3H_{13}I_4N_3Pb_2$
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$Pca2_1$
<i>a</i> , Å	12.36610
b, Å	18.88190
<i>c</i> , Å	12.81390
α, град	90
β, град	90
ү, град	90
Объем элементарной ячейки, Å ³	2991.9877
$ ho_{pac4}$, г/см ³	3.512
Полнота по Θ_{\max}	0.999
Фактор недостоверности (<i>R</i> ₁) для отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.1205
Добротность по F^2	1.306

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры фазы (Ac, MA) PbI_4

нию ширины запрешенной зоны на ~0.1 эВ [27. 28]. Другой важнейший параметр, влияющий на зонную структуру (средняя длина связи Pb-I в (Ac,MA)PbI₄), составляет 3.1751 Å, что немного меньше длины аналогичной связи в структуре (Gua,MA)PbI₄ (3.1874 Å). Вместе с тем среднеквадратичное отклонение длин связей и величин углов для (Ac,MA)PbI₄ значительно превышает аналогичные значения лля (Gua.MA)PbL (табл. 2). Кроме того, для структуры с катионами ацетамидиния характерны большие углы поворота октаэдров в плоскостях, перпендикулярных слоям, что и является основной причиной значительно меньшего расстояния d(I - I) при практически равных межплоскостных расстояниях.

Для корректного исследования оптических свойств нового иодоплюмбата была разработана методика получения однофазных тонких пленок. Для нанесения на стеклянные подложки методом спин-коатинга использовали растворы соответствующих йодидов в ДМФА и ДМСО в двух концентрациях по [Pb²⁺]: 1.5 и 0.75 М. Кроме того, нанесение проводили в двух режимах: с добавлением антисольвента в ходе вращения пленки и без него.

Примечательно, что пленки, полученные с использованием антисольвента, приобретали насышенную оранжевую окраску сразу после добавления хлорбензола и отличались гляншевой поверхностью и высокой прозрачностью (рис. 2а), тогда как пленки, нанесенные без данной стадии, имели сразу после нанесения бледную окраску, характерную для сольватов. После полного удаления растворителя, например посредством термической обработки, они приобретали аналогичную первым окраску, но становились более матовыми на просвет, что свидетельствует о большей неоднородности. По РЭМ-фотографиям сколов полученных пленок было установлено, что толщина порядка 800 нм достигается уже при концентрации раствора 0.75 М (рис. 2б), тогда как при более высокой концентрации толщина достигает 2 мкм. Микрофотографии поверхности также показали, что полученные с использованием антисольвента пленки имеют размер зерен порядка 50 нм и отличаются высокой однородностью (рис. 2г, 2д).

По данным РФА, пленки, полученные из растворов ДМФА с концентрацией 1.5 М без применения антисольвента как с отжигом, так и без него, содержат только целевую фазу (Ac, MA) PbI₄ и отличаются преимущественным текстурированием по направлению (h00). Кристаллизация из такого же раствора под действием антисольвента приводит к ослаблению эффекта текстурирования и одновременно к формированию незначительной примеси гексагональной фазы йодоплюмбата ацетамидиния (AcPbI₃), наиболее интенсивный рефлекс (100) которой проявляется при 11.4° (рис. 3). Введение стадии отжига при 100°С не оказывает заметного влияния ни на конечный фазовый состав, ни на кристалличность, что согласуется с наблюдаемой прямой кристаллизацией из растворов ДМФА без образования промежуточных сольватных фаз с их дальнейшим разложением и рекристаллизацией материала.

Таблина 2.	Сравнение	параметров	в структур	(Ac.MA)РbL и	(Gua.MA)PbL
I a cominga 2.	opublicitite	nupumerpor	, cipykiyp	(1 10,1111)	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	(Ouu, mi	1 014

Параметр	(Ac,MA)PbI ₄	(Gua,MA)PbI ₄
Средняя длина связи Pb–I, Å	3.1751	3.1874
Среднеквадратичное отклонение длины связи, Δ_{oct}	22.3×10^{-5}	3.8×10^{-5}
Среднеквадратичное отклонение угла связи, σ^2	13.5832	0.4085
Вектор сдвига соседних слоев октаэдров (LSF)	(0, 0.48)	(0, 0.50)
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ



Рис. 2. Фотографии тонких пленок (Ac,MA)PbI₄ на стекле (а); РЭМ-фотография скола (б) и поверхности (в) пленки после отжига, на вставке (г) показан фрагмент поверхности с большим увеличением.



Рис. 3. Дифрактограммы тонких пленок брутто-состава (Ac,MA)PbI₄ для различных условий нанесения: (*1*–4) из растворов ДМФА с C = 1.5 М, *I* – без антисольвента (AC), без отжига (T); *2* – без AC, с T; *3* – с AC, без T; *4* – с AC, с T; *4* – аналогично предыдущему, но для C = 0.75 М; *5* и *5* – с AC, с T из растворов ДМСО C = 1.5 и 0.75 М соответственно. Оранжевые линии соответствуют основным дифракционным рефлексам фазы (Ac,MA)PbI₄, серый пунктир – рефлекс (100) побочной фазы (Ac)PbI₃.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022



Рис. 4. Спектры оптического поглощения тонких пленок, снятые в режиме СДО в исходных координатах (значения нормированы для удобства сравнения) (а), перестроенные в координатах Тауца (б), снятые в режиме на пропускание (в), и соответствующие спектры фотолюминесценции (г).

Примечательно, что снижение концентрации раствора в ДМФА вдвое (до 0.75 M) позволило избавиться от побочной фазы AcPbI₃, поэтому в дальнейшем пленки для исследования оптических свойств наносили из такого раствора.

При нанесении пленок из концентрированных растворов в ДМСО, напротив, сначала формируется полупрозрачная пленка аддукта, которая, разлагаясь, приводит к формированию однофазной пленки (Ac,MA)PbI₄ с высокой кристалличностью и преимущественной ориентацией вдоль плоскостей (0k0). Однако понижение концентрации до 0.75 М приводит к значительному уширению рефлексов и появлению примеси AcPbI₃.

Спектры оптического поглощения тонких пленок (Ac, MA) PbI_4 были измерены в двух режимах: в режиме СДО (рис. 4а) и в режиме пропускания (рис. 4в). Первые более чувствительны к малым изменениям оптической плотности, поэтому позволяют более точно определить оптическую

ширину запрещенной зоны, тогда как вторые более достоверно регистрируют поглощение в области экситонного края поглощения. С целью более качественной интерпретации полученных данных вместе с тонкими пленками (Ac,MA)PbI₄ оптической характеризации были подвергнуты пленки родственного слоистого перовскита – (Gua,MA)PbI₄.

Аппроксимация края поглощения построенных в координатах Тауца спектров поглощения (рис. 4б) позволяет говорить о том, что две рассмотренные фазы обладают равной оптической шириной запрещенной зоны (2.22 эВ). При этом спектр ДО пленки (Ac,MA)PbI₄ имеет резкий край поглощения, который завершается сглаженным экситонным максимумом, тогда как спектр ДО пленки (Gua,MA)PbI₄ явно свидетельствует о наличии более узкозонной примесной фазы либо способствующих рекомбинации протяженных дефектов [29]. В то же время спектры поглощения тонких пленок двух фаз, снятые в режиме на пропускание, отличаются мало, два незначительных различия относятся к смещению экситонного максимума (Ac, MA)PbI₄ на 3-4 нм в сторону больших длин волн относительно максимума (Gua, MA) PbI₄ (рис. 4в). Наибольшее различие характерно для спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок рассмотренных фаз (рис. 4г). Тогда как йодоплюмбат ацетамидиния-метиламмония демонстрирует максимум ФЛ в области 590 нм с плечом в районе 555 нм, полоса эмиссии (Gua,MA)PbI₄ значительно смещена в красную область (основной максимум при 622 нм, побочный – при ~590–595 нм). Можно предположить. что полоса эмиссии в области 590 нм. присушая обеим фазам, относится к рекомбинации экситонов, тогда как наблюдающаяся при больших длинах волн полоса соответствует примесной или де-

Следует отметить, что указанные оптические свойства пленок (Ac, MA)PbI₄ сильно зависят от способа нанесения, в особенности спектры ФЛ. Так. добиться описанной выше "собственно" экситонной эмиссии целевой фазы удалось лишь для пленок, полученных спин-коатингом из разбавленного раствора в ДМФА (C = 0.75 M) с применением антисольвента, тогда как для пленок, нанесенных из более концентрированных растворов (рис. 3), характерна эмиссия в области 650-680 нм. Данную особенность можно объяснить более неравновесной кристаллизацией из насыщенных растворов, приводящей к формированию зародышей фаз или структурных дефектов, служащих эффективными центрами рекомбинации [29].

фектной рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован слоистый перовскитоподобный галогеноплюмбат состава (Ac,MA)PbI₄ и определена его кристаллическая структура. Синтезированное соединение относится к немногочисленному семейству фаз слоистых галогенидных перовскитов с упорядоченным чередованием катионов в межслоевом пространстве. Структура соединения примечательна необычно коротким расстоянием между аксиальными атомами йода в соседних слоях октаэдров, меньшим, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

Для изучения оптических свойств (Ac,MA)PbI₄ предложена методика нанесения тонких сплошных однофазных пленок. В результате определены оптическая ширина запрещенной зоны новой фазы (2.22 эВ), положение экситонного максимума (534 нм) и максимума фотолюминесценции (590 нм), на основании результатов сравнения спектров пленок (Ac,MA)PbI₄ и изготовленных по такой же ме-

тодике (Gua,MA)PbI₄ предположена природа наблюдаемых спектральных линий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 19-73-30022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 17. P. 6050. https://doi.org/10.1021/ja809598r
- NREL. 2020. https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf
- 3. *Cho A.H., Jeong S., Park M.-H.M. et al.* // Science (80-.). 2014. V. 350. № February. P. 1222. https://doi.org/10.1126/science.aad1818
- Lin K., Xing J., Quan L.N. et al. // Nature. 2018. V. 562. № 7726. P. 245. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3
- Dou L., Yang Y.M., You J. et al. // Nat. Commun. 2014.
 V. 5. P. 5404. https://doi.org/10.1038/ncomms6404
- 6. *Kulkarni S.A., Baikie T., Boix P.P. et al.* // J. Mater. Chem. A 2014. V. 2. № 24. P. 9221. https://doi.org/10.1039/c4ta00435c
- Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G. et al. // Science (80-.). 2013. V. 342. № 6156. P. 341. https://doi.org/10.1126/science.1243982
- Steirer K.X., Schulz P., Teeter G. et al. // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 2. P. 360. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00196
- 9. *Zhao Y., Zhu K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 23. P. 4175. https://doi.org/10.1021/jz501983v
- Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C. et al. // Nat. Mater. 2014.
 V. 13. № 9. P. 897. https://doi.org/10.1038/nmat4014
- 11. *Brenner T.M., Egger D.A., Kronik L. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. № 1. P. 15007. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7
- Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Maeda M. et al. // J. Mater. Chem. A 2018. V. 6. № 20. P. 9604. https://doi.org/10.1039/c8ta03501f
- Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 3397. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660
- Chen Y., Sun Y., Peng J. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. N
 № 2. P. 1703487. https://doi.org/10.1002/adma.201703487
- 15. Isakovskaya K.L., Nikovskii I.A., Nelyubina Y.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 365.

- ФАТЕЕВ и др.
- 16. *Usol'tsev A.N., Sokolov M.N., Fedin V.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 827.
- 17. *Katan C., Mercier N., Even J.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 5. P. 3140.
- https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00417
- Saparov B., Mitzi D.B. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 7. P. 4558.
- https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715 19. *Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 3. P. 1171.
- https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851 20. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // Chem. Mater, 2020, V. 32, № 17, P. 7383.
- https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02290
- Soe C.M.M., Stoumpos C.C., Kepenekian M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 45. P. 16297. https://doi.org/10.1021/jacs.7b09096
- 22. *Nazarenko O., Kotyrba M.R., Wörle M. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 19. P. 11552. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01204

- 23. *Li P, Liang C., Liu X.L. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 35. P. 1901966. https://doi.org/10.1002/adma.201901966
- 24. Luo T., Zhang Y., Xu Z. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 44. P. 1903848. https://doi.org/10.1002/adma.201903848
- 25. N.d. http://pdb.nmse-lab.ru/
- 26. *Marchenko E.I., Korolev V.V., Mitrofanov A. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 4. P. 1213. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03935
- 27. *Fateev S.A., Petrov A.A., Marchenko E.I. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 5. P. 1900. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00382
- 28. *Marchenko E.I., Korolev V.V., Fateev S.A. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7518. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02467
- 29. *Tutantsev A.S., Marchenko E.I., Udalova N.N. et al.* // Nanomaterials 2021. V. 11. № 12. P. 3333. https://doi.org/10.3390/nano11123333

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386+66.0+543.429.23+546.171.7

О СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА(I) $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$

© 2022 г. В. И. Салдин^{а, *}, А. Б. Слободюк^а, В. В. Суховей^а

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

**e-mail: sald@ich.dvo.ru* Поступила в редакцию 23.11.2021 г. После доработки 10.01.2022 г. Принята к публикации 19.01.2022 г.

Разработан способ получения комплекса серебра(I) [Ag₂[B₁₂H₁₂]] высокой чистоты пиролизом при 300–450°С смесей NaBH₄–KBF₄ без использования органических растворителей с его осаждением из водного раствора нитратом серебра с последующей регенерацией Ag из избытка AgNO₃. Все стадии синтеза контролировали с помощью химического и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Результаты исследования могут быть востребованы в фундаментальной и прикладной химии полиэдрических бороводородных соединений.

Ключевые слова синтез комплекса [Ag₂[B₁₂H₁₂]], пиролиз смесей NaBH₄–KBF₄, регенерация серебра **DOI:** 10.31857/S0044457X22070212

введение

В настоящее время активно ведутся исследования гетероциклических азосоединений как экологически чистых материалов для пиротехники взамен нитросоединений и перхлоратных окислителей [1, 2]. Однако при чрезмерно высоком содержании азота и, соответственно, величине энтальпии образования азогетероциклов снижается их стабильность к механическому и термическому воздействию. Этот недостаток устраняется сочетанием стабильных (не пересыщенных азотом) гетероциклов с энергоемким додекагидроклозо-додекаборатным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [3, 4]. Кроме того, додекагидро-клозо-додекабораты перспективны как термически и химически стабильные ионные жидкости [5]. К настоящему времени синтезирован и изучен довольно большой ряд подобных соединений в виде простых и комплексных солей с катионами переходных металлов [5-10]. Многие из них хорошо растворимы в воде. Чтобы не прибегать к органическим растворителям, что сводило бы на нет экологичность синтеза этих соединений, для их получения авторы [3] использовали обменную реакцию в водной среде между гидрохлоридами гетероциклов и комплексом серебра(І) [Аg₂[B₁₂H₁₂]], взятыми в мольном соотношении 2 : 1. После отделения осадка образовавшегося хлорида серебра фильтрат сушили для получения целевого соединения высокой чистоты. Такой подход ставит целью получение $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ из реакционных продуктов, содержащих анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, синтез которого можно проводить из различных исходных соединений разными способами [11–15]. Конечной стадией большинства разработанных методов является очистка аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в виде додекагидро-*клозо*-додекабората цезия [16].

Цель настоящей работы — синтез [Ag₂[B₁₂H₁₂]] высокой чистоты пиролизом смесей NaBH₄— KBF₄ без использования органических растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ проводили пиролиз смеси NaBH₄-KBF₄ в интервале температур 300-450°С согласно [15]. Для этого в герметичный цилиндрический реактор из нержавеющей стали (рис. 1) объемом 2.5 л загружали тщательно перемешанную смесь 947.7 г NaBH₄ и 1246.4 г KBF₄. В пересчете на 100%-ные реагенты мольное соотношение составляло 3.8 : 1.56. Через патрубок в крышке реактор вакуумировали и заполняли аргоном с помошью системы тройных кранов, после чего нагревали до температуры 300-450°С. После включения нагрева реактор соединяли с атмосферой через жидкостной затвор. Начало реакции, ее ход и окончание контролировали по пузырькам, выделяющимся в жидкостном затворе. После снижения скорости выделения газа до 5 пузырьков в мин нагрев прекращали и охлаждали реактор в атмосфере инертного газа. Далее 2122.5 г реакционного продукта в виде пемзообразного спека, содержащего 424.1 Г Na₂[B₁₂H₁₂], извлекали из реактора и растворяли в



Рис. 1. Схема установки пиролиза смесей NaBH₄– KBF₄: 1 - баллон с аргоном, 2 - печь, 3 - реактор, 4 тройные краны, <math>5 - ЛАТР, 6 - задатчик температуры,7 - вакуумный насос, <math>8 -жидкостной затвор.

5 л воды. Для разложения остаточного NaBH₄ и образующихся промежуточных низших полиэдрических боргидридов [11–15] к раствору добавляли плавиковую кислоту до рН 2. После отделения и промывания нерастворимого осадка получали 6 л объединенного раствора, содержащего 402.9 г Na₂[B₁₂H₁₂], что соответствует его 95.0%ному выходу из реакционного спека. Для получения [Ag₂[B₁₂H₁₂]] отбирали 25 мл раствора и добавляли к нему нитрат серебра до образования устойчивого белого осадка, который отделяли от раствора, промывали водой и сушили при 105°С до постоянного веса. Получили 3.17 г [Ag₂[B₁₂H₁₂]], что соответствует выходу 99.0% в пересчете на $Na_{2}[B_{12}H_{12}]$, содержащийся в аликвоте. Из раствора, полученного после отделения $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и содержащего избыток AgNO₃, добавлением NaCl осажлали AgCl. После отделения и промывки осалка серебро регенерировали из хлорида действием известных восстановителей: NaBH₄, гидразин-гидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$, пероксида водорода H_2O_2 .

Осадки из растворов отделяли центрифугированием с использованием напольной центрифуги К 70 D (ГДР) или фильтрованием.

В качестве исходных реагентов использовали NaBH₄ (95.0%, AO "Авиабор", Дзержинск); KBF₄ (99.0%); плавиковую кислоту (х. ч., OAO "Галоген", Россия); AgNO₃ (99.9%, OOO "Бертуз"); H₂O₂ (мед. ТУ-2123-001-50908650-03, ГОСТ 177-88, НеваРеактив); сульфат гидразина 98.5%-ный (Реахим, Иркутск); NaCl (ч. д. а.); NaOH (ч. д. а.).

N₂H₄ · H₂O получали отгонкой при нагревании смеси сульфата гидразина с NaOH по методике [17].

Анализ исходного NaBH₄ и содержания его остатка в спеке проводили иодометрическим титрованием [18].

Количественное определение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в анализируемых образцах находили весовым методом в виде $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ [19].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Advance D8 по методу Брегга—Брентано ($\lambda Cu K_{\alpha}$).

ИК-спектры веществ регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ на ИК-спектрометре IFS Equinox-55S при комнатной температуре. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с KBr.

Спектры MAS ЯМР ¹¹В (T= 305 К, частота вращения образца 12 кГц) и жидких образцов записывали на многоядерных спектрометрах ЯМР Bruker Advance AV-300 (B_0 = 7.04 Тл) и Bruker WP-80 (B_0 = 1.09 Тл). Измерение химических сдвигов резонансных линий проводили с использованием в качестве внешнего стандарта (C_2H_5O)₂ · BF₃ (¹¹B) с ошибкой ≤1 м.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спека показал, что он содержит 1.98% остаточного NaBH₄, что соответствует 95.6%-ной степени его разложения [15]. Содержание аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в полученном спеке в пересчете на Na₂ $[B_{12}H_{12}]$ составляет 19.98%. Это превышает количество Na₂ $[B_{12}H_{12}]$, которое теоретически может образоваться из исходного NaBH₄ по схеме: 12NaBH₄ \rightarrow Na₂ $[B_{12}H_{12}]$. Как предположили авторы [20], при пиролизе смесей NaBH₄–NaBF₄ образование аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ может проходить с участием бора тетрафторборатного компонента согласно уравнению реакции:

$$19\text{NaBH}_4 + 5\text{NaBF}_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} + 20\text{NaF} + 26\text{H}_2\uparrow.$$
(1)

Это подтверждено и для смесей NaBH₄-KBF₄ [15, 21]:

$$19 \text{NaBH}_4 + 5 \text{KBF}_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2 \text{K}_2 [\text{B}_{12}\text{H}_{12}] + 19 \text{NaF} + \text{KF} + 26 \text{H}_2 \uparrow .$$
(2)

По данным РФА (рис. 2), основными составляющими спека являются побочный NaF и KBF₄. Наличие последнего объясняется тем, что для лучшего использования более дорогого реагента он был взят с избытком по отношению к NaBH₄ (3.8 : 1.56) по сравнению со стехиометрией реакции (1) (3.8 : 1). Это обычный прием, используемый в гетерофазных реакциях. Кроме того, в спеке присутствуют целевой $K_2[B_{12}H_{12}]$, а также KF, являющийся побочным продуктом пиролиза



Рис. 2. Рентгенограмма продукта пиролиза смеси NaBH₄-KBF₄.



Рис. 3. ИК-спектр продукта пиролиза смеси NaBH₄-KBF₄.

этой смеси. Потемнение спека по сравнению с исходной смесью $NaBH_4$ — $NaBF_4$ и его водных растворов говорит о наличии аморфного бора. Его образование происходит в ходе пиролиза по реакции, параллельно идущей по другому механизму, предложенному ранее в [22]:

$$36 \text{NaBH}_4 + 10 \text{NaBF}_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 3 \text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] + 40 \text{NaF} + 10\text{B} + 54 \text{H}_2\uparrow.$$
(3)

Из анализа ИК-спектра спека (рис. 3) следует, что он содержит анион BH_4^- (полосы поглощения при 1122, 2224, 2294, 2386 см⁻¹) [23] и анион BF_4^- (518, 533, 961, 1030, 1080 см⁻¹) [24], а также анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (735, 1080, 2480 см⁻¹ [11, 13, 22]). Наличие в смеси гигроскопичного фторида калия КF приводит к увлажнению спека и вызывает гидролиз остаточного NaBH₄. Поэтому в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения кислородных соединений бора (800, 1460 и 3230 см⁻¹ [24]) и воды (1640, 3530 см⁻¹ [24]).

Присутствие неразложившегося до конца тетрагидробората подтверждается довольно бурным выделением газа при обработке спека водой. Как правило, кроме остатков тетрагидробората в продуктах синтеза могут содержаться низшие полиэдрические боргидридные анионы: $[B_3H_8]^-$, $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_{13}]^-$, $[B_{11}H_{14}]^-$ [11–14]. В условиях выбранного способа получения [15, 21] в температурном интервале 300–450°С веро-



Рис. 4. Спектр MAS ЯМР ¹¹В продукта пиролиза смеси NaBH₄–КВF₄.

ятность сохранения низших полиэдрических анионов мала, поскольку они все переходят в самый стабильный анион [B₁₂H₁₂]^{2–}. Возможно, они все же присутствуют в спеке в небольшом количестве. Это подтверждается спектром MAS ЯМР¹¹В спека (рис. 4). Резонансный сигнал с химическим сдвигом в области -40 м.д. относится к остаточному NaBH₄, a 0 м.д. – к избыточному KBF₄. Резонансный сигнал с химическим сдвигом вблизи -15 м.д. характеризует анион [B₁₂H₁₂]²⁻ [11, 13]. Явные сигналы других полиэдрических гидроборатов в спектре отсутствуют, хотя незначительная их примесь может маскироваться на фоне правого крыла сигнала аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Отмечается, что низшие полиэдрические боргидридные анионы гидролитически более устойчивы, чем тетрагидроборатный [11-14]. При приливании избытка AgNO₃ к раствору спека, величина pH которого доведена до 4-5 для разложения остатков тетрагидробората, происходит образование светлого осадка. При отделении, промывке и сушке осадка он чернеет. Это подтверждает присутствие низших полиэдрических боргидридных анионов, которые также образуют плохо растворимые комплексы, как [Ag₂[B₁₂H₁₂]]. По-видимому, они менее устойчивы на свету и постепенно разлагаются с выделением серебра. Однако в кислых условиях при рН 2-3 [11-14] низшие полиэдрические гидробораты разлагаются, поэтому осадок [Ag₂[B₁₂H₁₂]] остается белым не только в растворе, но и после сушки. Следует иметь в виду, что в ходе гидролиза боргидридов идет защелачивание раствора. Поэтому надо периодически добавлять кислоту до установления устойчивой кислой среды с pH 2–3. Важно также помнить, что в более кислых средах возможно образование гидроксозамещенных *клозо*-гидроборатов [25], чего нельзя допускать и контролировать эту стадию выделения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Выбор кислоты для гидролиза боргидридных соединений определяется схемой выделения. Например, в известковой схеме [26] для выделения и очистки аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ удобно использовать фтористоводородную кислоту HF, чтобы не вносить дополнительные примеси и утилизировать фтористые соединения в виде CaF₂, являющегося исходным сырьем для всей химии фтора. В отличие от концентрата флюорита, он не содержит примеси кремния, от которой трудно освободиться.

Фтористоводородная кислота подходит также для варианта очистки и выделения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в виде $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$, поскольку фторид серебра, в отличие от хлорида, хорошо растворим и не будет загрязнять целевое соединение. Осаждение [Ag₂[B₁₂H₁₂] проводили (рис. 5) после гидролиза примесных боргидридных соединений и отделения осадка (весь KBF₄, большая часть NaF, B). При добавлении к фильтрату, содержащему хорошо растворимые K₂[B₁₂H₁₂] и KF (с незначительной примесью NaF, KBF₄, HF и B), раствора AgNO₃ выпадает осадок [Ag₂[B₁₂H₁₂]]. Чистоту фильтрата от примесных полиэдрических боргидридных анионов контролировали с помощью ¹¹В ЯМР-спектроскопии. Для осаждения [Ag₂[B₁₂H₁₂]] следует использовать избыток азотнокислого серебра [19]. При недостатке AgNO₃ образуется растворимый комплекс $[Cat[AgB_{12}H_{12}]]$, в котором $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ выступает в роли внутрисферного аниона [27]. Это же характерно и для других полиэдрических клозо-боратов [28, 29]. Кроме того, при избытке AgNO₃ растворы хорошо осветляются, а осадки [Ag₂[B₁₂H₁₂]] легче фильтруются. Благодаря нерастворимости получаемый [Ag₂[B₁₂H₁₂]] отличается высокой чистотой. Его спектр MAS ЯМР ¹¹В представлен на рис. 6. Резонансный сигнал с химическим сдвигом -14.7 м.д. относится к аниону $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [11, 13]. Спектр не содержит резонансных сигналов ни посторонних полиэдрических боргидридных анионов, ни кислородных соединений бора.

Чтобы этот способ был экономически приемлемым, необходимо избегать потерь серебра в виде AgNO₃, взятого в избытке. Исследовано несколько вариантов его осаждения: под действием NaBH₄, пероксида водорода H_2O_2 и гидризингидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$. Установлено, что из-за низкой концентрации AgNO₃ в растворе, образующемся после отделения осадка [Ag₂[B₁₂H₁₂]] и его тщательной отмывки, серебро восстанавливается



Рис. 5. Принципиальная схема получения [Ag₂[B₁₂H₁₂]].

с образованием ультрадисперсной трудно фильтруемой взвеси. Поэтому предварительно проводили концентрирование AgNO₃ с помощью NaCl до AgCl (рис. 5), который хорошо фильтруется и отмывается. Наиболее пригодным для восстановления серебра показал себя H_2O_2 . После добавле-



Рис. 6. Спектр MAS ЯМР 11 В конечного $[Ag_2[B_{12}H_{12}]].$

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

ния к водной дисперсии AgCl пероксида водорода и NaOH серебро выпадает в виде темного, относительно крупного и легко фильтруемого порошка. Два других исследованных восстановителя – NaBH₄ и N₂H₄ · H₂O – являются более дорогими и токсичными по сравнению с H₂O₂. После растворения полученного порошка в азотной кислоте образующийся нитрат серебра может быть возвращен на осаждение $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в виде $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование нитрата серебра для выделения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в виде $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ является вполне обоснованным. Следует отметить, что широко применяющийся способ очистки через стадию образования соли $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ [16] не подходит из-за низкой растворимости тетрафтороборатов калия и цезия. Указанный подход также имеет преимущества по сравнению с известковой схемой [26]. Во-первых, выделение $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ происходит в начале переработки реакционного спека и протекает с высоким выходом, поскольку он не теряется с промывными растворами благодаря его практически

полной нерастворимости. В известковой схеме [26] растворы, содержащие растворимые додекагидро-*клозо*-додекабораты, теряются в сильнообводненных глинообразных осадках Ca(OH)₂. Для повышения степени извлечения следует проводить многократную отмывку осадков, что приводит к накоплению в целевых додекагидро-*клозо*додекаборатах примеси Ca(OH)₂. Во-вторых, благодаря низкой растворимости [Ag₂[B₁₂H₁₂]] обладает высокой чистотой, так как все примеси полностью удаляются при промывке. В-третьих, использование нитрата серебра по замкнутому циклу не приводит к заметному удорожанию конечного продукта.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Steinhauser G., Klapotke T.M. // Ang. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3330. https://doi.org/10.1002/anie.2007045
- Wang H.-R., Zhang C., Hu B.-C. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 8. P. 1783. https://doi.org/10.3390/molecules25081783
- 3. *Hanumantha M., Muralidharan K.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8854. https://doi.org/10.1039/c3dt32834a
- 4. Sharon P, Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019.
 V. 157. № 1. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055
- 5. *Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. № 6-7. Р. 638. [*Сиваев И.Б.* // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6-7. С. 638]. https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9
- *Zhang Z., Zhang Y., Li Z. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 8. P. 981. https://doi.org/10.1002/ejic.201701206
- Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. Р. 1210. [Малинина Е.А., Кочнева И.К., Авдеева В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1031.] https://doi.org/10.1134/S0036023619100085
- Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 184. P. 114566. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566
- Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Т. 66. № 9. С. 1350. [Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1255.] https://doi.org/10.1134/S0036023621090047
- Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Т. 66. № 9.
 С. 1289. [Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.] https://doi.org/10.1134/S0036023621090151

- Ellis I.A., Gaines D.F., Schaeffer R. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 23. P. 3885.
- 12. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А.В. // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 9. С. 1297.
- 13. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679.
- Bykov A.Y., Mal'tseva N.N., Generalova N.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. Р. 1321. [Быков А.Ю., Мальцева Н.Н., Генералова Н.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1474.] https://doi.org/10.1134/S003602361311003X
- 15. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатьева Л.Н. и др. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 13. С. 615. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-13-615-619
- 16. *Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Куликова Л.Н.* // Коорд. химия. 1976. Т. 2. № 11. С. 1574.
- 17. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. Кнунянц И.Л. и др. М.: Сов. энцикл., 1998. Т. 1. 623 с.
- Норкус П.К. // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 6. С. 908.
- 19. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О.А. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1382.
- 20. *Rude L.H., Filso U., D' Anna V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 41. P. 18185. https://doi.org/10.1039/c3cp52815d
- Saldin V.I., Sukhovey V.V., Savchenko N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 5. Р. 630. [Салдин В.И., Суховей В.В., Савченко Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 661.] https://doi.org/10.1134/S0036023616050193
- Кузнецов Н.Т. // Исследования по неорганической химии и химической технологиии. Сб. научн. тр. ИОНХ / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Наука, 1988. 78 с.
- 23. *Мальцева Н.Н., Хаин В.С.* Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.
- 24. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 25. Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 6. P. 1163.
- 26. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатьева Л.Н. и др. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 1. С. 1.
- 27. Drozdova V.V., Malinina E.A., Belousova O.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 7. Р. 1024. [Дроздова В.В., Малинина Е.А., Белоусова О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1105.] https://doi.org/10.1134/S0036023608070097
- 28. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5. P. 389. https://doi.org/10.3390/cryst10050389
- 29. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. Р. 519. [Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 457.] https://doi.org/10.1134/S1070328421080017

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

= КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ =

УДК 547-38+546.87

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-БИПИРИДИНИЯ

© 2022 г. С. П. Балабанова^{*a*}, П. А. Буйкин^{*a*, *b*, *c*, *, А. Б. Илюхин^{*b*}, А. Ю. Руденко^{*d*}, П. В. Дороватовский^{*e*}, А. А. Корлюков^{*c*}, В. Ю. Котов^{*a*, *b*}}

^а Научно-исследовательский университет "Высшая школа экономики", ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия ^dИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

^еНаииональный исследовательский иентр "Курчатовский институт".

пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: peterzzz@mail.ru Поступила в редакцию 27.11.2021 г. После доработки 22.12.2021 г. Принята к публикации 17.01.2022 г.

Получены и структурно охарактеризованы новые гибридные галовисмутаты 2,2'-бипиридиния ([bipyH]⁺) I и II, 7,8-дигидро-6H-дипиридо[1,2-a:2',1'-c][1,4]диазепин-5,9-диия ([bipyC₃]²⁺) III, 6,7,8,9-тетрагидродипиридо[1,2-a:2',1'-c][1,4]диазоцин-5,10-диия ([bipyC₄]²⁺) IV и 1,1'-(пентандиил)*бис*(2,2'-бипиридиния) ((bipyH)₂C₅]⁴⁺) V. В структуре I присутствуют монопротонированный катион 2,2'-бипиридиния и изолированный анион [Bi₂Br₁₀]⁴⁻. Бромовисмутат 2,2'-бипиридиния II содержит полимерный анион [BiBr₄]^{*n*-} и изоструктурен ранее описанному иодовисмутату. Бромовисмутат III включает в свой состав анионы [BiBr₆]³⁻ и молекулы воды. Иодовисмутат [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] (VI) изоструктурен IV. В структуре V присутствуют катионы [(bipyH)₂C₅]⁴⁺ и три вида анионов: [Bi₂Br₁₀]⁴⁻, [BiBr₆]³⁻ и Br⁻. Соединения I, III и VI выделены в чистом виде. Значения оптической ширины запрещенной зоны для них составляют 2.84, 2.88 и 2.11 эВ соответственно.

Ключевые слова: гибридные галовисмутаты, кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны **DOI:** 10.31857/S0044457X22070030

введение

Гибридные галовисмутаты представляют значительный интерес для химиков и материаловедов благодаря разнообразию их физических свойств [1-8], обусловленных различным строением входящих в их состав галовисмутат-анионов [9-14]. Активное изучение гибридных галогенидов висмута началось в 90-х гг. прошлого столетия [15, 16]. В настоящее время внимание исследователей уделяется поиску новых соединений. обладающих низкими значениями ширины запрещенной зоны (Е,) [17] и хорошим оптическим поглощением [18], которые рассматриваются в качестве перспективных светопоглощающих материалов в фотовольтаике [19-21], фотодетекторах [22, 23] и фотодиодах [24]. Известно, что соединения, в кристаллической структуре которых есть полимерные линейные анионы $[\operatorname{BiX}_5]_n^{2n-}$, обладают низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны. Среди этих соединений можно выделить иодовисмутат 1,1'-(1,5-пентандиил)*бис*(4-метилпиридиния) [25], бромовисмутат 2-бромпиридиния [26], галовисмутаты метилвиологена [27-29] и 4,4'-аминобипиридиния [30]. Производные 2,2'-бипиридина (bipy) близки по строению к катиону метилвиологена, и можно ожидать, что такие соединения будут проявлять необычные оптические свойства. Недавно был получен бромовисмутат 9.10дигидро-8а,10а-диазонияфенантрена (схема 1) состава [bipyC₂]₆(H₃O)₃[BiBr₅]₆[BiBr₆] [31], содержащий полимерные анионы $[BiBr_5]_{n}^{2n-}$. Кристаллы этого соединения имеют желтую окраску, что косвенно свидетельствует о достаточно низком для бромовисмутатов значении E_g .



Схема 1. Катион 2,2'-бипиридиния (a); 9,10-дигидро-8а,10а-диазонияфенантрен (b, *n* = 2); 7,8-дигидро-6H-дипиридо[1,2-a:2',1'-c] [1, 4]диазепин-5,9-диия (b, *n* = 3); 6,7,8,9-тетрагидродипиридо[1,2-a:2',1'-c] [1, 4]диазоцин-5,10-диия (b, *n* = 4); 1,1'-(пентандиил)*бис*(2,2'-бипиридиния) (в).

В литературе известно несколько галовисмутатов производных 2,2'-бипиридина. Среди них хлоровисмутаты 2,2'-бипиридиния с анионами [Bi₂Cl₉]³⁻ и [Bi₄Cl₂₀]⁸⁻ [32]; иодовисмутаты 2,2'бипиридиния с анионами $[BiI_4]_n^{n-}$ и $[Bi_2I_{10}]^{4-}$ [32], $[Bi_2I_9]^{3-}$ [33] и $[Bi_3I_{11}]_n^{2n-}$ [34]; а также изоструктурные хлоро- и бромовисмутаты N-метил-2,2'-бипиридиния с анионом $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ [35]. В перечисленных кристаллических структурах ионы 2,2'бипиридиния моно- и дипротонированы. В Кембриджской базе структурных данных [36] отсутствуют сведения о галовисмутатах производных 2,2'-бипиридина с алкильными цепями, содержащими более чем два атома углерода. В настоящей работе сообщается о получении новых гибридных галовисмутатов производных 2,2'-бипиридина, их кристаллической структуре и оптических свойствах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [bipyH]₄[**Bi**₂**Br**₁₀] (I). К 25 мл 0.04 М раствора ВіВг₃ в 2 М НВг добавляли 50 мл 0.04 М раствора 2,2'-бипиридина в 2 М НВг. Выпавший светложелтый кристаллический осадок [bipyH]₄[Bi₂Br₁₀] отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. По данным РФА, (рис. S1a) полученный продукт является однофазным. Выход 0.77 г (83%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. $P\overline{1}$, a = 13.4421(4), b = 13.8834(5), c = 13.9117(5) Å, $\alpha = 89.328(2)^\circ$, $\beta = 76.115(3)^\circ$, $\gamma = 85.393(4)^\circ$, $R_{exp} = 2.39\%$, $R_{wp} = 5.18\%$, $R_p = 4.02\%$, GOF = 2.17. Ниже приведены результаты элементного CHN-анализа.

	С	Η	Ν			
Найдено, %:	26.00;	2.00;	6.02.			
Для C ₄₀ H ₃₆ N ₈ Bi ₂ Br ₁₀ (1845.78)						
рассчитано, %:	26.03;	1.97;	6.07.			

Изменение мольного соотношения реагентов BiBr₃ и 2,2'-бипиридина с 1 : 2 на 2 : 1 приводит к образованию продукта, содержащего фазу [bipyH][BiBr₄] (**II**) наряду с основной фазой I. По данным РФА (рис. S1b), выделенный продукт содержит 77 (±1)% фазы I и 23 (±1)% фазы II. Детали уточнения по Ритвельду: I – пр. гр. *P*Ī, a = 13.4430(6), b = 13.8829(8), c = 13.9145(9) Å, $\alpha =$ $= 89.346(4)^{\circ}, \beta = 76.148(5)^{\circ}, \gamma = 85.320(6)^{\circ};$ II – пр. гр. C2/c, a = 11.9937(10), b = 17.8031(13), c = 7.4039(6) Å, $\beta = 94.605(6)^{\circ}; R_{exp} = 2.35\%, R_{wp} = 5.28\%, R_{p} =$ = 4.10%, GOF = 2.25.

Синтез дибромидов производных 2,2'-бипиридина. Синтез проводили путем взаимодействия 2,2'бипиридина с соответствующими 1,*n*-дибромалканами (*n* = 3–5). В круглодонной колбе объемом 100 мл растворяли 2,2'-бипиридин (1.00 г. 6.40 ммоль) в 50 мл 1.1'-дибромалкана. Полученный раствор нагревали на магнитной мешалке с температурой рабочей поверхности 170-200°С с обратным холодильником при перемешивании в течение 6 ч. После охлаждения белый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали ацетоном и сушили на воздухе при температуре 95°С. В случае образования [bipyC₃]Br₂ выход продукта значительно превосходит выход в работе [37]. [biруС₃]Вг₂. Выход 2.19 г (95%). ¹Н ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆), δ: 9.50 (д, 2H), 8.93 (т, 2H), 8.50 (д, 2H), 8.48 (т, 2Н), 5.11 (д, 2Н), 4.47 (м, 2Н), 2.78 (м, 2Н).

Согласно данным ¹Н ЯМР, взаимодействие 2,2'-бипиридина с 1,4-дибромбутаном и 1,5-дибромпентаном в этих же условиях приводит к получению смеси продуктов [bipyC₄]Br₂ или [(bi-py)₂C₅]Br₂ (возможно в протонированной форме), а также бромида 2,2'-бипиридилия. Содержание [bi-pyC₄]Br₂ и [(bipy)₂C₅]Br₂ в полученных смесях не превышает 15 мол. %.

Синтез [bipyC₃]₃[BiBr₆]₂ · H₂O (III). К раствору [bipyC₃]Br₂ (0.358 г, 1.00 ммоль) в 25 мл 2 М HBr добавляли 0.04 М раствор BiBr₃ (25 мл) в 2 М HBr. Выпавший светло-желтый осадок [bipyC₃]₃[BiBr₆]₂ · H₂O отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. По данным РФА (рис. S1c), полученный продукт является однофазным. Выход 0.49 г (49%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. *Рссп, а* = 22.3996(5), *b* = 15.4264(3), *c* = 15.7709(5) Å, $R_{exp} = 1.33\%$, $R_{wp} = 3.74\%$, $R_p = 2.87\%$, GOF = 2.82.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	23.66;	2.18;	4.25.
Для C ₃₉ H ₄₄ N ₆ Bi ₂ Br ₁₂ O	(1989.62)		
рассчитано, %:	23.52;	2.21;	4.22.

Выращивание кристаллов [bipyC₄]₂[Bi₂I₁₀] (IV). К раствору полученной ранее смеси дибромида [bipyC₄]Br₂ и бромида 2,2'-бипиридилия (0.372 г) в 40 мл H₂O добавляли 60 мл раствора, содержащего Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (1.94 г, 4.00 ммоль) и KI (13.3 г, 78 ммоль). Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. Из полученного оранжевого порошка механически были выделены отдельные кристаллы [bipyC₄]₂[Bi₂I₁₀].

Выращивание кристаллов $[(bipyH)_2C_5]_2[Bi_2Br_{10}]$ [BiBr₆]Br · 3H₂O (V). К раствору полученной ранее смеси дибромида $[(bipy)_2C_5]Br_2$ и бромида 2,2'-бипиридилия (0.386 г) в 25 мл 2 М НВг добавляли 25 мл 0.04 М раствора BiBr₃ в 2 М НВг. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. В полученном порошке наряду с соединением I были обнаружены отдельные кристаллы $[(bipyH)_2C_5]_2[Bi_2Br_{10}][BiBr_6]Br · 3H_2O.$

Синтез [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] (VI). К раствору дибромида [bipyC₃]Br₂ (0.358 г, 1.00 ммоль) в 40 мл H₂O добавляли 60 мл раствора, содержащего Bi(NO₃)₃ · · 5H₂O (1.94 г, 4.00 ммоль) и KI (13.3 г, 78 ммоль). Выпавший оранжевый осадок [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. По данным РФА (рис. S1d), полученный продукт является однофазным. Выход 0.84 г (81%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. $P2_1/n$, a = 20.149(4), b == 11.634(3), c = 20.327(7) Å, $\beta = 115.468(15)^\circ$, $R_{exp} =$ = 1.41%, $R_{wp} = 2.20\%$, $R_p = 1.66\%$, GOF = 1.56.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	15.03;	1.24;	2.71.
Для С ₂₆ Н ₂₈ N ₄ Bi ₂ I ₁₀ (2083.5	5)		
рассчитано, %:	14.99;	1.35;	2.69.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Экспериментальные данные для соединений I–V получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 ($\lambda Mo K_{\alpha}$, графитовый монохроматор; ЦКП ИОНХ РАН) [38] (табл. S1). Поглощение учтено

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [39]. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Уточнение проведено полноматричным анизотропно-изотропным МНК. Кристаллы I невысокого качества, что определяет высокий пик в разностном Фурье-синтезе (2.6 е/Å³). Заселенности разупорядоченных фрагментов в структуре V получены при изотропном уточнении с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующем уточнении фиксировались. Все расчеты выполнены по программам Shelxs и Shelxl [40].

Экспериментальные данные для структур I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2122720–2122724; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение, позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение). Диапазон измерений 2 $\theta = 5^{\circ}-50^{\circ}$ для всех образцов. Полнопрофильный анализ порошков проведен с помощью программы TOPAS 4.2 [41]. Уточнение по Ритвельду проводили с использованием структурных моделей I–III.

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics модель QE65000 в диапазоне частот 11000–50000 см⁻¹ при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах зависимости функции Кубелки– Мунка [42] от энергии света (рис. S2). Для получения функции Кубелки–Мунка использовали уравнение:

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

где $F(R_d)$ — абсолютное отражение слоя образца. Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) оценивали экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на $F(R_d) = 0$.

Спектры ¹**Н ЯМР** регистрировали на спектрометре Bruker Avance 600 (600 МГц) в DMSO- d_6 при 303 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия 2,2'-бипиридина (2 экв) с BiBr₃ (1 экв) в сильнокислой среде получен однофазный [bipyH]₄[Bi₂Br₁₀] (I) ($E_g = 2.84$ эВ). Структура I образована катионами монопротонированного бипиридина и центросимметричными анионами [Bi₂Br₁₀]^{4–} (рис. 1). Каждый анион посредством водородных связей N–H…Br объединяет четыре катиона (рис. S3a). Стекинг-взаимодействия между катионами объединяют струк-



Рис. 1. Поликристаллический сросток и фрагмент структуры І.



Рис. 2. Монокристалл и строение анионной 1D-цепи в структуре II.

турные единицы в слои (рис. S3b). Кратчайшие контакты Br…Br составляют 4.14 и 4.28 Å.

При уменьшении соотношения 2,2'-бипиридина и BiBr₃ до 1 : 1 и 1 : 2 не происходит образования чистых продуктов. В последнем случае наблюдали образование кристаллов [bipyH][BiBr₄] (II) наряду с основной фазой І. По данным РФА, содержание фазы II в полученной смеси составляет 23%. В структуре II катион [bipyH]⁺ разупорядочен вокруг оси 2, строение 1D-цепей аниона (рис. 2) характерно для подобных структур. Соединение изоструктурно иодовисмутату 2,2'-бипиридиния, описанному в [32]. Кратчайший контакт Br…Br составляет 4.03 Å.

С целью изучения кристаллических структур N,N'-дизамещенных 2,2'-бипиридинов были получены галовисмутаты с катионами [bipyC₃]²⁺, [bipyC₄]²⁺ и [(bipyH)₂C₅]⁴⁺ (два последних в смеси с галовисмутатами 2,2'-бипиридилия). Однофазный бромовисмутат [bipyC₃]₃[BiBr₆]₂ · H₂O (III) ($E_g = 2.88$ эВ) был получен при взаимодействии дибромида [bipyC₃]Br₂ с BiBr₃ в сильнокислой среде. Один из катионов [bipyC₃]²⁺ (рис. 3) в структуре III расположен на оси 2, кристаллиза-



Рис. 3. Фрагмент структуры III.



Рис. 4. Фрагмент структуры IV.

ционная молекула H_2O находится в обширной полости и разупорядочена вокруг центра инверсии. Анионы $[BiBr_6]^{3-}$ расположены далеко друг от друга, в результате кратчайшие контакты Br...Br значительно больше, чем в остальных структурах, и составляют 5.10 Å.

Иодовисмутаты [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀](VI) ($E_g = 2.11$ эВ) и [bipyC₄]₂[Bi₂I₁₀](IV) были выделены из слабокислых растворов, содержащих соответствующие дибромиды, Bi(NO₃)₃ и KI. Соединение VI кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ и является однофазным. Параметры кристаллической решетки при 100 К: a = 19.960, b = 11.570, c = 20.217 Å, $\beta = 115.12^{\circ}$ [43]. Сопоставление данных РСА и РФА для VI и IV позволяет утверждать, что эти соединения изоструктурны. В структуре IV (рис. 4) кристаллографически независимый катион находится в общей позиции, а анион – на центрах симметрии. Кратчайшие контакты I…I составляют 4.34 и 4.37 Å. Отдельные кристаллы бромовисмутата [(bipyH)₂C₅]₂[Bi₂Br₁₀][BiBr₆]Br · 3H₂O (V) были извлечены из продукта взаимодействия смеси, содержащей дибромид [(bipy)₂C₅]Br₂ и BiBr₃ в сильнокислой среде. Структура V образована катионами [(bipyH)₂C₅]⁴⁺ (рис. 5), анионами трех типов ([Bi₂Br₁₀]²⁻, [BiBr₆]³⁻, Br⁻) и кристаллизационными молекулами H₂O. Оба комплексных аниона расположены на центрах инверсии, анион [Bi₂Br₁₀]²⁻ упорядочен, в то время как в анионе [BiBr₆]³⁻ атом Bi и один из атомов Br разупорядочены. Анион Br⁻ по статистике занимает одну позицию с молекулой H₂O (расстояние Br…O 0.39 Å). Кратчайшие контакты упорядоченных атомов Br…Br составляют 3.56 и 3.96 Å.

Значение оптической ширины запрещенной зоны было определено для соединений I, III и VI, выделенных в чистом виде. Для бромовисмутатов I и III оно составило 2.84 и 2.88 эВ соответствен-



Рис. 5. Строение катиона $[(bipyH)_2C_5]^{4+}$ в структуре V.

но. Указанные величины характерны для большинства известных бромовисмутатов с изолированными анионами в структуре. Более низкое значение E_g для I может быть обусловлено наличием более коротких расстояний Br…Br (4.14 и 4.28 Å в I по сравнению с 5.10 Å в III). Значение E_g для иодовисмутата VI составляет 2.11 эВ и также характерно для большинства гибридных соединений с изолированными иодовисмутат-анионами. Таким образом, в полученных соединениях отсутствуют цепи анионов, наличие которых может приводить к понижению оптической ширины запрещенной зоны, как это произошло в [bipyC₂]₆(H₃O)₃[BiBr₅]₆[BiBr₆] [31].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и ЦКП ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по doi: 10.31857/S0044457X22070030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mencel K., Starynowicz P., Siczek M. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 39. P. 14829. https://doi.org/10.1039/c9dt02916h
- Jakubas R., Gagor A., Winiarski M.J. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 6. P. 3417. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03193
- 3. *Moskwa M., Bator G., Rok M. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 38. P. 13507. https://doi.org/10.1039/c8dt03121e
- 4. *Wang Y.L., Chen X.H., Shu W. et al.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 4. P. 573. https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1570167
- Pandey S., Chattopadhyay T., Dev S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 179. P. 114335. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114335
- Wang P, Sheng W.W., Chen Z.R. et al. // J. Clust. Sci. 2021. V. 32. № 3. P. 727. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01829-0
- Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 469. P. 32. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.058
- Wang Y.-Y., Song L., Dai Z.-Q. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 304. P. 122611. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122611
- Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 312. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.010
- Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 111. https://doi.org/10.1134/S1070328420020049
- Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 482. https://doi.org/10.1134/S0036023621040057
- 12. Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Laurinavichyute V.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 133. https://doi.org/10.1134/S0036023621020042

- Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1134/S0036023609010124
- 14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 766. https://doi.org/10.1134/S0036023617060201
- 15. *Krautscheid H.* // ZAAC. 1995. V. 621. № 12. P. 2049. https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212
- Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Naturforsch., Sect. B: J. Chem. Sci. 1995. V. 50. № 11. P. 1591. https://doi.org/10.1515/znb-1995-1104
- 17. Kotov V.Y., Buikin P.A., Ilyukhin A.B. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 39. P. 18349. https://doi.org/10.1039/d1nj02390j
- Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1039/c6cc06475b
- Lee L.C., Huq T.N., Macmanus-Driscoll J.L. et al. // APL Mater. 2018. V. 6. № 8. https://doi.org/10.1063/1.5029484
- Stroyuk O. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. № 1. P. 2209. https://doi.org/10.3762/bjnano.9.207
- Waykar R., Bhorde A., Nair S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 146. P. 109608. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109608
- Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 11. P. 5957. https://doi.org/10.1039/c8ta09204d
- Premkumar S., Liu D., Zhang Y. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 9. P. 9141. https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01787
- Vassilakopoulou A., Papadatos D., Zakouras I. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 589. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.076
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 6354. https://doi.org/10.1039/c7nj04948j
- 26. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Chem. A Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. https://doi.org/10.1002/chem.201703747
- 27. Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. https://doi.org/10.1021/cm9016003

- 28. Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 38. P. 14924. https://doi.org/10.1021/ja206171s
- 29. Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. https://doi.org/10.1002/ejic.201000755
- Skorokhod A., Mercier N., Allain M. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 17123. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02384
- 31. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. P. 958. https://doi.org/10.1134/S0036023616080027
- 32. Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee Aaron M. et al. // Aust. J. Chem. 1998. V. 51. № 4. P. 293. https://doi.org/10.1071/C97036
- 33. Oswald I.W.H., Ahn H., Neilson J.R. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 43. P. 16340. https://doi.org/10.1039/c9dt03207j
- 34. *Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2006. V. 62. № 9. P. M381. https://doi.org/10.1107/S0108270106025972
- 35. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 11. P. 695. https://doi.org/10.1134/S1070328416110014
- 36. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2016. V. 72. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1107/S2052520616003954
- Popp F.D., Chesney D.K. // J. Heterocycl. Chem. 1972.
 V. 9. № 5. P. 1165. https://doi.org/10.1002/jhet.5570090541
- 38. Bruker // Apex II 2009. P. Bruker AXS Inc.
- 39. *Sheldrick G.M.* // Programs Scaling Absorpt. Correct. Area Detect. Data. 1997.
- 40. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 41. *Coelho A.* // Bruker AXS GmbH 2009.
- $\mathbf{H}_{\mathbf{A}} = \mathbf{H}_{\mathbf{A}} + \mathbf{H}_{\mathbf{A}} + \mathbf{H}_{\mathbf{A}} = \mathbf{H}_{\mathbf{A}} + \mathbf{H}_{\mathbf{A}} +$
- Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys. 1931. V. 12. № 1930. P. 593. http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf
- Balabanova S., Buikin P., Ilyukhin A. et al. // CSD Commun. 2021. https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cc298r1d

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123:546.661'711'21

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Eu-Mn-O

© 2022 г. Г. А. Бузанов^{а,} *, Г. Д. Нипан^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: gbuzanov@vandex.ru

> Поступила в редакцию 31.12.2021 г. После доработки 11.02.2022 г. Принята к публикации 11.02.2022 г.

Методами рентгенофазового анализа исследованы фазовые равновесия в системе Eu–Mn–O для образцов, подвергнутых предварительной механохимической активации и синтезированных при давлении кислорода P_{O_2} 10⁻⁵–10² кПа, а также в восстановительной атмосфере при парциальном давлении водорода $P_{H_2} \sim 5$ кПа. Построены проекции P_{O_2} –Т и *x*–*y* фазовой диаграммы P–*T*–*x*–*y* системы Eu–Mn–O, а также изотермы *x*–*y* квазитройной системы Eu₂O₃–MnO–MnO₂.

Ключевые слова: оксиды европия и марганца, манганиты лантаноидов, перовскит, многокомпонентные системы, мультиферроики

DOI: 10.31857/S0044457X22070054

введение

При изучении мультиферроиков EuMnO₃ [1] и EuMn₂O₅ [2] исследователи часто соотносят физические свойства с идеализированными стехиометрическими соединениями, между тем это нестехиометрические кристаллические фазы [3, 4], гомогенные составы которых зависят от температуры и парциального давления кислорода при синтезе и отжиге, а граничные составы определяются фазами, находящимися с EuMnO₃ и EuMn₂O₅ в равновесии. Сохранение однофазных структур не обеспечивает постоянство химического состава и, как следствие, свойств материалов. Воспроизводимость физических свойств EuMnO₃ (*Pbnm*) со структурой перовскита [5] и EuMn₂O₅ (*pbaM*) [6] связана с получением материалов заданного химического состава при сохранении однофазной структуры, и первым шагом на этом пути является построение фазовой диаграммы системы Eu-Mn-O. Установлено, что диссоциация EuMnO₃ (10⁻⁸ Па < P_{O_2} < 10⁻⁴ Па, 1170 K < T < 1400 K) [7] и EuMn₂O₅ (10^2 Па < P_{O_2} < < 10⁵ Па, 1300 К < T < 1500 К) [8] происходит в соответствии с реакциями:

$$EuMnO_3 = (1/2)Eu_2O_3 + MnO + (1/2)O_2,$$
 (1)

$$EuMn_2O_5 = EuMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2$$
. (2)

В работах Балакирева В.Ф. с соавт. [3, 9–13] исследованы фазовые равновесия в системе Eu– Мп–О в изобарических условиях ($P_{O_2} = 21 \text{ к}\Pi a$, 1073 К $\leq T \leq$ 1673 К) [3, 7–12] и при изменении парциального давления кислорода [13]. Это позволило в квазибинарном приближении построить $P_{O_2} - T - x$ фазовую диаграмму (10⁻¹⁵ Па $< P_{O_2} <$ $< 10^5$ Па, 973 К $\leq T \leq$ 1173 К) [13].

В настоящем исследовании при использовании метода механохимической активации и отжига полученных механокомпозитов при варьируемом парциальном давлении кислорода и водорода исследованы фазовые равновесия в системе Eu-Mn-O и с помощью топологического моделирования построены P_{O_2} -*T*- и *x*-*y*-проекции фазовой диаграммы P-*T*-*x*-*y* системы Eu-Mn-O, а также *x*-*y*-изотермы квазитройной системы Eu₂O₃-MnO-MnO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для получения поликристаллитов системы Eu–Mn–O использовали металлический европий (99.99%), а также оксиды Eu₂O₃, MnO₂ и Mn₂O₃ высокой чистоты с содержанием основного компонента не ниже 99.98%. Для получения образцов с точно известным заданным составом оксиды просушивали при 473– 493 К (для Eu₂O₃ – 1173 К). МnO получали пиролизом Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (573 К, 2 ч) в токе аргона высокой чистоты (не ниже 99.9996% Ar).

Перед синтезом исходную смесь реагентов подвергали механохимической активации в течение 30 мин при частоте 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM400 (размольные сосуды и шары –



Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в восстановительной атмосфере (ток Ar + 5% H₂): $a - 2Eu + 3MnO (1023 K), \delta - Eu_2O_3 + 4.5Mn_2O_3 (1123 K). 1 - Eu_2O_3, 2 - Mn, 3 - MnO.$

нержавеющая сталь, V = 25 мл, $d_{\text{шаров}} = 2-6$ мм, соотношение масс шаров и прекурсоров ~20:1). Синтез проводили в токе кислорода ($P_{\mathrm{O}_2} \sim 100$ кПа), на воздухе ($P_{O_2} \sim 21 \text{ к}\Pi a$), в токе аргона высокой чистоты ($P_{O_2} \sim 0.3$ кПа), в вакууме ($P_{O_2} \sim 10^{-5}$ кПа) и в восстановительной атмосфере 95% Ar + 5% H_2 $(P_{\rm H_2} \sim 5 \, {\rm k}\Pi a)$. Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L5/11 (отжиг в алундовых тиглях), в остальных случаях – кварцевую трубку-реактор диаметром 26 мм, помещенную в горизонтальную трубчатую печь Nabertherm RT 30-200/15 (отжиг в алундовых цилиндрических тиглях, l = 35 мм, $d_{\text{внут}} = 7$ мм, $d_{\text{внеш}} = 10$ мм). Исследования методом РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNX-ЕҮЕ, геометрия на отражение, интервал углов $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$ с шагом не более 0.01125°) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Для ТГ-ДСК-исследований в разных газовых средах (воздух и аргон высокой чистоты) до температуры 1273 К использовали комплекс SDT Q600 V8.3 Build 101. Скорость нагрева составляла 10 град./мин, скорость газового потока 100 мл/мин. Операции, для которых требовалась сухая и/или инертная атмосфера, проводили в боксе СПЕКС ГБ22М (O_2 и $H_2O - 5$ и 10 ppm соответственно).



Рис. 2. Дифрактограммы образцов с соотношением Eu : Mn = 1 : 1 и 1 : 2. Mn₂O₃ + Eu₂O₃: a - 1073, $\delta - 1273$ K; 2Mn₂O₃ + Eu₂O₃: e - 1073, e - 1173, $\partial - 1273$ K. e -EuMn₂O₅, 923 K. $a - \partial$ – отжиг на воздухе (3 ч), e – отжиг в токе Ar + 5% H₂ (150 мл/мин, 2 ч). 1 – EuMnO₃, 2 – Eu₂O₃, 3 – EuMn₂O₅, 4 – MnO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов системы Eu– Mn–O, синтезированных при разных парциальных давлениях кислорода и водорода и различном соотношении компонентов-металлов, представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, полученных в восстановительной атмосфере. Так, отжиг смеси металлического Eu и MnO (2:3, Ar или Ar + H₂, 923–1023 K, 2–6 ч) неизменно приводит к образованию смеси Mn и Eu₂O₂ (рис. 1, кривая а). В условиях эксперимента с использованием данных прекурсоров образование EuO или Eu₃O₄ не наблюдали. Отжиг смеси Mn_2O_3 и Eu_2O_3 (Eu : Mn = 1 : 9) в токе аргона с 5% H₂ при 1173 К (2 ч) приводит к образованию фазы манганозита, что не противоречит данным о стабильных фазовых равновесиях системы Mn-O [14], при этом Еи₂O₃ в восстановление не вовлекается (рис. 1, кривая б) даже при увеличении температуры до 1323 К (4 ч). При отжиге в среде с бо́льшим Ро, на воздухе или в кислороде наблюдается образование тройных соединений EuMnO₃ и EuMn₂O₅. Получение однофазных образцов EuMnO₃ возможно при температуре не ниже 1273 К (4 ч, воздух) из смесей Eu₂O₃ и Mn₂O₃ (или MnO₂) с эквимолярным соотношением компонентов-металлов (рис. 2, кривые a, δ). При увеличении содержания марганца в смеси (до Eu: Mn = 1:2) и отжиге на воздухе при 1073 К (4 ч) происходит образование фазы $EuMn_2O_5$, которая сосуществует с Eu_2O_3 и EuMnO₃; выше 1073 К (4 ч) наблюдается растворение Eu₂O₃, а при 1273 К образцы становятся однофазными (рис. 2, кривые e-d). Отжиг образцов EuMn₂O₅, полученных вышеуказанным способом, в восстановительной атмосфере (ток Ar + 5% H_2) при 773 К (30 мин) не приводит к получению многофазных смесей, однако с повышением температуры отжига до 923 К (1-2 ч) соединение $EuMn_2O_5$ распадается с образованием Eu_2O_3 , MnO и EuMnO₃ (рис. 2, кривая e). При отжиге в атмосфере кислорода смеси $Eu_2O_3 + + 6MnO_2$ последний присутствует в равновесии до 973 К (2-4 ч, рис. 3, кривые a, δ), с ростом температуры происходит постепенное увеличение содержания Mn₂O₃; твердый раствор на основе Mn₃O₄ присутствует в узком интервале температур и отчетливо наблюдается при 973 К (рис. 2, кривая в). Образование фазы EuMn₂O₅ начинается с 1073 K, при 1173 К в равновесии с ней присутствует только фаза биксбиита — Mn_2O_3 (рис. 3, кривая e).

На основании экспериментальных и литературных данных построены проекции x-y и $P_{O_2}-T$ диаграммы P-T-x-y системы Eu-Mn-O (рис. 4 и 5), на которых представлены субсолидусные фазовые равновесия с участием трех кристаллических фаз и кислорода. Сплошные линии на проекциях –экспериментальные, а штриховые линии – гипотетические. Из-за низкой температуры плавления Mn₂O₇ (~280 K) моновариантное равновесие $EuMn_2O_5-MnO_2-Mn_2O_7-O_2$ (рис. 4) на *P*_{O2}-*T*-проекции не рассматривается. Штриховые ноды EuMnO₃-О и EuMn₂O₅-О на рис. 5 проведены формально и выделяют треугольники. соответствующие дивариантным равновесиям $EuMn_2O_5-Mn_2O_7-O_2$, $EuMnO_3-EuMn_2O_5-O_2$ и Eu₂O₃-EuMnO₃-O₂. Предположение о существовании моновариантного равновесия Eu₂O₃-EuMnO₃-EuMn₂O₅-O₂ экспериментально не подтверждается [9], что, однако, противоречит экспериментальным данным настоящей работы (рис. 2, кривая в) и может быть следствием различия в элементном составе образцов, нода Eu_2O_3 - $EuMn_2O_5$ на *x*-*y*-проекции отсутствует. Цифрами на рис. 4 отмечены области моновариантных равновесий, которым на *P*_{O2}-*T*-проекции (рис. 6) последовательно отвечают линии моновариантных равновесий с участием трех кристаллических фаз и пара. Для областей 1-5 общее давление практически совпадает с парциальным давлением кислорода: $1 - EuMn_2O_5 - Mn_2O_3 - MnO_2 - O_2$ (моноварианта накладывается на моноварианту Mn₂O₃-MnO₂-O₂ бинарной системы Mn-O [15]), 2-EuMn₂O₅-Mn₃O₄-Mn₂O₃-O₂ (моноварианта Mn₃O₄-Mn₂O₃-O₂ для Mn-O [14]), 3 -ЕиМпО₃-ЕиМп₂О₅-Мп₃О₄-О₂ (За [8] и Зб [13] на рис. 5), $4 - EuMnO_3 - MnO - Mn_3O_4 - O_2$ (моновари-



Рис. 3. Дифрактограммы образцов смеси $Eu_2O_3 + 6MnO_2$, подвергшихся отжигу в токе O_2 . a - 873, $\delta - 973$, e - 1073, e - 1173 K. $1 - Mn_2O_3$, $2 - Eu_2O_3$, $3 - MnO_2$, $4 - Mn_3O_4$, $5 - EuMn_2O_5$.

анта MnO-Mn₃O₄-O₂ для Mn-O [15, 16]) и 5 – Eu₂O₃-EuMnO₃-MnO-O₂ (5а [7] и 5б [13] на рис. 5). Марганец и европий преобладают в паре в равновесиях 6-9 (рис. 4), парциальное давление кислорода (рис. 6) оценено из активности в электрохимических ячейках: 6 – Eu₂O₃-Mn-MnO-O₂ (Mn-MnO-O₂ [17]), 7 – Eu₃O₄-Eu₂O₃-Mn-O₂ (Eu₃O₄-Eu₂O₃-O₂ [18-21]), 8 – EuO-Eu₃O₄-Mn-O₂ (EuO-Eu₃O₄-O₂ [18-21]) и 9 – Eu-EuO-Mn-O₂ (Eu-EuO-O₂ [18]). Кроме того, представлены линии парциального давления кислорода при конгруэнтной сублимации (10 – MnO [14, 22], 11 – Eu₂O₃ [14]), отвечающие условно моновариантным равновесиям в бинарных системах:

MnO (крист.) = Mn (пар) +
$$(1/2)O_2$$
, (3)

Eu₂O₃ (крист.) = 2EuO (пар) +
$$(1/2)O_2$$
. (4)

Для соотнесения P_{O_2} -*T*-проекции с концентрационной диаграммой Eu₂O₃-MnO-MnO₂ построены *x*-*y*-изотермы (рис. 6) для ключевых температур при парциальных давлениях, не превышающих 100 кПа. При построении *x*-*y*-изотерм не учитывали нестехиометрию кристаллических фаз и их полиморфизм [23, 24], а также не рассматривали метастабильные состояния в исследуемой тройной [24, 25] и родственных [26-31] системах.

При $T_1 = 700$ К (рис. 6а) EuMnO₃ участвует в равновесиях с Eu₂O₃, MnO, Mn₃O₄ и EuMn₂O₅. В свою очередь, EuMn₂O₅ сосуществует с Mn₃O₄, Mn₂O₃ и MnO₂, но не с Eu₂O₃ [9]. Следовательно, не



Рис. 4. Субсолидусные равновесия в системе Eu-Mn-O (*x*-*y*-проекция *P*-*T*-*x*-*y*-фазовой диаграммы).



Рис. 5. *Р*_{О2}-*Т*-проекция *Р*-*Т*-*х*-*у*-фазовой диаграммы системы Eu-Mn-O.

образуются равновесия Eu_2O_3 - $EuMnO_3$ - $EuMn_2O_5$ - O_2 и Eu_2O_3 - $EuMn_2O_5$ - MnO_2 - O_2 .

При $T_2 = 1000$ К (рис. 6б) и давлении кислорода <100 кПа диссоциирует MnO₂ и не реализуется равновесие EuMn₂O₅-Mn₂O₃-MnO₂-O₂, далее при $T_3 = 1250$ К (рис. 6в) диссоциирует Mn₃O₄ и исчезает равновесие EuMn₂O₅-Mn₃O₄-Mn₂O₃-O₂.

Затем при $T_4 = 1500$ К (рис. 6г) перестает существовать кристаллическая фаза EuMn₂O₅ и вместе с ней равновесие EuMnO₃—EuMn₂O₅—Mn₃O₄—O₂.

В итоге при $T_5 = 2000$ К (рис. 6д) сохранятся оксид MnO и многофазное равновесие Eu₂O₃-EuMnO₃-MnO-O₂. Выше 2500 К в равновесии с кислородом существуют только простые оксиды Eu₂O₃ и MnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофазового анализа исследованы фазовые равновесия в системе Eu–Mn–O. Образцы, подвергнутые предварительной механохимической активации, синтезированы при давлении кислорода P_{O_2} 10⁻⁵–10² кПа и в восстановительной атмосфере при парциальном давлении водорода $P_{H_2} \sim 5$ кПа. Построены P_{O_2} –*T*- и *x*– *y*-проекции фазовой диаграммы P–*T*–*x*–*y* систе-



Рис. 6. *х*-*у*-Изотермы квазитройной системы Eu_2O_3 -MnO-MnO₂: $T_1 = 700$ K (a), $T_2 = 1000$ K (б), $T_3 = 1250$ K (в), $T_4 = 1500$ K (г), $T_5 = 2000$ K (д).

мы Eu–Mn–O, а также ключевые изотермы *x*–*y* квазитройной системы Eu₂O₃–MnO–MnO₂.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mochizuki M., Furukawa N. // Phys. Rev. B. 2009.
 V. 80. Art. 134416. https://doi.org/0.1103/PhysRevB.80.134416
- Vorob'ev S.I., Andrievskii D.S., Barsov S.G. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2016. V. 123. P. 1017. https://doi.org/10.1134/S1063776116130215
- 3. Федорова О.М., Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С.1109.
- Deng J., Yang A., Farid M.A. et al. // RSC Adv. 2007.
 V. 7. P. 2019. https://doi.org/10.1039/c6ra25951k
- 5. *Wang K.F., Liu Q.M., Luo S.J. et al.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 24. P. e12. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.132
- Golovenchits E.I., Sanina V.A., Zalesskii V.G. // JETP Lett. 2012. V. 95. № 7. P. 386. https://doi.org/10.1134/s0021364012070053
- Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N. // J. Alloys Compd. 1996. V. 238. № 1–2. P. 35. https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02253-0
- Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K., Kamegashira N. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01881-6
- Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Федорова О.М., Голиков Ю.В. Манганиты редкоземельных и щелочноземельных элементов. Физико-химический анализ. Екатеринбург: Уро РАН, 2009. 290 с.
- Balakirev V.F., Golikov Y.V., Titova S.G. // Dokl. Phys. Chem. 2001. V. 381. P. 301. https://doi.org/10.1023/A:1013241530220
- Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Федорова О.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2294.
- Balakirev V.F., Golikov Y.V. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. P. S1. https://doi.org/10.1023/A:1024115817536
- Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 345. https://doi.org/10.1134/S003602441203034X
- 14. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: URSS, 2015. 480 с.

- Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 21. https://doi.org/10.1007/s11669-003-0004-6
- Jacob K.T., Kumar A., Rajitha G., Waseda Y. // High Temp. Mater. Proc. 2011. V. 30. № 4. P. 459. https://doi.org/10.1515/htmp.2011.069
- Jacob K.T., Kumar A., Waseda Y. // J. Phase Equilib. Diff. 2008. V. 29. № 3. P. 222. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9280-5
- Jacob K.T., Rajput A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 1710–1717. https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00728
- Сухушина И.С., Васильева И.А., Балабаева Р.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 49.
- 20. *Сухушина И.С., Васильева И.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3218.
- Sukhushina I., Vasiljeva I., Balabajeva R. // J. Chim. Phys. 1998. V. 95. № 1. P. 159. https://doi.org/10.1051/jcp:1998114
- 22. Левинский Ю.В. *p*-*T*-*x*-Диаграммы состояния двойных металлических систем. Кн. 2. М.: Металлургия, 1990. 400 с.
- 23. Balabaeva R.F., Vasil'eva I.A., Sukhushina I.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. № 7. P. 1202.
- 24. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: Уро РАН, 2000. 398 с.
- 25. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551. https://doi.org/10.1134/s0036023617050059
- 26. Egorova A.A., Bushkova T.M., Kolesnik I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 146. https://doi.org/10.1134/S0036023621020066
- 27. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1416. https://doi.org/10.1134/S0036023621090138
- 28. Zagaynov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1212. https://doi.org/10.1134/S0036023621080325
- 29. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Novotortsev V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 6. № 88. P. 1306. https://doi.org/10.1134/s1070363218060415
- Tong Z., Peng G., Li P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 948. https://doi.org/10.1134/S0036023620060273
- Gusov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1710. https://doi.org/10.1134/S0036023621110085

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

= ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 541.122:541.49+546.593

ЗАМЕЩЕНИЕ СІ- НА ОН- В ФЕНАНТРОЛИНОВОМ КОМПЛЕКСЕ ЗОЛОТА(III) И ЕГО РЕДОКС-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГЛУТАТИОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. И. В. Миронов^{а,} *, В. Ю. Харламова^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: imir@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 31.01.2022 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

Фенантролиновые комплексы золота(III) широко исследуются в качестве противоопухолевых средств. На примере Au(phen)X₂⁺ (X = Cl, OH) изучены два важнейших процесса, сопровождающих применение таких комплексов: равновесие замещения Cl⁻ на OH⁻ и редокс-взаимодействие с глутатионом (GSH) в водном растворе при $t = 25^{\circ}$ C и I = 0.2 M (NaCl). Равновесие Au(phen)Cl₂⁺ + iOH⁻ = Au(phen)Cl₂ - iOH⁺ + iCl⁻ характеризуется lg $\beta_i = 8.39$ (i = 1) и 15.41 (i = 2). Восстановление Au(phen)X₂⁺ под действием GSH протекает быстро. Основными продуктами восстановления являются высокоустойчивые комплексы золота(I): полимерный (AuGSH_i)_m и Au(GSH_i)₂. При недостат-ке GSH основным конечным продуктом его окисления является сульфоновая кислота GSO₃H, при избытке – дисульфид GSSG. Показано, что избыток phen на редокс-процесс не влияет, а взаимо-действие AuCl₂⁻ с phen в водном растворе приводит к быстрому диспропорционированию с выделением золота(0).

Ключевые слова: азотсодержащие лиганды, комплексообразование, тиолсодержащие кислоты **DOI:** 10.31857/S0044457X22070169

введение

Комплексы золота(III) с азотсодержащими лигандами в последнее время вызывают значительный интерес [1–4]. Это связано с результатами многочисленных исследований, показавших, что они проявляют противоопухолевые свойства и часто превосходят в этом отношении соединения платины(II) [5–8]. Характерным примером являются комплексы золота(III) с 1,10-фенантролином (phen) и его производными. Однако в физиологических условиях использование комплексов золота сопряжено со многими процессами, связанными как с обменом лигандов, так и с редокс-превращениями.

Цель настоящей работы — исследование наиболее важной части таких процессов, а именно: замещение Cl⁻ на OH⁻ в Au(phen)Cl₂⁺, а также редокс-взаимодействие Au(phen)X₂⁺ (X = Cl, OH) с глутатионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор HAuCl₄ [9], хлористый натрий (ос. ч.), соляную кислоту (фиксанал), фосфатный буфер pH 6.86 (фиксанал), безводный сульфит натрия (ч. д. а.), L-глутатион восстановленный (АО "Вектон", Россия, >98%), фенантролин (phen · H₂O), раствор NaOH ("без CO₂"), прокипяченную бидистиллированную воду. Концентрацию HAuCl₄ устанавливали по УФ-поглощению раствора ($\varepsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 314 нм, среда 0.1 M HCl).

Все эксперименты проводили при 25° С (водяной термостат U7) и I = 0.20 M (NaCl), такая концентрация хлорид-ионов близка к составу физиологического раствора.

Измерения pH выполняли при помощи стеклянного комбинированного электрода ЭСК 10301/7, прибор Radelkis OP-208. Время установления потенциала составляло 5 мин. Электрод калибровали по растворам сильной кислоты (HCl в 0.2 M NaCl), т.е. измеряемые величины pH равны

-lg[H⁺]. Необходимое для расчетов ионное произведение воды для 25° С и 0.2 M NaCl равно lg K_{w} = = 13.76 [10]. Пересчет константы протонирования $HPO_4^{2^-} + H^+ = H_2PO_4^-$ по уравнению Дебая—Хюккеля с I = 0.05 (стандарт) к I = 0.2 М приводит к вели-

чине рН буферного раствора 6.70 вместо 6.86.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре "СФ-2000" (ОКБ "Спектр") в диапазоне длин волн 250-350 нм, l = 0.05-0.5 см, раствор сравнения — вода.

Комплекс Au(phen)Cl₂⁺ в растворе получали добавлением к раствору $HAuCl_4$ ($C_{Au} = 8.41 \times$ × 10⁻³ моль/л) щелочи NaOH (0.75 : 1) и фенантролина (1.05 : 1). Добавка щелочи нужна, чтобы избежать перехода основной части phen в Hphen⁺, что сильно замедлило бы дальнейшее замещение. Небольшой избыток phen (5%) применяли для того, чтобы в дальнейшем при замещении Cl- на OH⁻ гарантированно сохранить phen во внутренней сфере. В ходе процесса замещения Cl- в AuCl₄ на phen образуется промежуточный продукт — желтый осадок двойной соли Au(phen)Cl₂ \cdot · AuCl₄. Поэтому раствор нагревали почти до кипения в течение ~1 ч до полного растворения осадка. Полученные таким образом растворы использовали в качестве исходных для дальнейших

исследований. Комплекс Au(phen)(OH)₂⁺ в рас-

творе получали из $Au(phen)Cl_2^+$ добавлением щелочи несколькими небольшими порциями с интервалом 10-15 мин между ними. Конечное соотношение $C_{\rm OH}/C_{\rm Au}$ было равно 2. Добавление сразу большого количества щелочи (вследствие невысокой скорости замещения Cl- на OH-) приводило к уходу в сильнощелочную область и восстановлению золота(III).

Раствор, содержащий AuCl₂, готовили восстановлением $AuCl_4^-$ сульфитом натрия: $AuCl_4^-$ + + SO₃²⁻ + H₂O = AuCl₂⁻ + SO₄²⁻ + 2 H⁺ + 2 Cl⁻, взя-тым с избытком 5–8%, в присутствии NaCl (0.2 M) и добавки NaOH ($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Au}} = 3.00$), чтобы избежать появления Au⁰ вследствие диспропорционирования AuCl₂. Раствор Na₂SO₃ (C = 0.2 M) готовили непосредственно перед экспериментом из безводного реактива.

Определение констант замещения из экспериментальной функции образования и разложение спектров проводили при помоши нелинейного и линейного метода наименьших квадратов (МНК).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖЛЕНИЕ

В работе рассмотрены комплексы золота(III) с 1,10-фенантролином Au(phen)X⁺₂



где $X = Cl^{-}$, OH^{-} . Комплекс Au(phen) Cl_{2}^{+} был получен и впервые исследован в растворе в работе [11]. Для $X = OH^-$ известен также биядерный комплекс (Phen)Au $\langle {\rm O} \\ {\rm O} \rangle$ Au(Phen)²⁺ и его аналог на основе 2,9-диметилфенантролина, который часто обозначают как "Au2phen" и тоже широко используют в испытаниях противоопухолевой активности [6, 7, 12, 13]. Превращение "Au₂phen²⁺" + $+ 2H_2O \leftrightarrow 2Au(phen)(OH)_2^+$ при обычных условиях в водном растворе протекает медленно. Известно, например, что для аналогичного биядерного комплекса $Au_2(bipy)_2 - (\mu - O)_2^{2+}$ при 70°С и рН 7.4 требуется ~2 ч для количественного превращения в Au(bipy)(OH) $_{2}^{+}$ [14]. Тем не менее сам факт таких переходов свидетельствует о том, что устойчивыми формами в водном растворе являются моноядерные комплексы. Комплексы с двумя молеку-

Замещение Cl⁻ в Au(phen)Cl⁺ на OH⁻ По данным [15], равновесие

$$\operatorname{AuCl}_{4}^{-} + \operatorname{phen} \leftrightarrow \operatorname{Au}(\operatorname{phen})\operatorname{Cl}_{2}^{+} + 2\operatorname{Cl}^{-}$$
 (1)

характеризуется $\lg \beta_{1Cl} = 9.5$ (I = 1 М). При увеличении рН происходит ступенчатое замещение:

$$Au (phen)Cl_{2}^{+} + OH^{-} \leftrightarrow Au (phen)ClOH^{+} + Cl^{-}, \beta_{1}$$

$$Au (phen)Cl_{2}^{+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Au (phen)(OH)_{2}^{+} + 2Cl^{-}, \beta_{2}.$$
(2)

лами phen не образуются.

По данным [16], полученным при помощи Cl-селективного электрода и ¹Н ЯМР-спектроскоколичественный спонтанный переход пии. $Au(phen)Cl_2^+$ в Au(phen)(OH)_2^+ при рH 7.4 занимает

менее 1.5 ч, причем основная часть превращения проходит за 15 мин.

Наше исследование равновесий (2) проводилось рН-метрически, поскольку спектры комплексов различаются очень мало (см. ниже). Процедура была аналогична использованной при изучении замещения Cl⁻ на OH⁻ в AuCl₄⁻ [17]. Раствор, содержащий Au(phen)Cl₂⁺, с исходным pH 3.00 и $C_{\text{NaCl}} = 0.2$ моль/л титровали щелочью (NaOH). Интервалы времени между добавками порций щелочи составляли 10–15 мин, хотя потенциалы принимали стабильные значения уже через 5 мин. Из известных общих концентраций ($C_{\text{Au}}, C_{\text{H}}^{0}, C_{\text{OH}}$) и измеренных величин pH рассчитывали значения функции образования:

$$n^* = (C_{\rm OH} - C_{\rm H}^0 + a_{\rm Hphen} \cdot C + [{\rm H}^+]) / C_{\rm Au}, \quad (3)$$

где $\alpha_{\text{Hphen}}C$ – добавка, обусловленная присутствием в растворе избытка ($C = 0.05 C_{\text{Au}}$) фенантролина: $\alpha_{\text{Hphen}} = K_{\text{H}} [\text{H}^+]/(1 + K_{\text{H}}[\text{H}^+]); K_{\text{H}} = 1.6 \times 10^5 [15]$ – константа протонирования фенантролина, phen + H⁺ \leftrightarrow Hphen⁺. С другой стороны,

$$n^* = (\beta_1 X + 2\beta_2 X^2) / (1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2), \qquad (4)$$

где $X = [OH^-]/[Cl^-]$. В условиях экспериментов $C_{Cl} \gg C_{Au}$, поэтому принимали $[Cl^-] = C_{NaCl}$. Величины $[OH^-]$ рассчитывали из измеренных значений рН: $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Из полученных значе-

ний $n^*_{_{3\kappaсп}}$ (3) и модели (4) рассчитывали величины β_1 и β_2 при помощи нелинейного МНК, миними-

зируя сумму $\Sigma (n_{\mathfrak{sксп}i}^* - n_{\mathfrak{pacч}i}^*)^2$ в пространстве β_1 и β_2 . Полученные величины составляют: $\lg\beta_1 = 8.39$, $\lg\beta_2 = 15.41$. Отметим, что они только на 0.5–0.6 единиц выше, чем аналогичные величины для замещения Cl⁻ на OH⁻ в AuCl₄⁻ (7.87 и 14.79 соответственно [18]). Рассчитанные и экспериментальные величины *n*^{*} показаны на рис. 1 для двух концентраций C_{Au} .

Функция образования $n^*(X)$ имеет обычный вид для случая двух неразделенных ступеней. "Расщепление" кривых для разных C_{Au} не наблюдается, что свидетельствует в пользу отсутствия заметного вклада биядерных форм. Поскольку стандартный потенциал AuCl⁻₄ равен $E_{3/0}^0 = 1.00$ B, из величины $lg\beta_2$ следует, что для Au(phen)(OH)⁺₂ стандартный потенциал равен $E_{3/0}^0 = 0.51$ В. Полученные константы замещения также позволяют оценить гидролитическую устойчивость - одну из основных характеристик комплексов, определяемых перед его использованием в биологических экспериментах. Как следует из наших данных, при pH 7.4 и C_{NaCl} = 0.16 М основной формой фенантролиновых комплексов золота(III) является $Au(phen)(OH)_{2}^{+}$, а доля смешанного комплекca Au(phen)ClOH⁺ составляет ~6%. Возможными



Рис. 1. Функция образования – зависимость n^* от lg[OH⁻]/[Cl⁻]. C_{Au} (×10⁻³ M): I - 1.0; 2 - 2.0. Символы – эксперимент, пунктир – расчет.

продуктами разложения Au(phen)(OH)₂⁺ без изменения степени окисления могут быть только хлоридно-гидроксидные формы Au(OH)_iCl_{4-i}⁻. Как следует из констант замещения Cl⁻ на OH⁻ в AuCl₄⁻ [18], в данных условиях основной формой является AuCl(OH)₃⁻ (60%), доли AuCl₂(OH)₂⁻ и Au(OH)₄⁻ составляют около 30 и 10% соответственно. Равновесная концентрация Au(phen)(OH)₂⁺ и общая концентрация хлоридногидроксидных форм $C'_{Au} = \Sigma \Big[Au(OH)_i Cl_{4-i}^{-} \Big]$ связаны соотношением:

$$\frac{C'_{Au}[phen]}{[Au(phen)(OH)_{2}^{+}]} = \frac{F[Cl^{-}]^{4}}{\beta_{1Cl}\beta_{2}[OH^{-}]^{2}},$$
 (5)

ГАц(рпеп)(OH)₂] р_{1СI}р₂[OH] где β_{1CI} и β_2 – константы (1, 2), $F = 1 + \Sigma \beta_{iCIOH} [OH^-]^i / [CI^-]^i$, β_{iCIOH} – полные константы замещения CI⁻ на OH⁻ в AuCl₄⁻. Для указанных условий значение выражения справа в (5) равно $10^{-12.8}$. Если свободный phen может появиться в растворе только в результате разложения Au(phen)(OH)₂⁺, то $C'_{Au} = [phen]$ и при $C^0_{Au} = 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}$ М величина $C'_{Au} \approx 1 \times 10^{-9}$ М, т.е. в рассматриваемых статических условиях гидролитическое разложение комплекса Au(phen)(OH)₂⁺

На рис. 2 приведены ЭСП комплексов и форм фенантролина. Спектры форм phen и комплексов заметно перекрываются. Кроме того, спектры всех трех комплексов $Au(phen)Cl_2^+$, $Au(phen)ClOH^+$ (не

2022



Рис. 2. Электронные спектры поглощения форм: 1 phen, 2 - Hphen⁺, 3 - Au(phen)(OH)⁺₂, 4 - Au(phen)Cl⁺₂, 5 - AuGS*, 6 - Au(GS*)₂.

показан) и Au(phen)(OH) $_2^+$ различаются очень мало. Это же относится и к спектру "Au₂phen" [6]. Таким образом, использование УФ-спектроскопии для изучения равновесий (2) было бы невозможно.

Редокс-взаимодействие $Au(phen)X_2^+ c GSH$

Второе исследование относится к редокс-процессу взаимодействия $Au(phen)Cl_2^+$ и $Au(phen)(OH)_2^+$ с глутатионом (GSH) —



трипептидом, содержащим в своем составе тиольную группу, которая способна к координации и легко окисляется многими окислителями. В физиологических условиях концентрация GSH равна ~1 × 10⁻⁵ М в плазме и 1 × 10⁻³ М в клеточной жидкости, а допустимая концентрация золота составляет (1–10) × 10⁻⁶ М. Глутатион может образовывать несколько окисленных форм, основные из которых – это дисульфид GSSG, а также сульфеновая, сульфиновая и сульфоновая кислоты (GSO_iH, где i = 1-3).

Условную (для pH 7.0) константу равновесия редокс-взаимодействия $Au(phen)(OH)_2^+$ с GSH можно получить, принимая во внимание известные стандартные потенциалы и константы протонирования [9, 19]:

Au (phen)
$$(OH)_{2}^{+} + 3e^{-} = Au^{0} + phen + 2OH^{-},$$

 $E_{3/0}^{0} = 0.51 B(E_{3/0}^{'} = 0.79 B),$
Au $(GS)_{2}^{5^{-}} + e^{-} = Au^{0} + 2GS^{3^{-}},$
 $E_{1/0}^{0} = -0.32B(E_{1/0}^{'} = -0.11B),$ (6)
 $GSSG^{*} + 2e^{-} = 2GS^{*}, \quad E_{2/1}^{'} = -0.22B,$
 $GS^{3^{-}} + iH^{+} = GSH_{i}^{i^{-3}},$
 $\lg K_{H1} = 9.6, \lg K_{H1}K_{H2} = 18.3,$
Au $(GS)_{2}^{5^{-}} + 2H^{+} = Au (GSH)_{2}^{3^{-}}, \quad \lg K_{1}K_{2} \approx 19,$

где E — условные (эффективные) потенциалы для pH 7.0; символ * означает сумму форм разной степени протонирования: [GS*] = Σ [GSH_{*i*}], [Au(GS*)₂] =

$$= \Sigma[\operatorname{Au}(\operatorname{GS})_2 \operatorname{H}_i], \left\lfloor (\operatorname{AuRS})_m^* \right\rfloor = \Sigma[(\operatorname{AuRS})_m \operatorname{H}_i]). \text{ Ipo-}$$

тонирование комплексов происходит из-за наличия у лигандов других (не тиольных) групп, не занятых в координации к золоту: –СОО[–] и –NH₂. Из этих данных следует, что условная константа равновесия

$$Au(phen)(OH)_{2}^{+} + 4GS^{*} =$$

= Au(GS^{*})_{2} + GSSG^{*} + phen (7)

равна $\lg K' = 50$, и для любых реальных концентраций компонентов восстановление золота(III) глутатионом должно проходить количественно.

По данным [20], исследование кинетики ре-

докс-взаимодействия AuCl₄⁻ с тиомалатом, цистеином и глутатионом не показало качественных отличий для всех трех тиолов. Общий процесс включает несколько стадий, из них первые две (замещение Cl⁻ на RS* в AuCl₄⁻ и внутрисферное восстановление AuCl₃RS* до золота(I)) протекают быстро ($\tau_{1/2} < 2$ с) и обе имеют первый порядок по тиолу. При недостатке тиола ($C_{RSH} < 2C_{Au}$) на этом этапе он весь расходуется практически поровну на двухэлектронное восстановление золота(III) и образование высокоустойчивого полимерного тиолатного комплекса золота(I)

 $(AuRS)_m^*$. В результате концентрация свободного RS* становится очень низкой, и дальнейшее намного более медленное восстановление остатка золота(III) происходит в основном за счет частично окисленных форм тиола (сульфеновой и сульфиновой кислот). Концентрация комплекса

 $(AuRS)_m^*$ при этом изменяется очень медленно, а в случае цистеина этот комплекс к тому же чрезвычайно малорастворим. Конечным продуктом окисления тиола является преимущественно сульфоновая кислота (RSO₃H). При значительном избытке тиола процесс восстановления золота(III) протекает очень быстро и количественно.



Рис. 3. Изменение УФ-спектра раствора при редокс-взаимодействии Au(phen) X_2^+ с глутатионом во времени для $C_{GSH}/C_{Au} = 2$: *1* – через 15 с, *2* – 1 мин, *3* – 10 мин, *4* – исходный комплекс, *5* – phen (Hphen⁺). $C_{Au} = 9.97 \times 10^{-4}$ M, $C_{NaCl} = 0.2$ M, *l* = 0.05 см. a – X = Cl, pH 2.00; 6 – X = OH, pH 6.70.

Образовавшаяся на первых стадиях сульфеновая кислота RSOH* быстро взаимодействует со свободным тиолом, давая дисульфид RS–SR*, который в этом случае и является основным продуктом окисления, а все золото(III) переходит в тиолатные формы комплексов золота(I).

Поскольку золото(III) является окислителем, а комплексы золота(I) с тиолами имеют очень высокую устойчивость, у нас не было оснований предполагать, что для других комплексов золота(III) характер взаимодействия будет принципиально другим.

Эксперименты с Au(phen)Cl₂⁺ проводили при pH 2.00, $C_{\text{NaCl}} = 0.2$ М и ~ $C_{\text{Au}} = (1-10) \times 10^{-4}$ М. К раствору, содержащему комплекс, добавляли требуемый объем раствора GSH и регистрировали спектры в диапазоне $\lambda = 250-350$ нм или кинетические кривые при $\lambda = \text{const.}$ Экспериментальные спектры разлагали на вклады от спектров отдель-

ных форм $Au(phen)Cl_2^+$, $(AuGS)^*$, Hphen⁺, которые известны (рис. 2):

$$A(\lambda)/l = \varepsilon_{Au(phen)Cl_2} \cdot [Au(phen)Cl_2^{T}] + \varepsilon_{Au(GSH)} \cdot [AuGS^{*}] + \varepsilon_{Hphen} \cdot [Hphen^{+}].$$
(8)

Разложение проводили при помощи линейного МНК: $\Sigma (A(\lambda_i)_{pacy} - A(\lambda_i)_{эксп})^2 \rightarrow min.$ Результатом разложения были концентрации форм. Рассчитанные спектры хорошо соответствовали экспериментальным, и стандартное отклонение аппроксимации нигде не превышало 0.01. Поскольку степень полимеризации *m* неизвестна, сто как (AuGS)*, причем [AuGS*] = $m \Big[(AuGS)_m^* \Big]$. Следует отметить, что условная константа равновесия

$$(1/m)(AuGS^*)_m + GS^* = Au(GS^*)_2, K^*$$
 (9)

зависит от pH, так как включает в себя протонирование лиганда. Поэтому в кислой среде комплекс $Au(GS^*)_2$ практически не образуется даже при большом избытке тиола [9]. В то же время в нейтральной и щелочной среде его вклад становится значительным.

Полученные результаты качественно не отли-

чаются от описанных выше для $AuCl_4^-$. При избытке GSH процесс протекает быстро, и сразу после смешения спектр комплекса переходит в спектр Hphen⁺, который высвобождается при восстановлении золота(III) в золото(I). В частности, при $C_{GSH}/C_{Au} = 2$ уже через <1 мин после смешения спектр показывает практически полное

восстановление Au(phen)Cl₂⁺ в (AuGS)_m^{*} (рис. 3a).

При снижении соотношения $C_{\rm GS}/C_{\rm Au}$ процесс остается быстрым. При $C_{\rm GS}/C_{\rm Au} = 0.6$ через 20 с состав раствора становится близким к ожидаемому, т.е. [AuGS*] ≈ [phen] ≈ 1/2 $C_{\rm GSH}$. Однако через ~1 мин появляется желтый осадок. При этом содержание phen и золота(III) в растворе снижается более чем вдвое. Отметим, что это относится только к кислой области и, возможно, связано с

диспропорционированием $AuCl_2^-$ (см. ниже), присутствующим в растворе при низких соотношениях C_{GSH}/C_{Au} , когда тиола не хватает на свя-

полимерный комплекс (AuGS)^{*} обозначен про-

зывание всего золота(I) в $(AuGS)_m^*$.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022



Рис. 4. Изменение соотношения $z = [\text{Auphen}(\text{OH})_2^+]/C_{\text{Au}}^0$ во времени в ходе реакции с глутатионом. $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}^0$: 1 - 0.60, 2 - 1.0, 3 - 2.0. $C_{\text{Au}} = (9.09 - 9.90) \times 10^{-4} \text{ M}, \text{ pH 6.70}, C_{\text{NaCl}} = 0.2 \text{ M}.$

Эксперименты с Au(phen)(OH)₂⁺ проводили аналогично. Раствор имел pH 6.70 (фосфатный буфер, $C_{6y\phi} = 0.02$ M) и $C_{NaCl} = 0.2$ М. Несмотря на заметное замедление процесса принципиальных отличий не отмечено (рис. 36). Для $C_{GS}/C_{Au} < 2$ УФ-спектр раствора, записанный в ходе протекания процесса, являлся суммой спектров (AuGS)*, Au(phen)(OH)₂⁺ и phen, причем наблюдавшееся значение [(AuGS)*] было близким к ожидаемому ($C_{GS}/2$) и далее изменялось медленно (рис. 4). Так, при $C_{Au} = 1.0 \times 10^{-3}$ М и $C_{GS}/C_{Au} = 0.6$ через 20 с, 5 мин и 20 мин концентрация [AuGS*] составляла 3.1×10^{-4} , 3.3×10^{-4} и 3.7×10^{-4} M соответственно. Выделения осадков не наблюдалось. При всех соотношениях C_{GS}/C_{Au} скорость на начальном этапе была высокой.

В то же время быстрое полное восстановление

Au(phen)(OH)₂⁺ до золота(I) происходило только при $C_{GS}/C_{Au} > 4$. До этих соотношений, несмотря на быстрый начальный процесс и, казалось бы, избыток тиола, в спектрах наблюдалось присутствие заметного, медленно изменяющегося количества Au(phen)(OH)₂⁺. Например, при $C_{GS}/C_{Au} = 2$ его доля от C_{Au} составляла 30% через 20 с и 20% через 20 мин. На наш взгляд, есть две причины такого замедления. Во-первых, это быстрый процесс взаимодействия образовавшейся в результате окисления сульфеновой кислоты со свободным тиолом: GSOH + GSH = GSSG + H₂O. Во-вторых, это образование *бис*-комплекса Au(GS*)₂, влияние которого в нейтральной и щелочной области возрастает (см. выше). Оба этих фактора приводят к снижению концентрации свободного тиола и, следовательно, к замедлению процесса восстановления золота(III).

Дополнительно было установлено, что введение избыточного phen, по крайней мере до $C_{\text{phen}}/C_{\text{Au}} = 2$, не влияет на скорости процессов.

Взаимодействие $AuCl_2^-$ с phen

Исходный раствор, содержащий AuCl₂, гото-

вили восстановлением AuCl₄⁻ сульфитом натрия. К полученным растворам ($C_{Au} = 1 \times 10^{-3}$ M, pH 3.0 и 7.0, $C_{NaCl} = 0.2$ M) добавляли раствор phen до концентрации $C_{phen} = (0.6-1) \times 10^{-3}$ М. В растворе сразу появлялись розово-желтые хлопья, которые темнели и переходили в коричневые мелкие частицы. Для pH 7.0 спектр отфильтрованного раствора показал наличие в нем комплекса золо-

та(III) Au(phen)(OH) $_{2}^{+}$ с концентрацией, приблизительно вдвое меньшей исходной C_{Au} . На наш взгляд, основная причина наблюдаемого явления диспропорционирование золота(I). Обычно про-

цесс $3AuCl_2^- \leftrightarrow 2Au^0 + AuCl_4^- + 2Cl^- c \lg K = 7.5 эф$ фективно тормозится введением NaCl при усло $вии, что <math>C_{Au} < 10^{-2}$ М и pH ≥ 3 . Однако введение

phen приводит к образованию из $AuCl_4^-$ намного

более устойчивых $Au(phen)Cl_2^+$ или $Au(phen)(OH)_2^+$, что сильно ускоряет диспропорционирование и ведет к выделению золота(0). Само же золото(I) не способно образовывать хелаты с phen, а устойчивость его комплексов с аминами типа Py-Au-Cl мала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ступенчатое замещение Cl^- на OH^- в Au(phen) Cl_2^+ с образованием Au(phen) $(OH)_2^+$ протекает достаточно быстро – при pH 6.7 и [Cl^-] = = 0.2 М требуется менее 1 ч. При таких же условиях замещение phen на OH^- или Cl^- в Au(phen) $(OH)_2^+$ не происходит.

Комплексы $Au(phen)Cl_2^+$ и $Au(phen)(OH)_2^+$ быстро восстанавливаются глутатионом. Как показывают полученные данные, значительных отличий от аналогичного процесса с участием $AuCl_4^-$ нет. Основными продуктами восстановления являются тиолатные комплексы золота(I)

 $(AuGS)_m^*$ и Au(GS*)₂ (в нейтральной и щелочной среде). Если GSH взят в недостатке, то наряду с

 $(AuGS)_{m}^{*}$ образуются и менее устойчивые ком-

плексы золота(I), такие как $AuCl_2^-$ и комплексы с окисленными формами глутатиона – остатками сульфиновой и сульфоновой кислот в качестве лигандов. В хлоридной среде эти комплексы vстойчивы продолжительное время (обычно несколько часов). однако впоследствии могут диспропорционировать с выделением металлического золота. Если GSH взят в избытке, то золото(III) количественно переходит в тиолатные комплексы, а продуктом окисления GSH является его дисульфид. В биологических экспериментах глутатион присутствует в большом избытке, причем его концентрация в клетках близка к использованной в настоящей работе. Поэтому можно ожидать, что рассматриваемые комплексы золота(III) в течение непрололжительного времени перейлут в устойчивые тиолатные комплексы золота(I).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Radisavljević S., Petrović B. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 379. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00379
- 2. Alhoshani A., Sulaiman A.A.A., Sobeai H.M.A. et al. //
- 2. Anoshani A., Sulaman A.A.A., Sobeli H.M.A. et al. / Molecules. 2021. V. 26. P. 3973. https://doi.org/10.3390/molecules26133973
- 3. *Ott I.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1670. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.02.019
- Gabbiani C., Casini A., Messori L. // Gold Bull. 2007. V. 40. P. 73. https://doi.org/10.1007/BF03215296
- Casini A., Kelter G., Gabbiani C. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. P. 1139. https://doi.org/10.1007/s00775-009-0558-9

- Cinellu M.A., Maiore L., Manassero M. et al. // ACS Med. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 336. https://doi.org/10.1021/ml100097f
- Guidi F., Puglia M., Gabbiani C. et al. // Mol. BioSyst. 2012. V. 8. P. 985. https://doi.org/10.1039/c1mb05386h
- Landini I., Lapucci A., Pratesi A. et al. // Oncotarget. 2017. V. 8. P. 96062. https://doi.org/10.18632/oncotarget.21708
- Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 583. https://doi.org/10.1007/s10953-020-00994-0
- 10. *Harned H.S., Owen B.B.* The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. N.Y.: Reinhold, 1950.
- Block B.P., Bailar J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4722. https://doi.org/10.1021/ja01154a071
- Gorini G., Magherini F., Fiaschi T. et al. // Biomedicines. 2021. V. 9. P. 871. https://doi.org/10.3390/biomedicines9080871
- Massai L., Zoppi C., Cirri D. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 581648. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.581648
- Casini A., Cinellu M.A., Minghetti G. et al. // J. Med. Chem. 2006. V. 49. P. 5524. https://doi.org/10.1021/jm060436a
- 15. *Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 1. С. 154. [*Mironov I.V., Tsvelodub L.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 1. Р. 143.]
- 16. Abbate F, Orioli P, Bruni B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 311. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00299-1
- 17. *Миронов И.В., Харламова В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 391. [*Mironov I.V., Kharlamova V.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. Р. 420. https://doi 10.1134/S0036023620030092]
- Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 706. [Mironov I.V., *Tsvelodub L.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 4. Р. 633.]
- Jocelyn P.C. // Eur. J. Biochem. 1967. V. 2. P. 327. https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1967.tb00142.x
- Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. P. 120500. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120500

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49-74:541

ГИДРОЛИЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦЕРИЯ(IV) С ДИОКСИЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. О. О. Воскресенская*

Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия *e-mail: voskr@jinr.ru Поступила в редакцию 25.11.2021 г. После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

Спектрофото- и фотометрически, pH-метрически и потенциометрически при ионной силе I = 2 в области pH -0.2-3.0 при температуре 294.95 К изучен гидролиз церия(IV) в сульфатном растворе. Рассчитаны константы равновесий гидролиза сульфатных комплексов церия(IV), построены диа-граммы выхода его гидролитических форм, присутствующих в сульфатных средах. Выполнен расчет констант устойчивости биядерных гидроксокомплексов церия(IV) с диоксиянтарной (винной) карбоновой кислотой на основе предложенной модели гидролиза.

Ключевые слова: лантаноиды, химия растворов, константы равновесий, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции

DOI: 10.31857/S0044457X22070236

введение

Изучение состояния четырехвалентного церия в водных растворах имеет существенное значение в связи с его широким применением в химии и технологии как комплексообразователя, окислителя [1-12], (фото)катализатора химических процессов [9, 13-24], определенного аналога четырехвалентных актинидов (An) [25], а также с использованием его систем в процессах радикальной полимеризации, разделении редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 8, 26], синтезе органических и неорганических соединений, аналитической практике [1, 7, 8, 10-12, 14], технике, медицине, фармакологии [1, 8, 27-32], нано- и биотехнологиях [33-48]. В частности, большое практическое значение имеет нанотехнология получения диоксида церия(IV) через промежуточное образование комплексных соединений церия(IV) с многоосновными кислотами (янтарной, диоксиянтарной и др.) [42, 45]. Процесс его гидролиза рассматривают как, возможно, наиболее простой и перспективный путь получения нанокристаллического диоксида церия(IV) [48].

В связи с растущим промышленным использованием церия(IV) и его выбросом в окружающую среду церий(IV) стали относить к категории новых загрязняющих веществ, что потребовало предсказания и контроля его поведения в условиях окружающей среды, изучения геохимии водных растворов данного иона [25]. Широкое применение церия(IV) во многих областях науки и технологии обусловливает актуальность прогнозирования его состояния в водных растворах, проверки и уточнения термодинамических баз данных для моделирования процессов с участием данного иона с учетом разных форм его существования в растворах (комплексов с анионами ионного фона, моно-, полиядерных гидролитических форм и др.) [25].

Важное значение представляет собой информация о состоянии церия(IV) в сульфатных растворах, в которых четырехвалентный церий наиболее устойчив. Однако она достаточно противоречива [49—53]. Так, в [49] при ионной силе I = 2 М, концентрации церия(IV) 1×10^{-3} моль/л, [H⁺] = = 1 моль/л и 298.15 К оценены константы равновесий образования сульфатных комплексов церия $[Ce(SO_4)_n]^{4-2n}$, где n = 1-3: $\lg K_{11} = 3.54$, $\lg K_{12} = 5.84$, $\lg K_{13} = 7.14$, соответствующие при $\lg B_1 = 1.00, B_1 = [HSO_4^-]/([SO_4^{2-}][H^+]^2)$ константам устойчивости $\lg \beta_{11} = 4.54$, $\lg \beta_{12} = 6.84$, $\lg \beta_{13} = 8.14$), и отмечено, что указанные комплексы не содержат ионов Н⁺ или ОН⁻. В [50] представлены результаты расчета $\lg \beta_{1n}$, где n = 1-3, со значением lg B_1 = 1.15 (lg β_{11} = 4.78, lg β_{12} = 8.33, lg β₁₃ = 10.20). Авторами [51] при *I* = 1.5 M, [H⁺] = = 1 моль/л и 292.15 К получены значения $\lg \beta_{1n}$ (n = 1 - 2), которые на два и более порядков меньше по сравнению со значениями из [49]; так, величина $\lg \beta_{11}$ из [51] принадлежит интервалу 2.55–2.88. При высоких концентрациях серной кислоты (~17.6 моль/л) в [52] установлено образование комплексов [HCe(SO₄)₃]⁻, [H₃Ce(SO₄)₄]⁻ и определены их ступенчатые константы устойчиво-

сти: $\kappa_{2/3} = [HCe(SO_4)_3^-]/([Ce(SO_4)_2][HSO_4^-]) =$ = (0.6 ± 0.1) л/моль, $\kappa_{3/4}$ = = $[H_3Ce(SO_4)_4^-]/([HCe(SO_4)_3^-][H_2SO_4])$ =

 $= (2.0 \pm 1.0)$ л/моль. Обзор соответствующих работ представлен, в частности, в [53].

Гидролиз четырехвалентного церия изучен преимущественно в перхлоратных средах. Гидратированный, но не гидролизованный ион Се4+ не обнаружен в заметных количествах даже в 2-4 моль/л растворах хлорной кислоты. Основными гидролитическими формами Ce⁴⁺ в перхлоратных средах принято считать CeOH³⁺, его димеризованную форму, предположительно (Ce-O-Ce)⁶⁺ [54], а также Ce(OH)₂ (см. [55] и ссылки в ней). При увеличении концентрации церия(IV) в ранних работах, например в [56], постулировалось также образование димеров (Ce-O-Ce-OH)⁵⁺ и (HO-Ce-O-Ce-OH)⁴⁺, которые не были численно охарактеризованы. Поскольку ионы Ce^{4+} · aq могут окислять воду [9], в растворах HClO₄ возможно также постепенное накопление ионов Ce³⁺. Представленные в [55, 57] значения ступенчатых констант гидролиза церия(IV) по первой ($K_{\rm h1}$) и второй ($K_{\rm h2}$) ступеням, оцененные в разных работах, лежат в пределах 0.21-6.40 и 0.15-1.10 (298.15 К) соответственно. $K_{\rm h3} = 0.03$ Известны также значения И K_{h4} = 0.00007 (298.15 К) для нейтральной и щелочной перхлоратных сред [57]. Димеризация моногидроксоформы церия(IV) с образованием частицы (Ce–O–Ce)⁶⁺ в перхлоратной среде при температуре 298.15 К охарактеризована величиной логарифма константы равновесия со значением 1.22 [54]-2.82 [58].

В сульфатном растворе гидролиз церия(IV) количественно исследован лишь в работе [59]. Базируясь на данных [53] о том, что в 0.5–2.0 М растворах серной кислоты церий(IV) присутствует в виде анионных комплексов CeOH $(SO_4)_3^{3-}$, авторы [59] спектрофотометрически и полярографически определили константу устойчивости данного комплексного иона ($lg\beta_{113} = 13.9 \pm 0.05$), рассчитали по формуле $pK_{hl} = pK_w - lg\beta_{113} = 0.13$ константу гидролиза по первой ступени сульфатного комплекса Ce $(SO_4)_3^{2-}$ ($K_{hl} = 0.745 \pm 0.025$) и оценили константу равновесия димеризации комплекса $CeOH(SO_4)_3^{3-}$ ($K_{226} = (1.89 \pm 0.025) \times 10^{-2}$) с образованием димера, по-видимому, имеющего вид $[Ce_2O_2(SO_4)_6]^{8-}$. Однако результаты, полученные авторами для димеризации, требуют подтверждения.

В связи с упомянутым сходством свойств четырехвалентного церия и четырехвалентных актинидов (Th⁴⁺, U⁴⁺, Np⁴⁺, Pu⁴⁺) [25], а также переходных элементов Zr^{4+} и Hf⁴⁺ [25, 60] химию его водных растворов можно лучше понять путем ее сопоставления с химией их водных растворов. Наибольшее сходство проявляется в процессах гидролиза и последующей конденсации гидролитических форм указанных катионов.

Так, значения констант гидролиза Ce⁴⁺ по первой и второй ступеням очень близки к значениям K_{hn} , n = 1-2, для Np⁴⁺ и Pu⁴⁺, это подтверждает идею о том, что данные катионы можно рассматривать как аналоги [25]. Сходство подтверждается также значениями lg K_{1n} сульфатных комплексов An⁴⁺, Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺. Если для Ce⁴⁺ ступенчатые константы равновесий их образования имеют значения lg $\kappa_{11} = 3.45$, lg $\kappa_{12} = 2.30$, lg $\kappa_{13} = 1.30$, то для Zr⁴⁺ их наивысшие значения lg $\kappa_{11} = 3.74$, lg $\kappa_{12} = 2.80$, lg $\kappa_{13} = 1.10$, для Hf⁴⁺ lg $\kappa_{11} = 3.32$, lg $\kappa_{12} = 2.32$, для U⁴⁺ lg $\kappa_{11} = 3.24$, lg $\kappa_{12} = 2.18$ и для Pu⁴⁺ lg $\kappa_{11} = 3.66$ (I = 2 M, T = 298.15 K) [61].

Известно, что гидролиз и конденсация всех вышеуказанных катионов в сульфатной [60] и нитратной [62] среде подчиняются следующим фундаментальным стадиям:

$$\left[\mathbf{M}(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})_{n}\right]^{4+} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\mathbf{M}(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})_{n-1}\mathbf{O}\mathbf{H}\right]^{3+} + \mathbf{H}_{3}\mathbf{O}^{+},$$
(1)

$$\begin{split} & \left[\text{OH-M} \right]^{3+} + \left[\text{H}_2 \text{O-M} \right]^{4+} \to \\ & \to \left[\text{M} \left(\text{OH} \right) \text{M} \right]^{7+} + \text{H}_2 \text{O}, \end{split}$$

$$[OH-M]^{3+} + [M-OH]^{3+} \rightarrow [M(OH)_2 M]^{6+},$$
 (3)

где n = 8-10 [25, 60]. Дальнейшая конденсация приводит к полиядерным кластерам, типичным образцом которых является строительный блок гексамера $[M_6O_4(OH)_4]^{12+}$. Указанный гексамер является основным строительным элементом для диоксида MO_2 с топологией флюорита.

Те же три фундаментальные реакции протекают в процессе гидролиза и конденсации Ce⁴⁺ в нитратной среде [48]. Различие заключается в том, что, согласно структурным исследованиям, на стадии (3) димеры An⁴⁺, Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺ формиру-

ются с образованием двойной гидроксильной мостиковой связи, тогда как димер церия(IV) в нитратной и перхлоратной среде — с образованием одинарного оксомостика [62]:

$$\begin{bmatrix} OH-Ce \end{bmatrix}^{3+} + \begin{bmatrix} Ce-OH \end{bmatrix}^{3+} \rightarrow \\ \rightarrow \begin{bmatrix} Ce-O-Ce \end{bmatrix}^{6+} + H_2O. \tag{3'}$$

Известно, что синтез оксидов металлов может осуществляться путем гидролиза и конденсации катионов металлов в водных растворах. Этот путь обеспечивает дешевый и надежный способ их промышленного получения. Однако исходные водные растворы катионов могут также содержать и другие гидролизованные прекурсоры оксидов, к тому же имеется недостаточно данных о конденсации гидролизованных форм катионов. В то время как проведено большое число структурных исследований указанных конденсированных частиц, их термодинамические характеристики практически не изучены.

В настоящей работе предприняты шаги к тому, чтобы восполнить этот пробел в отношении гидролиза и димеризации церия(IV) в сульфатных средах. При значениях концентрации церия(IV) $2 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-2}$ моль/л, pH -0.2-3.0, I = 2 М и температуре 294.95 К спектрофото-, рН-, потенциометрически и методом математического моделирования изучена стехиометрия гидролитических форм церия(IV) в сернокислой среде, рассчитаны константы равновесия их образования и построены диаграммы выхода. В связи с важностью практического применения системы церий(IV)-диоксиянтарная кислота¹ на основе разработанной модели гидролиза проведен также расчет величин констант устойчивости биядерных церетартратных комплексов, так как в литературе имеются указания на их образование в данной системе [63].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетрагидрат сульфата церия(IV) Ce(SO₄)₂ · 4H₂O квалификации "ч. д. а". Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе сульфата церия(IV) ($C_{H_2SO_4} = 0.20$ моль/л) определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании. Определенную величину ионной силы (I = 2 M) растворов $(C_{SO_4} = 0.67 \text{ моль/л})$ создавали сульфатом и перхлоратом натрия или сульфатом аммония (ч. д. а.). Нормальность соли Мора устанавливали перманганатометрически. Концентрацию раствора винной кислоты уточняли pH-метрическим титрованием раствором NaOH, не содержащим иона $CO_3^{2^-}$.

Регистрацию оптической плотности (D) осуществляли с помощью спектрофотометра Specord UV VIS. оснашенного термостатируемым кюветным держателем для прямоугольных кварцевых кювет с длиной оптического пути l = 1 см, и фотоэлектроколориметра типа КF-5 с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой для стандартных кювет с *l* = 1 см. Потенциометрические измерения при изучении гидролиза проводили с использованием платинового электрода. Э.д.с. (Е) цепи и рН реакционной смеси измеряли с помощью прецизионного рН-метра DATA METER, калиброванного по напряжению, подаваемому с потенциометра Р-307. Стеклянный электрод калибровали по растворам HCl известной концентрации с $I = 2 \, \text{M}$. Объемы растворов и кислотность в обоих полуэлементах поддерживали постоянными. Полуэлементы соединяли агар-агаровым мостиком. Начальные кон- Ce^{4+} и Ce³⁺ центрации ионов в обоих полуэлементах имели значение 3.9×10⁻⁴ 4.8×10⁻⁴ моль/л соответственно. Предварительно было установлено, что для установления равновесий в растворах необходимо 3-4 ч.

При изучении комплексообразования в растворах временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты реакционной смеси. Измерения проводили на длине волны 400 нм, где наблюдалось наибольшее увеличение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M (D^0 - оптическая плотность реакционной смеси в момент <math>\tau = 0, D_M - оптическая плотность иона металла) с ростом рН. Начальную величину оптической плотности находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в координатах lg <math>D - \tau$ к начальному времени $\tau = 0$.

Соотношение металл : лиганд = m : n в комплексе, образующемся в начальный момент $\tau = 0$, устанавливали спектрофотометрически методом молярных отношений $D^0 - C_L/C_M$ [63], где C_M и C_L – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и винной кислоты. Форму присутствия органического лиганда в комплексе определяли методом D^0 -pH [63]. Начальные равновесные концентрации комплексов состава m: n определяли по формуле

Винная кислота используется в технологии разделении смеси РЗЭ (присутствует в составе смешанного элюанта при их ионообменном разделении), в нанотехнологии получения диоксида церия(IV); церий(IV) является реагентом для количественного определения винной кислоты фотометрическим методом, однако комплексообразование церия(IV) с винной кислотой в данной системе изучено недостаточно.



Рис. 1. Зависимость спектра поглощения 9.0×10^{-5} M раствора Ce(SO₄)₂ в 0.67 M растворе (NH₄)₂SO₄ от pH: 1 - 0.46; 2 - 0.70; 3 - 1.05; 4 - 1.32; 5 - 1.55 (a); 6 - 2.10, 2.52; 7 - 2.73; 8 - 2.85; 9 - 3.02 (6).

 $C_{\rm K}^0 \equiv C_{mn}^0 = (D^0 - D_{\rm M}) / (D_{\infty}^0 - D_{\rm M}) = \alpha_{mn}^0 C_{\rm L}$ ($C_{\rm L} \leq C_{\rm M}$), где $D_{\rm M}$ – оптическая плотность раствора иона металла, α_{mn}^0 – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$. Максимальные значения оптической плотности реакционной смеси (D_{∞}^0) находили из графиков зависимостей $D^0 - C_{\rm L}/C_{\rm M}$ и $D^0 - p{\rm H}$. Константы устойчивости комплексов рассчитывали по данным серий $D^0 - p{\rm H}$ и восходящим частям кривых насыщения $D^0 - C_{\rm L}/C_{\rm M}$. Для равновесий вида

$$m\mathbf{M}^{q+} + n\mathbf{H}_{k}\mathbf{L} \stackrel{K_{mn}}{\Leftrightarrow} \left[\mathbf{M}_{m}\left(\mathbf{H}_{k-x}\mathbf{L}\right)_{n}\right]^{mq-nx} + nx\mathbf{H}^{+}, \quad (4)$$

$$m\mathbf{M}^{q+} + n\mathbf{H}_{k-x}\mathbf{L}^{x-} \stackrel{\beta_{mn}}{\Leftrightarrow} \left[\mathbf{M}_m \left(\mathbf{H}_{k-x}\mathbf{L}\right)_n\right]^{mq-nx}$$
(5)

расчеты констант равновесий проводили в соответствии с формулами (заряды для простоты опущены):

$$\beta_{mn} = \frac{\left[M_m (H_{k-x}L)_n\right]}{\left[M\right]^m \left[H_{k-x}L\right]^n} = \beta_{mn}^{3\phi} f_x^n, \quad K_{mn} = \beta_{mn}^{3\phi} \left[H^+\right]^{nx}, \beta_{mn}^{3\phi} = \frac{c_{mn}^0}{\left(c_M - c_{mn}^0\right)^m \left(c_L - nc_{mn}^0\right)^n}, \quad f_x = 1 + \sum_{i=1}^x B_i [H]^i.$$

Число протонов (*x*), вытесненных из молекулы H_kL при установлении равновесия (4), оценивали численно и графически как угловые коэффициенты зависимости $\lg \beta_{mn}^{э\phi} = \lg K_{mn} + nxpH$ по данным 2–4 серий D^0 –рН. В расчетах констант устойчивости церетартратных комплексов использовали величины логарифмов общих констант протонизации $\lg B_i$ (*i* = 1–4) винной кислоты (H_4 Tart) (*I* = 2 M): $\lg B_1 = 14.60$, $\lg B_2 = 25.90$, $\lg B_3 = 30.01$, $\lg B_4 = 32.96$ для Tart^{4–} [63] и пакет программ [64].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрическое исследование растворов сульфата церия(IV) в интервалах 0 < pH < 2 и 2 < pH < 3 (рис. 1) сернокислой среды указывает на наличие в спектрах поглощения церия(IV) в каждом из указанных интервалов pH изобестической точки при значениях $\lambda \sim 260$ и 270 нм соответственно, что свидетельствует о присутствии в каждом из них не менее двух форм церия(IV).

Результаты установления стехиометрии гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе (табл. 1, 2, рис. 2) подтверждают этот вывод. Так, потенциометрическое исследование системы для интервала концентраций сульфата церия(IV) $2.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-2}$ моль/л и значений рН 1.6-2.0, 2.1-3.0 обнаруживает при концентрации $C_{Ce(IV)} \sim 2.7 \times 10^{-3}$ моль/л излом на графике зависимости $10^3 E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ от р $C_{Ce(IV)}$ в каждой из указанных областей рН (см., например, рис. 2, линии *I*, *2*), что также является признаком присутствия в этих областях двух форм существования церия(IV) с двумя различными значениями ядерности.

Величину ядерности (*m*) оценивали на основании анализа зависимости $E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ от р $C_{Ce(IV)}$ (табл. 1 и рис. 2, линии 1, 2), используя соотношение $m = \Theta/tg\alpha$ (с округлением значения *m* до целого числа), где $\Theta = 2.303 RT/F$, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, ко-

лиза за	висимс	ости $E_{\rm C}$	Ce(IV)/Ce(II	_{I)} от рС	Ce(IV) B	системе Ce(SO	$(4)_2 - Ce_2$	$(SO_4)_3^{-}$	Na ₂ SO ₄ –H	₂ SO ₄ при
$I(Na_2SO)$	4,NaCl	$O_4) = 2 N$	A, T = 29	97.15К, С _{Се}	$(III) = 1 \times 10$	⁻³ моль/л, pH 1.7 (I), pH 2.	.3 (II)		
$E_{\rm Ce(IV)/C}$	_{e(III)} , B	D	pН	10 ² <i>C</i> _{Ce(IV)} , моль/л	pC _{Ce(IV)}	$E_{\rm Ce(IV)/Ce(III)}, B$	D	pН	10 ³ <i>C</i> _{Ce(IV)} , моль/л	$pC_{Ce(IV)}$

1.4461

1.4373

1.4342

1.4240

1.4001

1.3912

1.3810

1.3723

1.3541

1.78

1.85

2.02

2.12

2.24

2.42

2.72

3.15

3.33

Таблица 1. Определение ядерности (m_i , i = 1, 2) гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе из ана-

Примечание $m_1 = 2.05$ при tg α_1	$m_{1} = 285$; $m_{2} = 0.92$ при te	$p\alpha_2 = 61.3 \text{ (I)} \cdot m_1 = 2.10 \text{ при}$	$t_{9}\alpha_{1} = 280$; $m_{2} = 0.95$ m	$\mu tg \alpha_2 = 63.0$ (II)

Таблица 2. Определение мольного соотношения $M : OH = 1 : y_i$ (i = 1, 2) для гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе из анализа зависимости $E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ от pH в системе $Ce(SO_4)_2 - Ce_2(SO_4)_3 - Na_2SO_4 -$ H₂SO₄ при значениях $I(Na_2SO_4, NaClO_4) = 2 M$, $C_{SO_4} = 0.67$ моль/л, T = 297.15 K, $C_{Ce(III)} = 4.8 \times 10^{-4}$, $C_{\text{Ce(IV)}} = 3.9 \times 10^{-4}$ моль/л (I), $C_{\text{Ce(III)}} = 7.1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{Ce(IV)}} = 8.9 \times 10^{-4}$ моль/л (II)

-			1				1
$10^{3} E$, B	$\frac{E_{\rm Ce(IV)/Ce(III)}}{\rm B},$	D	pН	$10^{3} E$, B	$\frac{E_{\rm Ce(IV)/Ce(III)}}{\rm B},$	D	pН
I				II			
1131.3	1.3989	0.192	0.77	1151.5	1.4191	0.445	0.72
1130.3	1.3979	0.192	0.91	1146.6	1.4142	0.431	0.91
1121.3	1.3889	0.191	1.16	1139.0	1.4066	0.428	1.12
1117.3	1.3849	0.190	1.17	1123.4	1.4000	0.408	1.30
1115.1	1.3827	0.190	1.38	1122.3	1.3899	0.411	1.56
1092.9	1.3605	0.110	1.96	1118.4	1.3860	0.368	1.66
1083.9	1.3515	0.089	2.10	1112.3	1.3799	0.330	1.93
1077.3	1.3449	0.088	2.30	1089.3	1.3569	0.304	2.10
1070.4	1.3380	0.071	2.50	1068.4	1.3380	0.249	2.41
1061.0	1.3286	0.069	2.56	1063.4	1.3310	0.240	2.52

Примечание. $y_1 = 0.94$ для m = 2 ($y_1 = 0.47$ для m = 1) при tg $\alpha_1 = 27$; $y_2 = 1.76$ для m = 2 ($y_2 = 0.88$ для m = 1) при tg $\alpha_2 = 51$ (I); y₁ = 0.9 для *m* = 2 (*y*₁ = 0.45 для *m* = 1) при tgα₁ = 26; *y*₂ = 1.8 для *m* = 2 (*y*₂ = 0.9 для *m* = 1) при tgα₂ = 52 (II).

эффициент $\Theta = 59.16 \times 10^{-3} B$ при T = 298.15 K, tgα – тангенс угла наклона графика указанной зависимости в координатах $E_{Ce(IV)/Ce(III)} - pC_{Ce(IV)}$. Табл. 1 и рис. 2 показывают, что в интервале $C_{Ce(IV)}$ 2.0×10⁻⁴-2.7×10⁻³ моль/л значение *m* ~ 1, тогда как в интервале $C_{\rm Ce(IV)}$ 2.7×10⁻³-1.7×10⁻² моль/л *m* ~ 2 при обоих значениях pH (1.7 и 2.3).

I

1.62

1.70

1.74

1.69

1.72

1.69

1.79

1.69

1.68

1.650

1.411

0.950

0.750

0.570

0.380

0.190

0.070

0.047

1.312

1.200

1.055

1.005

0.933

0.803

0.580

0.481

0.412

1.4262

1.4254

1.4246

1.4219

1.4156

1.4108

1.4036

1.3856

1.4576

Анализ зависимости $10^{3}E_{Ce(IV)/Ce(III)}$, В от рН в интервале рН 0.7-2.6 раствора серной кислоты при $C_{SO_4} = 0.67$ моль/л И значениях $C_{\text{Ce(IV)}}3.9 \times 10^{-4} - 9.2 \times 10^{-3}$ моль/л также обнаруживает излом в области рН 1.5-1.7, положение которого сдвигается вдоль оси рН в кислую область при уменьшении значения С_{Се(IV)}, моль/л

Π

2.31

2.31

2.30

2.30

2.32

2.31

2.31

2.32

2.30

8.001

5.870

4.000

2.000

1.300

0.750

0.500

0.305

0.200

0.801

0.635

0.486

0.328

0.186

0.149

0.109

0.044

0.010

2.10

2.22

2.40

2.70

3.00

3.12

3.30

3.52

3.70



Рис. 2. Определение стехиометрии гидролитических форм церия(IV) в сульфатном растворе: *1*, *2* – установление ядерности частиц из анализа зависимости $E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ – $pC_{Ce(IV)}$ (*1* – pH ~ 1.7, *2* – pH ~ 2.3), *3*, *4*, *5* – установление мольного соотношения M : OH из зависимости $E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ –pH ($C_{Ce(IV)}$ = 3.90×10⁻⁴ (*3*), 8.90×10⁻⁴ (*4*), 2.26×10⁻³ моль/л (*5*)).

(рис. 2, линии 3-5). Наличие данного излома свидетельствует о существовании в растворе как минимум двух гидролитических форм церия(IV) для найденных значений *m* и рассмотренных концентраций церия(IV).

Определение мольного соотношения M : OH = = 1 : у для гидролитических форм церия(IV) на сульфатном фоне $\left[M(OH)_{y}\right]_{m}$, M = Ce $(SO_{4})_{i}$ (заряды для простоты опущены), на основе анализа зависимости $E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ от pH проводили, используя соотношение $y = tg\alpha/\Theta$ (с округлением значения y до целого числа), где $tg\alpha$ – тангенс угла наклона графика указанной зависимости в координатах $E_{Ce(IV)/Ce(III)}$ -pH (рис. 2, линии 3–5, табл. 2).

Оценка значения y_i (i = 1, 2) для каждого отрезка графиков зависимости указывает на то, что в интервале pH ~ 0.7–1.5 для m = 2 значение $y_1 \sim 1$ (для $m = 1, y_1 \sim 0.5$), что соответствует образованию в данной области pH и интервале концентраций $C_{Ce(IV)}3.9 \times 10^{-4} - 9.2 \times 10^{-3}$ моль/л биядерной гидролитической формы M₂OH. В интервале pH 1.5–2.6 при $m = 1, y_2 \sim 1$ и $y_2 \sim 2$ 2 при m = 2, что отвечает моногидроксоформе MOH и ее димерной форме (MOH)₂ (точнее, частице M₂O) соответственно.

Константы равновесий гидролиза для гидролитических форм установленной выше стехиометрии рассчитывали с использованием модификации обобщенного метода расчета констант равновесий произвольного вида [65] в соответствии с нижеприведенной стехиометрической матрицей реакций диссоциации веществ (6)—(10) по данным зависимостей D от pH и D от $C_{\rm M}$ (см., например, табл. 3).

"Некомпоненты"	"Компоненты"				
Вещество	H^+	Ce ⁴⁺	SO_4^{2-}		
$[HSO_4]^-$	1	0	1		
$\left[\operatorname{Ce}(\mathrm{SO}_4)_2\right]^0$	0	1	2		
$\left[\operatorname{Ce}_{2}\operatorname{OH}(\operatorname{SO}_{4})_{3}\right]^{+}$	-1	2	3		
[CeOHSO ₄] ⁺	-1	1	1		
$\left[\operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}(\operatorname{SO}_{4})_{3}\right]^{0}$	-2	2	3		

Проводили дополнительные расчеты с учетом возможности присутствия в сульфатном растворе следующих частиц: $[CeSO_4]^{2^+}$, $[Ce(SO_4)_2]^0$, $[Ce(SO_4)_3]^{2^-}$, $[Ce_2OH(SO_4)_i]^{7-2i}$ (i = 1-4), $[CeOH(SO_4)_j]^{3-2j}$ (j = = 1-3), $[Ce_2O(SO_4)_k]^{6-2k}$ (k = 1-6), $[Ce(OH)_2(SO_4)_l]^{6-2l}$ (l = 1-3), $[Ce_2O_2(SO_4)_p]^{4-2p}$ (pH 1–6). Отбор моделей осуществляли с помощью метода простых гипотез [66]. Наиболее адекватную модель уточняли для всей исследованной области pH в процессе чис-

ленного решения обратной задачи химических равновесий с использованием программы [65]. Для отобранной модели

$$HSO_{4}^{-} \stackrel{K_{1}}{\Leftrightarrow} SO_{4}^{2-} + H^{+}, \qquad (6)$$

$$\left[\operatorname{Ce}(\operatorname{SO}_{4})_{2}\right]^{0} \stackrel{K_{2}}{\Leftrightarrow} \operatorname{Ce}^{4+} + 2\operatorname{SO}_{4}^{2-}, \tag{7}$$

$$\left[\operatorname{Ce}_{2}\operatorname{OH}(\operatorname{SO}_{4})_{3}\right]^{+} + \operatorname{H}^{+} \Leftrightarrow 2\operatorname{Ce}^{4+} + 3\operatorname{SO}_{4}^{2-} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}, (8)$$

$$[CeOHSO_4]^+ + H^+ \stackrel{\kappa_4}{\Leftrightarrow} Ce^{4+} + SO_4^{2-} + H_2O, \qquad (9)$$

$$\left[\operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}(\operatorname{SO}_{4})_{3}\right]^{0} + 2\operatorname{H}^{+} \stackrel{^{\Lambda_{5}}}{\Leftrightarrow} 2\operatorname{Ce}^{4+} + 3\operatorname{SO}_{4}^{2-} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}, (10)$$

 $pK_1 = 0.92$, $pK_2 = 7.74$, $pK_3 = 4.40$, $pK_4 = -0.12$, $pK_5 = 3.40$ рассчитывали величины констант равновесий, коэффициенты экстинкции частиц, а также строили в процессе решения прямой задачи химических равновесий диаграммы выхода гидролитических форм церия(IV), присутствующих в сульфатных растворах (рис. 3).

Области существования гидролитических форм сульфата церия(IV) на диаграмме выхода согласуются с экспериментальными данными,
Таблица 3. Расчет констант равновесий гидролиза церия(IV) в сульфатной среде численными методами по данным зависимостей *D* от pH (I–II) и *D* от $C_{\rm M}$ (III–VI) при $I = 2 \,{\rm M}$, $T = 294.23 \,{\rm K}$, $\lambda = 400 \,{\rm Hm}$ (I – $c_{\rm M} = 3.28 \times 10^{-3} \,{\rm моль/л}$, pH 0.54–1.81; II – $c_{\rm M} = 3.28 \times 10^{-3} \,{\rm моль/л}$, pH 1.97–3.09; III – pH 2.22; IV – pH 2.35; V – pH 2.45; VI – pH 2.50)

рН	D	pН	D	10 ² <i>C</i> _M , моль/л	D						
]	I	Ι	Ι	I	II	Ι	V	N	7	V	Γ
0.54	0.317	1.97	0.285	0.102	0.128	0.053	0.078	0.050	0.070	0.053	0.060
0.57	0.312	2.05	0.280	0.204	0.193	0.105	0.110	0.102	0.085	0.105	0.070
0.78	0.310	2.22	0.270	0.306	0.221	0.241	0.156	0.204	0.098	0.210	0.085
0.88	0.309	2.33	0.220	0.408	0.240	0.420	0.175	0.306	0.107	0.315	0.097
1.00	0.300	2.59	0.110	0.612	0.267	0.630	0.198	0.408	0.122	0.420	0.110
1.28	0.298	2.67	0.080	0.816	0.288	0.840	0.220	0.510	0.131	0.525	0.118
1.49	0.291	2.84	0.053	1.020	0.305	0.945	0.230	0.612	0.141	0.577	0.127
1.81	0.290	3.09	0.045	1.224	0.325	1.050	0.242	0.714	0.151	0.630	0.131

Примечание. $pK_{Ce_2OH(SO_4)_2^+} = 4.40 \pm 0.02$, $pK_{CeOHSO_4^+} = -0.12 \pm 0.02$, $pK_{Ce_2O(SO_4)_2^0} = 3.40 \pm 0.02$.

полученными при изучении стехиометрии частиц церия(IV) в настоящей работе, данными полярографического изучения системы в [59], диаграммами Eh–pH для сульфатных комплексов церия(IV) из [67] и диаграммами их выхода из [49, 50]. Увеличение числа биядерных гидролитических форм в области более высоких концентраций данного иона по сравнению, например с [59], представляется закономерным [68]. Заметим, что именно установленные в данной работе гидролитические формы типа МОН, M₂OH и M₂O, а также (MOH)₂ рассматривают как фундаментальные формы, образующиеся в процессе гидролиза церия(IV) в нитратной среде [48], а также гидролиза катионов An⁴⁺, Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺ в сульфатной и нитратной среде [60] (см. (1)–(3')).

Отметим также сходство данной модели с моделью гидролиза железа(III) в сульфатной среде, установленной авторами [69] в серии работ. В [69] показано участие в процессе гидролиза трех основных гидролитических форм данного катиона (Fe₂OH³⁺, FeOH²⁺ и (FeOH)₂⁴⁺) и отмечено, что на нитратном фоне, в отличие от перхлоратного, формирование частицы $Fe(OH)_{2}^{+}$ происходит лишь при низких значениях ионной силы раствора, на хлоридном же и сульфатном фоне эта гидролитическая форма не образуется вовсе. Авторами [70] также отмечено отличие поведения церия(IV) на сульфатном фоне, обусловленное образованием прочных сульфатных комплексов по сравнению с его поведением в растворах азотной и хлорной кислот.

В связи с практическим значением системы церий(IV)-диоксиянтарная кислота (ее исполь-

зованием в нанотехнологии, аналитической практике, ионообменном разделении РЗЭ и в других областях), а также с недостаточной изученностью образующихся в ней биядерных церетартратных комплексов [63] для установления типа комплекса ($[(CeOH)_2 Tart]^{2+}$, $[Ce_2O_2Tart]^0$ или $[Ce_2OTart]^{2+}$), доминирующего в системе, и определения его устойчивости были рассчитаны константы устойчивости указанных типов комплексов на основе трех моделей гидролиза: разрабо-



Рис. 3. Диаграмма выхода α_i (i = 1-4) основных форм церия(IV) в сульфатной среде в интервале pH -0.2-3.2 при концентрации $C_{Ce(IV)} = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л: I - $[Ce(SO_4)_2]^0$, $2 - [Ce_2OH(SO_4)_3]^+$, $3 - [CeOHSO_4]^+$, $4 - [Ce_2O(SO_4)_3]^0$. Здесь $\alpha_i = c_i/c_M$, c_i – равновесная концентрация гидролитической формы церия(IV), c_M – концентрация исследуемого раствора церия(IV).

ВОСКРЕСЕНСКАЯ

Таблица 4. Константы устойчивости биядерных тартратных комплексов состава $[M_2L]^{(2q-4)+}$, $M_2^{2q+} = (CeOH)_2^{6+}$, $(Ce_2O_2)^{4+}$, $(Ce_2O_2)^{4+}$, $(Ce_2O)^{6+}$, $L^{4-} = Tart^{4-}$, оцененные в сульфатной среде по данным серии $D^0 - C_M/C_L$ при pH = 2.37, $I = 2 M, T = 294.23 \text{ K}, \lambda = 400 \text{ нм и значениях } C_L = 1.50 \times 10^{-3} \text{ моль/л}, \Delta D_{\infty}^0 = 0.200 \text{ в рамках упрощенной модели } (a), модели (b) работы [23], а также модели настоящей работы (c)$

					_					
10 ³ C _M , моль/л	ΔD^0	$lg\beta_{al}$	10 ³ [CeOH], моль/л	10 ³ [Ce ₂ O ₂], моль/л	$lg\beta_{bl}$	$lg\beta_{bl'}$	10 ³ [CeOH], моль/л	10 ³ [Ce ₂ O], моль/л	$lg\beta_{cl}$	$\lg \beta_{cl'}$
	а			b				С		
0.41	0.03	30.52	0.139	0.021	30.74	27.71	0.114	0.033	30.91	27.51
0.79	0.07	30.52	0.213	0.047	30.81	27.79	0.161	0.073	31.01	27.62
1.20	0.09	30.21	0.326	0.111	30.80	27.90	0.237	0.155	30.91	27.49
1.61	0.12	30.28	0.387	0.155	30.81	27.77	0.276	0.211	31.01	27.67
1.99	0.14	30.14	0.483	0.243	30.80	27.73	0.351	0.309	31.01	27.63
2.40	0.15	30.04	0.568	0.335	30.81	27.79	0.393	0.423	31.02	27.70

Примечание. $\lg \beta_{a1} = 30.29 \pm 0.20; \ \lg \beta_{b1} = 30.80 \pm 0.03, \ \lg \beta_{b1'} = 27.78 \pm 0.07; \ \lg \beta_{c1} = 30.98 \pm 0.05, \ \lg \beta_{c1'} = 27.60 \pm 0.08.$

танной в данной работе, упрощенной модели (без учета образования биядерных гидролитических форм церия(IV) в сернокислой среде) и альтернативной модели работы [59].

В табл. 4 приведены результаты расчета констант устойчивости промежуточных биядерных церетартратных комплексов на сульфатном фоне, образующихся, согласно [63], в реакции окисления церием(IV) винной кислоты в области pH > > 2.3, в рамках следующих трех моделей.

Модель (*a*), не учитывающая участие в комплексообразовании биядерных оксоформ церия(IV):

$$2\text{CeOH}^{3+} + \text{Tart}^{4-} \stackrel{\beta_{a1}}{\Leftrightarrow} [(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}, \quad (a1)$$

$$B_{a1} = \frac{\left[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}^{2+} \right]}{\left[\text{CeOH}^{3+} \right]^2 \left[\text{Tart}^{4-} \right]} = \beta_{a1}^{3\phi} f_4; \qquad (a2)$$
$$\left[\text{CeOH}^{3+} \right] \approx c_{\text{M}} - c_{\text{K}}^0.$$

Модель (*b*), учитывающая димеризацию $CeOH^{3+}$ в области pH > 2.3 в соответствии с [59]:

$$2\text{CeOH}^{3+} \stackrel{K_b}{\Leftrightarrow} [\text{Ce}_2\text{O}_2]^{4+} + 2\text{H}^+,$$

$$K_b = \frac{\left[\text{Ce}_2\text{O}_2^{4+}\right] \left[\text{H}^+\right]^2}{\left[\text{CeOH}^{3+}\right]^2},$$
 (b0)

где для образующегося биядерного гидроксотартратного комплекса

$$2\text{CeOH}^{3+} + \text{Tart}^{4-} \stackrel{\beta_{b1}}{\Leftrightarrow} \left[(\text{CeOH})_2 \text{Tart} \right]^{2+}, \qquad (b1)$$

$$\beta_{b1} = \frac{\left[(\text{CeOH})_2 \text{ Tart}^{2+} \right]}{[\text{CeOH}^{3+}]^2 [\text{Tart}^{4-}]},$$

$$[\text{CeOH}^{3+}] = \left(\sqrt{\frac{(c_{\text{M}} - c_{\text{K}}) 8K_b}{\left[\text{H}^+\right]^2} + 1} - 1 \right) / \frac{4K_b}{\left[\text{H}^+\right]^2};$$

тогда как для оксотартратного комплекса

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}_{2} \end{bmatrix}^{4+} + \operatorname{Tart}^{4-} \stackrel{\beta_{b''}}{\Leftrightarrow} \begin{bmatrix} \operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}_{2}\operatorname{Tart} \end{bmatrix}^{0}, \qquad (b1')$$
$$\beta_{b1'} = \frac{\begin{bmatrix} \operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}_{2}\operatorname{Tart}^{0} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}_{2}^{4+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \operatorname{Tart}^{4-} \end{bmatrix}}, \qquad (b2')$$
$$\begin{bmatrix} \operatorname{Ce}_{2}\operatorname{O}_{2} \end{bmatrix}^{4+} = \left\{ \left(c_{\mathrm{M}} - c_{\mathrm{K}}^{0} \right) - \left[\operatorname{CeOH}^{3+} \right] \right\} / 2. \qquad (b2')$$

Модель (c) настоящей работы с учетом альтернативного процесса димеризации моногидроксоформы CeOH³⁺:

$$2\text{CeOH}^{3+} \stackrel{K_c}{\Leftrightarrow} [\text{Ce}_2\text{O}]^{6+} + \text{H}_2\text{O}, \qquad (c0)$$
$$K_c = \frac{\left[\text{Ce}_2\text{O}^{6+}\right]}{\left[\text{CeOH}^{3+}\right]^2},$$

С учетом этого для гидроксотартратного комплекса имеем:

$$2\text{CeOH}^{3+} + \text{Tart}^{4-} \stackrel{\beta_{c1}}{\Leftrightarrow} [(\text{CeOH})_2 \text{Tart}]^{2+}, \quad (c1)$$

² Соотношение является решением квадратного уравнения относительно [CeOH³⁺], полученного при совместном решении выражения (*b*0) для *K*_b и уравнения (*b*2'), являющегося следствием уравнения материального баланса.

Таблица 5. Константа устойчивости биядерного тартратного гидроксокомплекса $[(CeOH)_2 Tart]^{2^+}$ в сульфатной среде, рассчитанная по данным серии D^0 -рН при I = 2 M, T = 294.23 K, $\lambda = 400$ нм и значениях $C_{\rm M} = C_{\rm L} = 3.20 \times 10^{-3}$ моль/л, $\Delta D_{\infty}^0 = 0.430$ в рамках предложенной схемы (*c*)

D^0	D_{M}	pН	$lpha_{ m K}^0$	10 ³ C _K ⁰ , моль/л	10 ⁴ [CeOH], моль/л	$lg\beta_{21}^{{\scriptscriptstyle 9}\varphi}$	$\lg f_4$	$\lg\beta_{201}$
0.195	0.178	2.02	0.067	0.214	6.546	5.43	25.56	31.00
0.213	0.177	2.05	0.142	0.453	6.244	5.63	25.43	31.06
0.220	0.175	2.16	0.177	0.566	6.595	5.69	25.42	31.12
0.240	0.173	2.28	0.261	0.835	5.730	6.03	24.58	30.61
0.330	0.155	2.46	0.640	2.049	3.761	7.19	23.90	31.09
0.375	0.145	2.56	0.807	2.581	2.559	7.80	23.08	30.88
0.380	0.145	2.57	0.824	2.643	2.402	7.91	23.06	30.97
0.386	0.140	2.60	0.856	2.742	2.048	8.12	22.96	31.08

 D^0

Примечание. x = 4, $\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.17$.

$$\beta_{c1} = \frac{\left[(\text{CeOH})_2 \text{Tart}^{2+} \right]}{[\text{CeOH}^{3+}]^2 [\text{Tart}^{4-}]},$$

[CeOH³⁺] = $\left(\sqrt{(c_{\text{M}} - c_{\text{K}}) 8K_c + 1} - 1 \right) / 4K_c^3;$ (c2)

для оксотартратного комплекса получаем:

$$[CeOH]^{6+} + Tart^{4-} \stackrel{\beta_{cl'}}{\Leftrightarrow} [Ce_2OTart]^{2+}, \qquad (c1')$$
$$\beta_{cl'} = \frac{\left[Ce_2OTart^{2+}\right]}{[Ce_2O^{6+}][Tart^{4-}]}, \qquad (c2')$$
$$[Ce_2O]^{6+} = \left\{ \left(c_M - c_K^0\right) - [CeOH^{3+}] \right\} / 2. \qquad (c2')$$

Табл. 4 показывает, что результаты расчета константы устойчивости гидроксотартратного комплекса $[(CeOH)_2 Tart]^{2+}$, согласно упрощенной модели (*a*), по порядку величины совпадают с результатами расчета константы устойчивости данного комплекса в соответствии с моделями (*b*) и (*c*), и упрощенная схема может быть использована для оценочных расчетов.

Из табл. 4 также видно, что вследствие близости значений равновесных концентраций гидролитических гидроксо- и оксоформ церия(IV) в моделях (*b*) и (*c*) величины константы устойчивости комплекса $[(CeOH)_2 Tart]^{2+}$, а также $lg\beta_{bl'}$ и $lg\beta_{cl'}$ оксотартратных комплексов $[Ce_2O_2Tart]^0$ и $[Ce_2OTart]^{2+}$ в данных моделях тоже близки.

Значения логарифма константы устойчивости гидроксотартратного комплекса $[(CeOH)_2 Tart]^{2+}$

в обеих моделях на три порядка выше констант устойчивости оксотартратных комплексов, что свидетельствует о его доминировании в системе. Образование именно этого комплекса отмечалось в работе [63]. Величина логарифма константы устойчивости указанного комплекса, рассчитанная по данным серии $D^0 - \frac{C_M}{C_L}$, $\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.05$, на основе предложенной модели (*c*), подтверждается ее значением, полученным из серии D^0 -pH (рис. 4), $\lg \beta_{201} = 30.98 \pm 0.17$ (табл. 5).

Как известно, одни и те же экспериментальные данные могут быть описаны разными математически эквивалентными моделями, и выбор между ними в таком случае проводится на основе экспериментального определения состава участ-



Рис. 4. Серии D^0 -рН для системы Ce⁴⁻-SO₄²⁻-Tart⁴⁻ при I = 2 M, T = 294.23 K, $\lambda = 400$ нм и значениях $C_{\rm M} = C_{\rm L} = 3.20 \times 10^{-3}$ (I), 3.35×10^{-3} моль/л (2).

³ Получено при совместном решении уравнений (*c*0) и (*c*2').

вующих в исследуемом процессе частиц, чему, в частности, и посвящено данное исследование. Поскольку авторы [59] гидролиз церия(IV) изучали на основе лишь предположения о стехиометрии его биядерных гидролитических форм и метод математического моделирования не применяли, результаты настоящей работы можно рассматривать как следующий шаг в разработке модели гидролиза церия(IV) в сульфатной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами редоксметрии в интервалах рН 0.2-3.0

и концентраций церия(IV) $2 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-2}$ моль/л при ионной силе I = 2 М и температуре 294.95 К установлено образование в растворах серной кислоты гидролитических форм церия(IV) со стехиометрией МОН, М₂OH, М₂O (M = Ce(SO₄)_i, где i = 1-3).

Для выбранной с использованием метода простых гипотез модели гидролиза рассчитаны с применением модифицированного метода Круиза, 1-градиентного метода и 1-метода поиска по образцу равновесные концентрации форм существования церия(IV) в сульфатном растворе: $[Ce(SO_4)_2]^0$, $[Ce_2OH(SO_4)_3]^+$, $[CeOHSO_4]^+$, $[Ce_2O(SO_4)_3]^0$ и соответствующие им константы равновесий: $pK_{Ce(SO_4)_2} = 7.70 \pm 0.02$, $pK_{Ce_2OH(SO_4)_3^+} =$ $= 4.40 \pm 0.02$, $pK_{CeOHSO_4^+} = -0.12 \pm 0.01$, $pK_{Ce_2O(SO_4)_3^0} =$ $= 3.40 \pm 0.02$.

Показано, что разработанная модель гидролиза церия(IV) очень близка к модели гидролиза железа(III) в сульфатной среде, а также качественной модели гидролиза четырехвалентных актинидов Th⁴⁺, U⁴⁺, Np⁴⁺, Pu⁴⁺ и переходных элементов Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺. Результаты разработки количественной модели гидролиза церия(IV) могут быть использованы как исходные для развития соответствующих количественных моделей гидролиза четырехвалентных актинидов, Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺.

На основе разработанной модели гидролиза в сульфатных растворах с использованием обобщенных методов D^0 -рН и $D^0 - C_M/C_L$ определена константа устойчивости биядерного гидроксотартратного комплекса [(CeOH)₂ Tart]²⁺ (lg $\beta_{201} = 30.98 \pm 0.17$), образующегося в системе церий(IV)-винная кислота в сернокислой среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает признательность руководству кафедры неорганической химии Томского государственного университета им. В.В. Куйбышева за предоставленную возможность проведения данного исследования. Особую благодарность автор приносит проф. Н.А. Скорик за организацию экспериментальной части исследования и полезные обсуждения, а также канд. хим. наук В.Н. Кумоку за содействие в проведении численных расчетов при разработке данной модели гидролиза.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects / Eds. Izyumov A., Plaksin G. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2013. 235 p.
- Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1761. https://doi.org/10.1134/S003602362112010X
- 3. Zhang J., Wenzel M., Schnaars K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3550.
- 4. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. Р. 434. [Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 3. С. 459.]
- Fawzy A. // J. Solution Chem. 2016. V. 45. P. 246. https://doi.org/10.1007/s10953-016-0438-1
- 6. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Monatsh. Chem. 2020. V. 151. № 4. P. 533.
- Levin J.R., Dorfner W.L., Carroll P.J. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 12. P. 6925.
- Voskresenskaya O.O., Naprienko E.N., Skorik N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. Р. 511. [Воскресенская О.О., Наприенко Е.Н., Скорик Н.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 405.] https://doi.org/10.1134/S003602361904020X
- Michnyóczki J., Kiss V., Ősz K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2021. V. 408. P. 113110.
- Wong W.-H., Wong K.-H., Au-Yeung K.-C. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 899. P. 120902. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120902
- 11. *Rice N.T., Popov I.A., Russo D.R. et al.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 6149.
- 12. Solola L.A, Zabula A.V., Dorfner W.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6928.
- Voskresenskaya O.O. // Proc. 2nd Intern. Conf. on Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 20–22 May 2021, Budapest. P. 122–123.
- 14. Pat. CA2775962C(en). 2017.
- Colliard I., Nyman M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 7308. https://doi.org/10.1002/anie.202016522
- Colliard I., Brown J.C., Fast D.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 25. P. 9612. https://doi.org/10.1021/jacs.1c04095
- Liberman E. Y., Ellert O.G., Naumkin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 592. https://doi.org/10.1134/S0036023620040117

- Cam T.S., Petrova A.E., Ugolkov V.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 725. https://doi.org/10.1134/S0036023620050046
- Chen Y., Du J., Zuo Z. // Chem. 2020. V. 6. P. 266. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.11.009
- Phuruangrat A., Kuntalue B., Thongtem S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 332. https://doi.org/10.1134/S0036023621030128
- Jacobsen J., Ienco A., D'Amato R. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 16551. https://doi.org/10.1039/D0DT02813D
- Volkov A.A., Boitsova T.B., Stozharov V.M. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 277. https://doi.org/10.1134/S1070363220020188
- 23. Shirase S., Tamaki S., Shinohara K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 566. https://doi.org/10.1021/jacs.9b12918
- Wadekar K., Aswaleb S., Yatham V.R. et al. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 983. https://doi.org/10.1039/C9OB02676B
- Marsac R., Réal F., Banik N.L. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 39. P. 13553. https://hal-insu.archivesouvertes.fr/insu-01588240
- Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 4. Р. 721. [Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 4. С. 640.] https://doi.org/10.1134/S1070363218040163
- Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2008. https://doi.org/10.1134/S1070363221100121
- Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Shabalkin I.D. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 253. https://doi.org/10.1134/S1087659621030093
- 29. Shevchenko V.Y., Blatov V.A., Ilyushin G.D. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 401. https://doi.org/10.1134/S1087659621050138
- Morozova Yu., Gribanova A., Murashova E. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 496.
- Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Demina A.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1067. https://doi.org/10.1134/S0036023621080179
- 32. *Ma L., Wang Q., Man W.L. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 17. P. 5246.
- Shekunova T.O., Lapkina L.A., Shcherbakov A.B. et al. // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2019. V. 382. P. 111925. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111925
- 34. Ma K., Zhang H., Tang C. et al. // Frontiers Environ. Chem. 2021. V. 2. P. 670431. https://doi.org/10.3389/fenvc.2021.670431
- 35. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 638. https://doi.org/10.1134/S0036023621050119
- Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Birichevskaya K.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1624. https://doi.org/10.1134/S0036023621110139
- Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11396. https://doi.org/10.1039/D0DT02455D

- 38. Prieur D., Bonani W., Popa K. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5760.
- Sforzini J., Antonini A., D'Ottavi C. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 787. https://doi.org/10.1134/S0036023620050204
- 40. Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Konyukhova A.D. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 18142. https://doi.org/10.1039/c9nr06032d
- Sozarukova M.M., Shestakova M.A., Teplonogova M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 597. https://doi.org/10.1134/S0036023620040208
- Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. // Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications. Elsevier, 2020. P. 279.
- Kolesnik I.V., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 960. https://doi.org/10.1134/S0036023620070128
- Manteghi F, Panahi H. // Proc. 17th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem. Sciforum Electronic Conference ence Series. 2013. V. 17. P. a025. https://doi.org/10.3390/ecsoc-17-a025.
- 45. *Hancock M.L., Grulke E.A., Yokel R. //* Proc. 2018 AI-ChE Annual Meeting. Pittsburg, PA, 2018. 405a.
- 46. *Milenković I., Rabotić K., Matović B. et al.* // J. Serb. Chem. Soc. 2018. V. 83. № 6. P. 745. https://doi.org/10.2298/JSC171205031M
- Padervand M., Heidarpour H., Bargahi A.J. // Photochem. Photobiol., A: Chem. 2020. V. 395. P. 112526. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112526
- Ikeda-Ohno A., Hennig C., Weiss S. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 7348.
- 49. Hardwick T.G., Robertson E. // Can. J. Chem. 1951.
 V. 89. № 6. P. 828. https://doi.org/10.1139/v51-095
- 50. *Bächmann K., Lieser K.H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 8. P. 810.
- 51. Бугаенко Л.Т., Гуань-Линь Х. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. № 11. С. 2479.
- 52. Бондарева Т.Н., Барковский В.Ф., Великанова Т.В. // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 1. С. 127.
- Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 36. / Ed. Gschneidner K.A. North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281. https://doi.org/10.1016/S0168-1273(06)36003-5
- 54. *Hardwick T.G., Robertson E.R.* // Can. J. Chem. 1951. V. 89. № 6. P. 818. https://doi.org/10.1139/v51-094
- 55. Everett K.G., Skoog D.A. // Analyt. Chem. 1971. V. 43. № 12. P. 1541.
- 56. *Sherill M.S., King Ch.B., Spooner R.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 2. P. 170.
- 57. Bilal B. A., Müller E. // Z. Naturforsch. 1992. V. 47a. P. 974.
- Ekberg C., Brown P.L. Hydrolysis of Metal Ions. Wiley VCH, 2016. 945 p. https://www.wiley-vch.de/en/areas-interest/natural-sciences/hydrolysis-of-metalions-978-3-527-33010-2
- 59. *Трубачева Л.В., Печурова Н.И. //* Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 3254.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

- Colliard I., Falaise C., Nyman M. // Inorg. Chem. 2020.
 V. 59. № 23. P. 17049. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c0226
- 61. *Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J.* NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. Database: Version 8.0. National Inst of Standards and Technology, Gaithersburg, 2004.
- Knope K.E., Skanthakumar S., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 21. P. 10192-6. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01242
- 63. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических соединений. Томск: НТЛ, 2011. 220 с.
- 64. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
- Исследование химических равновесий (методы расчета, алгоритмы, программы) / Под ред. Нико-

лаева А.В., Кумока В.Н. Новосибирск: Наука, 1974. С. 96.

- 66. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964. С. 154.
- 67. *Kim E., Osseo-Asare K. //* Hydrometallurgy. 2012. V. 113–114. P. 67.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- 69. Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.Я., Якубов Х.М. // Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 9 / Под ред. Буркова К.А. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 110.
- 70. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Sokovikova N.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. Р. 1288. [Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Соковикова Н.И. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1095.] https://doi.org/10.1134/S0044457X19100179

= ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 544.726+546.571

СОРБЕНТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ ТАУРИНА: КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНАМИ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В АММИАЧНО-АЦЕТАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. Ю. С. Петрова^{*a*}, Л. М. к. Алифханова^{*a*}, *, К. Я. Кузнецова^{*a*}, Е. И. Капитанова^{*a*}, Л. К. Неудачина^{*a*}, А. В. Пестов^{*a*}, ^{*b*}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219 Россия *e-mail: alifkhanova@rambler.ru Поступила в редакцию 22.11.2021 г. После доработки 08.02.2022 г. Принята к публикации 09.02.2022 г.

Исследована кинетика сорбции ряда ионов металлов из многокомпонентных растворов сорбентами с функциональной группой таурина на основе ряда аминополимеров: хитозана, полиаллиламина и полиэтиленимина. Установлено, что сорбенты на основе сульфоэтилированного полиаллиламина характеризуются наибольшей селективностью сорбции серебра(I) и наименьшим временем установления равновесия. В отличие от остальных исследованных сорбентов сульфоэтилированные полиэтиленимины в зависимости от pH аммиачно-ацетатного буферного раствора могут использоваться для группового извлечения ряда ионов переходных металлов или совместной сорбции серебра(I), меди(II) и никеля(II). Показано, что химическое строение полимерной матрицы и степень ее модифицирования не влияют значительным образом на начальную скорость сорбции серебра(I) из растворов сложного состава.

Ключевые слова: серебро, кинетика сорбции, сульфопроизводные, аминополимеры **DOI:** 10.31857/S0044457X22070182

введение

Аминополимеры являются классом соединений, которые широко используются в качестве матрицы для синтеза сорбционных материалов. Наличие большого количества аминогрупп в их составе определяет возможность извлечения целевых компонентов как за счет ионообменного взаимодействия, так и за счет образования комплексных соединений. Наиболее существенным образом изменить селективные свойства аминополимеров позволяет их модифицирование дополнительными функциональными группами [1, 2]. Кроме того, еще одним важным инструментом варьирования селективных свойств таких материалов является сама природа аминополимерной матрицы, которая значительно влияет на сорбцию ионов металлов [2].

Важнейшим свойством любого сорбционного материала является скорость достижения равновесия сорбции. Когда сорбция протекает медленно, увеличивается время, необходимое для концентрирования. В том случае, когда скорость сорбции ионов металлов значительно различается, появляется дополнительная возможность для их разделения [3]. По этой причине особый интерес представляет исследование кинетики сорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе.

Важную информацию о механизме и параметрах сорбционного процесса позволяет получить математическая обработка интегральных кинетических кривых сорбции моделями диффузионной и химической кинетики. Несмотря на то, что разделение вклада диффузионной и химической стадий с помощью формальных кинетических уравнений весьма затруднительно и не всегда корректно [4, 5], такой подход довольно распространен среди отечественных и зарубежных ученых [1, 6–11]. Это отчасти связано с тем обстоятельством. что сравнение параметров, полученных при обработке соответствующих зависимостей для различных сорбционных материалов, позволяет выявить влияние различных факторов на кинетику сорбции ионов металлов. При этом необходимо отметить, что несмотря на достаточное количество работ, в которых исследуются закономерности влияния размера частиц, температуры и других условий проведения сорбционного эксперимента [6, 8, 9] на скорость достижения равновесия сорбции, влияние степени модифицирования и природы полимерной матрицы сорбента на кинетику сорбции до сих пор остается малоизученным.

Ранее нами исследованы свойства ряда сорбентов на основе сульфоэтилированных аминополимеров – хитозана [12], полиаллиламина [13] и полиэтиленимина [14] с различными степенями модифицирования по отношению к ряду ионов переходных и шелочноземельных металлов, образующих устойчивые комплексные соединения с таурином, функциональные группы которого содержат рассматриваемые сорбенты. Установлено, что в зависимости от условий эксперимента, содержания сульфоэтильных групп и природы полимерной матрицы исследуемые материалы способны селективно извлекать серебро(I) [13] или серебро(I) и медь(II) [12, 14] из растворов сложного состава или выступать в качестве сорбентов для группового извлечения ряда ионов переходных металлов [14]. При этом наибольшая селективность сорбции серебра(I) обеспечивается при использовании аммиачно-ацетатного буферного раствора, применение которого, помимо этого, предотвращает образование малорастворимых форм ионов металлов за счет образования устойчивых аммиакатов и позволяет исследовать извлечение в широком диапазоне рН. Для определения перспектив использования сульфоэтилированных аминополимеров в процессах разделения и концентрирования необходимо исследование кинетики сорбции ионов металлов.

Цель настоящей работы — исследование кинетики сорбции ионов металлов (меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кадмия(II), кальция(II), магния(II), стронция(II), бария(II), серебра(I)) при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе сорбентами на основе аминополимеров в зависимости от степени их модифицирования (СМ) сульфоэтильными группами и природы матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Сульфоэтилированные полиаллиламины со степенью модифицирования 0.5 и 1.0, сшитые эпихлоргидрином (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 соответственно, схема 1, структура 1), получали и идентифицировали по методикам, описанным в работах [13]. Синтез и идентификация сульфоэтилированных полиэтилениминов со степенью модифицирования 0.30, 0.58 и 0.74, сшитых диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (СЭПЭИ 0.30, СЭПЭИ 0.58 и СЭПЭИ 0.74 соответственно, схема 1, структура 2), представлены в работах [14]. Сульфоэтилированные хитозаны со степенью модифицирования 0.3, 0.5, 0.7 и 1.0, сшитые глутаровым альдегидом (СЭХ 0.3, СЭХ 0.5, СЭХ 0.7 и СЭХ 1.0 соответственно, схема 1, структура 3), получены и идентифицированы в соответствии с методиками, изложенными в [12].

Степень модифицирования (СМ) аминополимеров сульфоэтильными группами рассчитывали по формуле: СМ = n_S/n_N , где n_S и n_N – соответственно количество серы и азота по данным элементного анализа.



Схема 1. Строение сорбционных материалов – производных таурина, где СМ – степень модифицирования аминогрупп полимера сульфоэтильными группами

Исследование кинетики сорбции ионов металлов сульфоэтилированными аминополимерами

Исходные растворы нитратов меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кадмия(II), кальция(II), магния(II), стронция(II), бария(II), серебра(I) с концентрацией 0.1 моль/л готовили из соответствующих нитратов ионов металлов квалификации "ч. д. а." (АО "Вектон"). Растворы с меньшими концентрациями готовили последовательным разбавлением деионизованной водой аликвотных частей стандартного раствора.

Кинетику сорбции ионов серебра(I), меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кадмия(II), кальция(II), магния(II), стронция(II) и бария(II) сорбентами на основе сульфоэтилированных аминополимеров исследовали в статических условиях при постоянном перемешивании с использованием перемешивающего устройства Экрос 6410 М. С целью оценки возможности варьирования селективности сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов в зависимости от времени контакта фаз эксперимент проводили при совместном присутствии всех ионов металлов в растворе. Исходная концентрация ионов металлов в растворе составляла 1 × 10⁻⁴ моль/л. Значение рН поддерживали постоянным при помоши аммиачно-ацетатного буферного раствора. Кинетику сорбции ионов металлов СЭХ исследовали при рН 6.5, СЭПАА – рН 5.0, СЭПЭИ – рН 4.0 и 7.0. Исходные концентрации растворов уксусной кислоты и аммиака составляли 0.34 и 0.37 моль/л соответственно. Путем постепенного добавления по каплям раствора аммиака рН смеси доводили до конкретных значений. Кислотность растворов контролировали при помощи иономера И-160 МИ, оснащенного стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Деионизованную воду получали с помощью системы высокой очистки воды Millipore Milli-Q Academic. Объем исследуемого раствора составлял 50.0 мл, масса сорбента — 0.0200 г. По истечении определенного времени контакта сорбента и раствора фазы разделяли фильтрованием с использованием фильтра "синяя лента". Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6500 "Thermo-Electron"). По разности концентраций растворов до и после взаимодействия с сорбентом рассчитывали значения сорбции ионов металлов (а, ммоль/г) и строили кинетические кривые в координатах $a = f(\tau)$, где τ – время контакта фаз. Коэффициенты распределения ионов металлов (D) между раствором и сорбентом рассчитывали как отношение концентрации ионов металла в фазе сорбента к концентрации ионов в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика сорбции ионов металлов сульфоэтилированными аминополимерами

Кинетика сорбции ионов металлов сорбентами на основе полиаллиламина с различными величинами СМ исследована при значении рН 5.0, соответствующем наибольшей селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) [13]. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости, полученные для СЭПАА 0.5. Кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАА 1.0 имеют аналогичный вид.

Установлено, что во всем исследуемом диапазоне времени контакта фаз СЭПАА избирательно извлекают ионы серебра(I). Остальные ионы металлов извлекаются СЭПАА в незначительной степени. Равновесие сорбции ионов серебра(I) устанавливается в течение 30 мин контакта фаз.

Для определения стадии, лимитирующей общую скорость процесса сорбции, была проведена математическая обработка полученных зависимостей моделями диффузионной и химической кинетики. На первом этапе при построении кинетических кривых в координатах $\ln(1 - F) - \tau$ и $a_{\tau} - \tau^{1/2}$ (τ – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = a_{\tau}/a_e$, где a_{τ} – количество сорбированного вещества в момент времени τ , ммоль/г; a_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г) установлено, что модели внешней и внутренней диффузии [15, 16] соответственно неудовлетворительно описывают эксперименталь-



Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАА 0.5, при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе, рН 5.0. Исходная концентрация ионов металлов 1 × × 10⁻⁴ моль/л. 1 - Ag(I), 2-10 - Cu(II), Ba(II), Ca(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mg(II), Sr(II), Zn(II).

ные данные для ионов серебра(I) при сорбции СЭПАА.

В качестве моделей химической кинетики для обработки соответствующих кривых сорбции серебра(I) СЭПАА нами использованы модели псевдопервого и псевдовторого порядка [17, 18] и Еловича [19, 20]. В результате математической обработки кинетических кривых сорбции серебра(I) СЭПАА с различными СМ определены следующие параметры: *a_e* – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, мин⁻¹; k₂ – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка г(ммоль мин)⁻¹; α – начальная скорость сорбщионного процесса, $r(MMOJIEMUH)^{-1}$: β – константа уравнения Еловича, соответствующая степени занятости поверхности сорбента и энергии активации хемосорбции, г ммоль-1, а также значения коэффициентов детерминации R^2 (табл. 1).

Из определенных значений коэффициентов детерминации (табл. 1) следует, что сорбция серебра(I) СЭПАА наилучшим образом описывается моделью псевдопервого порядка. Следовательно, стадией, лимитирующей скорость, является взаимодействие серебра(I) с функциональными группами сорбента.

Установлено, что константы скорости сорбции серебра(I) k_1 с ростом СМ сорбента уменьшаются. Аналогичная закономерность характерна и для параметра k_2 модели псевдовторого порядка, для которой также получены высокие коэффициенты детерминации. Значения сорбции сереб-

Таблица 1. Параметры, полученные при математическом моделировании экспериментальных кривых сорбции ионов серебра(I) СЭПАА с разными СМ при рН 5.0 уравнениями химической кинетики

Параметр	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0
Модел	ь псевдопервого п	орядка
k_1	0.18	0.08
a _e	0.23	0.24
R^2	0.932	0.907
Модел	ь псевдовторого п	орядка
k_2	1.49	0.38
a _e	0.25	0.28
R^2	0.921	0.857
	Модель Еловича	
β	45.9	18.5
α	15.5	0.07
R^2	0.885	0.792

ра(I) СЭПАА в состоянии равновесия при этом возрастают.

Кинетика сорбции ионов металлов сульфоэтилированными хитозанами

Кинетика сорбции серебра(I) из растворов сложного состава СЭХ также исследована для материалов с различной СМ: 0.3, 0.5, 0.7 и 1.0 при рН 6.5. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции ионов металлов сорбентом со средней степенью модифицирова-



Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭХ 0.5 при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе, pH 6.5. Исходная концентрация ионов металлов 1×10^{-4} моль/л. 1 - Ag(I), 2 - Cu(II), 3-10 - Ni(II), Ba(II), Sr(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II), Zn(II), Co(II).

ния – СЭХ 0.5. В отличие от СЭПАА, СЭХ из растворов сложного состава наряду с серебром(I) извлекает ионы меди(II). При этом с ростом СМ сорбента сорбция серебра(I) меняется незначительно, а меди(II) уменьшается. Это приводит к возрастанию селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II).

Установлено, что уже в первые 30 мин контакта фаз все исследуемые сорбенты в значительной степени извлекают ионы меди(II) и серебра(I). При этом в случае СЭХ 0.5 и СЭХ 0.7 дальнейшего увеличения сорбции при большем времени контакта фаз не наблюдается. В случае СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0 сорбния мели(II) и серебра(I) после резкого возрастания в первые моменты контакта фаз медленно увеличивается и достигает максимального значения в течение суток. Это обстоятельство объясняется особенностями сшивки рассматриваемых сорбентов. С учетом того, что в водных растворах глутаровый альдегид присутствует в различных формах [21, 22], при его взаимодействии с СЭХ формируется специфический набор азотсодержащих функциональных групп.

С использованием параметров, полученных при обработке кинетических кривых (табл. 2), нами рассчитаны значения начальной скорости сорбции серебра(I) (v, ммоль/(мин г)) исследуемыми сорбентами в соответствии с выражением [23]:

$$v = k_2 a_e^2$$

Значения начальной скорости сорбции серебра(I) сорбентами на основе сульфоэтилированных аминополимеров представлены в виде их зависимости от СМ на рис. 3. Начальные скорости сорбции серебра(I) сульфоэтилированными полиаминостиролами (СЭПАС, схема 1, структура 4) рассчитаны на основании данных наших предыдущих работ, в том числе [24].

Для СЭХ 0.5 и СЭХ 0.7 определены наибольшие значения скорости сорбции серебра(I), что согласуется с меньшим временем установления равновесия по сравнению с СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0. Однако в целом СЭХ и СЭПАА с различными СМ характеризуются близкими значениями начальной скорости сорбции серебра(I). Скорость сорбции меди(II) СЭХ с различными СМ лежит в интервале $3.2 \times 10^{-4} - 5.5 \times 10^{-4}$ ммоль/(мин г). Существенно более низкие значения данного параметра в случае меди(II) по сравнению с серебром(I) являются благоприятным фактором с точки зрения достижения высокой селективности сорбции последнего в динамических условиях, когда эффективность разделения ионов металлов во многом определяется кинетикой пропесса.

Установлено, что в большинстве случаев кинетические кривые сорбции серебра(I) и меди(II)

СОРБЕНТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ ТАУРИНА

Conform			Ион м	еталла				
Сороент		Ag(I)		Cu(II)				
	1	Модель	псевдопервого	порядка				
	<i>R</i> ²	a _e	k_1	R^2	a _e	k_1		
СЭХ 0.3	0.896	0.10	0.11	0.889	0.09	0.04		
СЭХ 0.5	0.997	0.15	0.20	0.977	0.06	0.14		
СЭХ 0.7	0.997	0.16	0.11	0.973	0.06	0.12		
СЭХ 1.0	0.970	0.12	0.20	0.960	0.05	0.22		
		Модель	псевдовторого	рого порядка				
	R^2	a _e	<i>k</i> ₂	R^2	a _e	<i>k</i> ₂		
СЭХ 0.3	0.949	0.10	1.79	0.953	0.09	0.66		
СЭХ 0.5	0.993	0.16	4.21	0.994	0.06	3.62		
СЭХ 0.7	0.999	0.16	2.45	0.987	0.06	4.09		
СЭХ 1.0	0.982	0.12	3.99	0.970	0.05	11.6		
	·		Модель Еловича	l				
	R^2	А	β	R^2	α	β		
СЭХ 0.3	0.989	4.9	116	0.982	0.045	79.3		
СЭХ 0.5	0.987	1.5	186	0.971	0.28	133		
СЭХ 0.7	0.998	1.5	172	0.977	10.8	228		
СЭХ 1.0	0.992	5.3×10^{4}	180	0.981	1.4×10^{5}	487		

Таблица 2. Параметры, полученные при математическом моделировании экспериментальных кривых сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭХ с разными СМ при рН 6.5 уравнениями химической кинетики

сорбентами СЭХ наилучшим образом описываются моделями псевдовторого порядка и Еловича. При этом последняя модель наилучшим образом описывает зависимости, полученные для СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0, что, согласно данным [19, 20], свидетельствует о высокой энергетической неоднородности поверхности сорбентов.

Кинетика сорбции ионов металлов сульфоэтилированными полиэтилениминами

Ранее [14] нами установлено, что сорбенты на основе полиэтиленимина (СЭПЭИ), в отличие от других сульфоэтилированных аминополимеров, в зависимости от кислотности среды способны выступать как групповые сорбенты для извлечения ряда ионов переходных металлов, так и для селективного извлечения меди(II) и серебра(I). По этой причине кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ получены при соответствующих значениях pH.

Установлено, что при pH 4.0 во всем диапазоне времени контакта фаз сорбенты селективно извлекают ионы меди(II) и серебра(I). При этом с ростом СМ СЭПЭИ сорбция исследуемых ионов металлов уменьшается. Это связано с уменьше-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

нием основности аминогрупп в составе сорбента из-за возрастания содержания сульфоэтильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. Как следствие, уменьшается и



Рис. 3. Зависимость начальной скорости сорбции серебра(I) от СМ сорбентов на основе сульфоэтилированных аминополимеров. *1* – СЭПАС, *2* – СЭПЭИ, рН 7.0; *3* – СЭХ, *4* – СЭПАА, *5* – СЭПЭИ, рН 4.0.

minpob												
τ, мин	СЭПАА (pH 5.0)		СЭХ (рН 6.5)				СЭПЭИ (pH 7.0)		СЭПЭИ (pH 4.0)		СЭПАС* (pH 6.0)	
	0.5	1.0	0.3	0.5	0.7	1.0	0.34	0.74	0.34	0.74	0.5	1.0
5	1.6	0.6	_	_	_	_	_	_	_	_	3.33	3.93
10	—	-	0.39	1.32	—	0.59	0.5	2.6	2.4	0.3	3.35	3.93
20	24.3	15.1	0.41	1.99	2.23	0.70	1.0	2.8	4.2	0.9	3.35	4.24
30	13.1	31.6	0.43	1.91	2.51	0.62	1.7	3.7	3.1	0.3	4.69	4.24
60	8.6	4.6	0.48	2.19	2.83	0.71	3.0	4.2	2.6	0.3	4.69	4.24
120	4.2	8.3	0.52	2.59	3.32	0.72	4.2	4.3	2.4	0.6	6.02	6.99
180	8.5	5.7	0.55	1.83	3.54	0.69	4.2	4.1	1.4	0.3		
240			0.54		3.21	0.69	4.6	3.6	1.9	0.3		
300			0.56		3.25	0.77	4.3	4.1	3.3	0.5		
360			0.58			0.80	4.4	7.9	1.6	0.6		
420			0.65			0.78	5.0	4.3	2.0	0.5		
480			0.66			0.87	5.2					
540			0.66			0.59	8.3					
600			0.72			0.69	5.1					

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения серебра(I) при сорбции их сорбентами на основе сульфоэтилированных аминополимеров ($V_{p_nna} = 50.0 \text{ мл}$, g(сорбента) = 0.0200 г, $C_{wex} = 1 \times 10^{-4} \text{ моль/л})$

* Значения коэффициентов распределения для СЭПАС рассчитаны на основании данных [24].

устойчивость комплексов, образуемых ионами металлов в фазе СЭПЭИ.

Кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ с различными СМ при рН 7.0 приведены на рис. 4. Закономерно, что в условиях эксперимента, когда по сравнению с сорбцией из более кислых сред степень депротонирования функциональных аминогрупп СЭПЭИ выше, он выступает в качестве группового сорбента по отношению к ряду ионов металлов. Так, СЭПЭИ 0.34 при рН 7.0 совместно извлекает серебро(I), медь(II), никель(II), кобальт(II), кадмий(II) и цинк(II), СЭПЭИ 0.74 – серебро(I), медь(II) и никель(II), т.е. рост СМ СЭПЭИ при рН 7.0, так же как и при рН 4.0, приводит к возрастанию селективности сорбции отдельных ионов металлов.

В обоих случаях (при рН 4.0 и 7.0) увеличение СМ СЭПЭИ приводит к уменьшению времени установления равновесия в исследуемых системах раствор солей металлов—СЭПЭИ. Так, при рН 4.0 время достижения равновесия с ростом СМ сорбента от 0.30 до 0.74 уменьшается от 120 до 40 мин. При рН 7.0 время достижения равновесия составляет 400 мин для СЭПЭИ 0.34 и 60 мин для СЭПЭИ 0.74.

По полученным данным рассчитаны значения коэффициентов распределения ионов серебра(I) (табл. 3).

С целью выявления стадии, лимитирующей общую скорость процесса, полученные интегральные кинетические кривые сорбции обработаны математически уравнениями диффузионной и химической кинетики. Как и в случае СЭПАА и СЭХ, в целом модели химической кинетики лучше описывают экспериментальные данные. Соответствующие коэффициенты корреляции приведены в табл. 4, 5. Значения параметров, полученных при обработке интегральных кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ, приведены в табл. 4 и 6.

Из данных рис. 3 видно, что СЭПЭИ характеризуется сопоставимыми с СЭХ и СЭПАА значениями начальной скорости сорбции. Интересно, что значения данной величины для ионов серебра(I) и меди(II) изменяются антибатно. Так, при рН 4.0 с ростом СМ СЭПЭИ скорость сорбции серебра(I) уменьшается, а меди(II) увеличивается от 0.04 до 0.17 ммоль/(мин г). При рН 7.0, наоборот, скорость сорбции серебра(I) СЭПЭИ возрастает, а меди(II) уменьшается от 0.06 до 0.04 ммоль/ (мин г). Это обстоятельство может объясняться как взаимным влиянием ионов металлов при их сорбции СЭПЭИ, так и разной конформацией полимерной цепи при различных значениях кислотности.

Подводя итог исследованию кинетики сорбции ионов металлов сорбентами – производными таурина, можно сделать ряд выводов. В случае сорбентов СЭХ, СЭПАА и СЭПЭИ химическое строение полимерной матрицы и величина степени модифицирования сульфоэтильными группами не оказывают существенного влияния на начальную скорость сорбции серебра(I). Несколько



Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ с СМ 0.34 (a), СМ 0.74 (б) при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе, рН 7.0. Исходная концентрация ионов металлов 1 × $\times 10^{-4}$ моль/л, g(cop6ehra) = 0.0200 г, a: 1 - Ni(II), 2 - Cu(II), 3 - Ag(I), 4 - Cd(II), 5 - Co(II); 6 - Zn(II), 7 - 10 - Ca(II), Mg(II), Ba(II), Sr(II); 6: 1 - Ag(I), 2 - Cu(II), 3 - Ni(II), 4 - Cd(II), 5 - Co(II); 6 - 10 - Zn(II), Mg(II), Ba(II), Sr(II).

другие закономерности характерны для сорбентов на основе полиаминостирола—СЭПАС, свойства которых исследованы ранее [24]. Так, СЭПАС характеризуются существенно бо́льшими значениями начальной скорости сорбции (рис. 3) и, как следствие, наименьшим временем установления равновесия сорбции. Это обстоятельство обусловлено особенностями надмолекулярного строения СЭПАС. При синтезе данного материала дополнительная сшивка полимера не проводилась, поскольку сетчатая структура полимера формировалась в процессе восстановления нитрополистирола вследствие образования иминогрупп [24]. Для получения же водонерастворимых сорбентов СЭХ, СЭПАА и СЭПЭИ использовали сшивающие агенты, что определяет более высокую степень сшивки этих материалов. Особенность сорбционного поведения СЭПАС демонстрирует, что основным фактором, влияющим на кинетические характеристики сорбентов, полученных полимераналогичными превращениями, является надмолекулярное строение. Его

Таблица 4. Параметры, полученные при математическом моделировании экспериментальных кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ с разными СМ при pH 4.0 уравнениями химической кинетики

Confeur			Me	галл			
Сороент		Ag(I)			Cu(II)		
		Модель	псевдопервого	порядка			
	R^2	a _e	k_1	R^2	a _e	<i>k</i> ₁	
СЭПЭИ 0.34	0.968	0.157	0.489	0.980	0.226	0.088	
СЭПЭИ 0.74	0.988	0.066	0.090	0.991	0.126	0.310	
		Модель	псевдовторого	порядка	·		
	R^2	a _e	k ₂	R^2	a _e	<i>k</i> ₂	
СЭПЭИ 0.34	0.968	0.157	1.302	0.9998	0.237	0.717	
СЭПЭИ 0.74	0.972	0.069	2.647	0.995	0.128	10.65	
		-	Модель Еловича	a			
	R^2	А	β	<i>R</i> ²	α	β	
СЭПЭИ 0.34	0.962	2.84	710	0.987	18.3	53.4	
СЭПЭИ 0.74	0.930	16.2	203	0.996	2.53	440	

ПЕТРОВА и др.

СМ	Модель	Ag(I)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)
0.34	Псевдопервого порядка	0.988	0.9995	0.990	0.930	0.971	0.965
	Псевдовторого порядка	0.980	0.990	0.999	0.984	0.993	0.998
	Еловича	0.920	0.959	0.972	0.997	0.961	0.978
0.74	Псевдопервого порядка	0.994	0.993	0.944	_	_	_
	Псевдовторого порядка	0.996	0.989	0.982	_	_	_
	Еловича	0.992	0.955	0.978	_	—	—

Таблица 5. Коэффициенты детерминации, полученные при математическом моделировании экспериментальных кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ с разными СМ при рН 7.0 уравнениями химической кинетики

Таблица 6. Параметры, полученные при математическом моделировании экспериментальных кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ с разными СМ при рН 7.0 уравнениями химической кинетики

СМ	Модель	Параметр	Ag(I)	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
0.34	Псевдопервого	<i>a_e</i> , ммоль/г	0.190	0.217	0.160	0.245	0.134	0.135
	порядка	k_1 , мин $^{-1}$	0.049	0.113	0.049	0.021	0.034	0.074
	Псевдовторого	<i>a_e</i> , ммоль/г	0.200	0.222	0.170	0.271	0.144	0.140
	порядка	<i>k</i> ₂ , г/(ммоль мин)	0.380	1.25	0.467	0.103	0.345	0.951
	Еловича	α, г/(ммоль мин)	0.210	_	0.208	0.0186	0.0365	3.67
		β, г/ммоль	41.5	100	49.8	20.0	46.9	84.2
			Ag	(I)	Cu	(II)	Ni	(II)
0.74	Псевдопервого	<i>a</i> _e , ммоль/г	0.2	207	0.1	.82	0.1	33
	порядка	k_1 , мин ⁻¹	0.2	225	0.1	.06	0.0)51
	Псевдовторого	$a_{\rm e},$ ммоль/г	0.2	210	0.1	.89	0.1	43
	порядка	<i>k</i> ₂ , г/(ммоль мин)	3.	89	1.	18	0.5	581
	Еловича α, г/(ммоль мин)		1.	52	211		0.117	
		β, г/ммоль	2	19	82	2.3	53	.2

направленное формирование в процессе сшивки линейных полимеров путем подбора сшивающего реагента и условий сшивки позволяет задавать необходимые и требуемые эксплуатационные свойства конечного сорбционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены кинетические кривые сорбции ряда ионов металлов из многокомпонентных растворов материалами с функциональными группами таурина в зависимости от степени их модифицирования сульфоэтильными группами и природы аминополимерной матрицы. Установлено, что материалы на основе полиаллиламина из растворов сложного состава селективно извлекают ионы серебра(I) во всем исследуемом диапазоне времени контакта фаз, на основе хитозана – ионы меди(II) и серебра(I). В зависимости от кислотности раствора материалы на основе сульфоэтилированного полиэтиленимина могут использоваться в качестве сорбентов для группового извлечения ряда ионов переходных металлов или для совместного извлечения меди(II) и серебра(I). Для исследованных систем раствор солей металлов-сорбент рассчитана начальная скорость сорбции ионов серебра(I) и меди(II) сульфоэтилированными аминополимерами. Установлено, что степень модифицирования и природа полимерной матрицы в случае СЭХ, СЭПЭИ и СЭПАА не влияют значительным образом на кинетические характеристики сорбции серебра(I). Максимальную скорость сорбции демонстрируют сорбенты на основе СЭПАС, что обусловлено особенностями их надмолекулярного строения. При этом и СЭПАС, и СЭПАА характеризуются высокой селективностью сорбции серебра(I). В целом все исследуемые материалы в значительной степени извлекают сорбируемые ионы металлов уже в первые минуты контакта фаз, что определяет перспективность их использования в процессах разделения и концентрирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00052), https://rscf.ru/project/21-73-00052

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ghiorghita C., Borchert K., Vasiliu A. et al. // Colloids Surf., A: Physicochem. 2020. V. 607. P. 125504. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125504
- Pestov A.V., Privar Yu.O., Mekhaev A.V. et al. // Eur. Polym. J. 2019. V. 115. P. 356. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.049
- 3. *Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. и др. //* Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 88.
- 4. *Хамизов Р.Х.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 125.
- https://doi.org/10.31857/S0044453720010148
 5. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1619.
- Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1619. https://doi.org/10.1134/S004445
- 6. *Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г. //* Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 7. С. 1002. https://doi.org/10.1134/S0044453719060219
- Jalbani N.S., Solangi A.R., Memon S. et al. // J. Mol. Liq. 2021. № 339. P. 116741. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116741
- Manobala T., Shukla S., Rao T.S. et al. // Chemosphere. 2021. № 269. P. 128722. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128722
- Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 451. https://doi.org/10.7868/S0044453718030354
- Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1770. https://doi.org/10.1134/S0036023620110030

- Duca G., Zinicovscaia I., Grozdov D. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 2546. https://doi.org/10.1134/S1070363220130034
- 12. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al. // J. Hazard. Mater. 2015. V. 299. P. 696. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001
- Alifkhanova L.M.K., Lopunova K.Y., Pestov A.V. et al. // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. № 8. P. 1303. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175
- Kapitanova E.I., Zemlyakova E.O., Pestov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 6. P. 1252. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2549-5
- 15. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2836. https://doi.org/10.1021/ja01203a066
- Sharma Sh., Rajesh N. // J. Environ. Chem. Eng. 2016.
 V. 4. P. 4287. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.028
- Ho Y.S., McKay G. // Process Biochem. 1999. V. 34. № 5. P. 451. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Lin T.L., Lien H.L. // Int. J. Mol. Sci. 2013. V. 14. P. 9834. https://doi.org/10.3390/ijms14059834
- 19. *Elovich S.Y., Larinov O.G.* // Izv. Acad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk. 1962. V. 2. № 2. P. 209.
- Han R., Zou W., Zhang Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 137. P. 384. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.021
- 21. Перминов П.А., Кильдеева Н.Р., Тимофеева Л.М. и др. // Изв. высших учебных заведений. Сер. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 3. С. 53.
- 22. *Kildeeva N.R., Perminov P.A., Vladimirov L.V. et al.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2009. V. 35. № 3. P. 360.
- 23. Ozacar M. // Process Biochem. 2005. V. 40. № 2. P. 565. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.032
- Alifkhanova L.M.k., Merezhnikova O.I., Petrova Y.S. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. T. 93. № 9. P. 1392. https://doi.org/10.1134/S1070427220090128

= ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА Ni-MH АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМ С ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ 425

© 2022 г. М. И. Федорова^{*a*}, А. В. Левина^{*a*}, Ю. А. Заходяева^{*a*}, *, А. А. Вошкин^{*a*}

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

*e-mail: yz@igic.ras.ru Поступила в редакцию 14.12.2021 г. После доработки 01.02.2022 г. Принята к публикации 07.02.2022 г.

Показана перспективность совместной переработки катодного и анодного материалов Ni-MH аккумулятора. Проведено растворение в соляной кислоте элементов Ni-MH аккумулятора с последующим экстракционным разделением ионов Ni(II), Co(II), Mn(II), La(III), Al(III) и Zn(II) в двухфазных водных системах на основе полипропиленгликоля 425 с введением ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты из солянокислых растворов выщелачивания. Установлено, что рассматриваемые системы позволяют с высокой эффективностью (от 60 до 90%) извлекать ионы Zn(II), Al(III), La(III). Полученные количественные характеристики экстракции исследуемых ионов металлов позволили разработать новую принципиальную технологическую схему переработки функциональных материалов Ni-MH аккумуляторов, позволяющую получать концентраты отдельных ионов металлов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, двухфазные водные системы, электронные отходы, "зеленая" химия

DOI: 10.31857/S0044457X22070091

введение

Перезаряжаемые аккумуляторы являются одним из наиболее перспективных источников энергии, их применяют повсеместно: в портативных электронных устройствах, электромобилях и т.д. [1]. Такие аккумуляторы включают в себя литийионные (Li-ion), никель-кадмиевые (Ni-Cd), свинцово-кислотные и никель-металлогидридные (Ni-MH) батареи [2]. Они содержат тяжелые металлы, классифицированные как канцерогены и мутагены, а при неправильной утилизации эти металлы могут нанести серьезный ущерб здоровью человека и окружающей среде [3]. Кроме того, некоторые металлы в составе аккумуляторов имеют высокую стоимость. Например, кобальт является стратегически важным металлом: он выступает незаменимым катодным материалом в Liion батареях [4], ключевым компонентом сплава Sm-Co магнитов [5], а поскольку его содержание в земной коре сопоставимо с запасами релкоземельных элементов (РЗЭ), возникает угроза выработки первичных источников кобальта, в связи с чем цена на него с каждым годом увеличивается. РЗЭ, входящие в состав аккумуляторных батарей, являются "критическими металлами", они имеют огромное значение во всем мире, поскольку характеризуются низкой скоростью переработки

[6], высокой стоимостью [7] и отсутствием металлов-заменителей [8].

Созданные и коммерциализированные в Японии в 1989 г. Ni-MH аккумуляторы являются наиболее широко используемыми перезаряжаемыми аккумуляторами, применяемыми в настоящее время [9]. Ni-MH батареи имеют ряд преимуществ: низкую скорость саморазряда, широкий диапазон рабочих температур, высокую электрохимическую емкость, длительный срок службы и экологическую безопасность [10]. Все это позволило им заменить более дешевые, но менее экологичные Ni-Cd аккумуляторы [11].

Переработка аккумуляторов включает два этапа: механическую обработку и выделение компонентов. Основными составляющими Ni-MH батарей являются катод, анод и анодная сетка. Катод в основном состоит из никеля и покрыт Ni(OH)₂, в то время как анод представляет собой сплав никеля и мишметалла (церия, лантана и др.) [12]. Элементный состав Ni-MH аккумуляторов достаточно широк и включает в себя следующие элементы (мас. %): 17–63 Ni, 8–30 Fe, 12–17 редкоземельные металлы (La, Ce, Nd, Pr, Y), 3.7–5 Со, 1.7–3.1 K, 0.8–2.2 Zn, 0.7–2.3 Mn, 0.2–1.1 Al и другие металлы (Na, Ca, Ag, Pb, Cr, Cu, Ti, V), содержание которых составляет <1% [13]. После механической обработки применяют пирометаллургические [14, 15] или гидрометаллургические [16, 17] процессы, например, выщелачивание минеральными кислотами [18—21] или глубокими эвтектическими растворителями [22]. Известны работы, в которых переработку и извлечение металлов проводят, используя растворение целой батарейки [23], однако переработка отдельных составляющих может быть более эффективной [12]. Дальнейшее разделение и выделение металлов из полученных после выщелачивания растворов проводят при помощи осаждения [21, 24], методов жидкостной экстракции [16, 21, 25] и/или их комбинацией.

Жидкостная экстракция является энергосберегающим и дешевым методом концентрирования и разделения металлов с возможностью регенерации и повторного использования компонентов [26]. Традиционно для извлечения металлов из водных растворов в качестве экстрагентов применяют фосфорорганические (2-этилгексиловый эфир-2-этилгексилфосфорной кислоты [27], ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [28-30], бис(2,4,4-триметилфенил)фосфиновая кислота (Cyanex 272) [31]) или карбоновые [32] кислоты, соли четвертичных аммониевых оснований [33] и пр., растворенные в органических разбавителях. Поскольку данные экстрагенты обладают не только высокой эффективностью, но и селективностью по отношению к металлам, удается разделить даже близкие и сложно разделимые металлы. В работе [34] показано, что Д2ЭГФК при рН 2.5 способен извлекать около 75% Fe и 96% Zn; LIX 984 экстрагирует 99.9% Zn при pH 2-3, а Cyanex 302 способен извлекать ~97% Ni при pH 4.

Несмотря на то, что традиционные экстракционные методы имеют ряд преимуществ, они зачастую связаны с использованием органических растворителей, которые, в свою очередь, являются токсичными и пожароопасными [35]. Альтернативой растворителям служат системы на основе водорастворимых полимеров [36-38]. Водорастворимые полимеры биоразлагаемы, не токсичны и уже показали свою эффективность при экстракции ионов металлов из водных растворов [39]. Более того, двухфазные водные системы могут применяться в качестве экологичного разбавителя [40]. Отмечается, что со степенью извлечения >95% удается извлечь Fe(III) и Zn(II) из солянокислых водных растворов при введении Aliquat 336 в двухфазную водную систему на основе полипропиленгликоля 425. Также при введении в данную двухфазную водную систему роданида калия удается ступенчато разделить группу переходных металлов [41]. Степень извлечения не снижается при замене органического разбавителя на двухфазную водную систему.

Настоящая работа является продолжением исследований по экстракционному разделению металлов из солянокислых растворов выщелачивания элементов Ni-MH аккумуляторов. Ее цель заключается в разработке экстракционной системы на основе полипропиленгликоля 425 с добавлением органической кислоты и роданида калия для извлечения и разделения ионов металлов, содержащихся в составе катодного и анодного материалов Ni-MH аккумуляторов, а также в создании принципиальной технологической схемы на основании полученных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали цилиндрические Ni-MH аккумуляторы типоразмера AA емкостью 1900 мА ч и напряжением 1.2 В. Из одной батарейки массой 26.7 г после снятия внешнего корпуса были выделены активные элементы: катод (9.2 г), анодный порошок (9.2 г) и анодная сетка (0.9 г).

Растворение катодного и анодного порошка проводили 4 М соляной кислотой при 90°С в течение 6 ч в круглодонной колбе с обратным холодильником.

Разделение ионов металлов из раствора выщелачивания проводили в экстракционной системе на основе полипропиленгликоля 425 (Acros Organics, CAS № 25322-69-4) при температуре 25°С в градуированных пластиковых пробирках в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения 30 об/мин до установления термодинамического равновесия (30 мин).

Концентрацию ионов Ni(II), Co(II), Mn(II), La(III), Al(III) и Zn(II) в растворах выщелачивания и солевых и полимерных фазах после экстракции определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Thermo Electron Corp., США).

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии трех экспериментов и обработаны с использованием методов математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было проведено растворение катодного и анодного материала Ni-MH аккумуляторов в среде 4 М соляной кислоты. Условия эксперимента были следующие: 1) массовое соотношение кислота : тв. материал = 6 : 1 (для катода) и 8 : 1 (для анода); 2) время растворения 6 ч; 3) температура 90°С. Составы полученных растворов выщелачивания представлены в табл. 1. В виду того, что элементные составы растворов выщелачивания катода и анода близки, они были объ-

Раствор вышеланивания	<i>C</i> (HCl),	Концентрации металлов, моль/л								
таствор выщелачивания	моль/л	Ni(II)	La(III)	Zn(II)	Co(II)	Mn(II)	Al(III)			
Катод	0.6	2.343	_	0.104	0.048	0.00699	0.00849			
Анод	2	1.983	0.292	—	0.321	0.104	0.0982			
Объединенный раствор	1.4	2.191	0.123	0.0605	0.163	0.048	0.0463			

Таблица 1. Элементный состав растворов выщелачивания катодного и анодного материалов Ni-MH аккумуляторов

единены в один для дальнейшей экстракционной переработки.

(15 мас. %)-вода решает задачу отделения ионов цинка от ионов лантана, марганца и алюминия.

В качестве экстрагентов нами были выбраны ди(2-этилгексил)фосфорная кислота и роданид калия ввиду их высокой экстракционной эффективности по отношению к исследуемым металлам.

На первом этапе было предложено провести электроосаждение Ni и Co из объединенного раствора выщелачивания. Полученный раствор, солержаший Zn(II) (0.0605 моль/л). La(III) (0.123 моль/л), Mn(II) (0.048 моль/л) и Al(III) (0.0463 моль/л), вводили в экстракционную систему полипропиленгликоль 425-хлорид натрия-вода. Для определения наиболее благоприятных условий экстракции нами была проведена серия экспериментов по варьированию содержания хлорида натрия от 6 до 15 мас. % в экстракционной системе полипропиленгликоль 425 (30 мас. %)-NaCl-вода. На рис. 1 представлены зависимости степеней извлечения исследуемых ионов металлов от начального содержания соли в системе. Из рис. 1 видно, что при содержании соли 15 мас. % E(Zn) = 60%, а степени извлечения других металлов не превышают 1%. Таким образом, двухфазная водная система полипропиленгликоль 425 (30 мас. %)-хлорид натрия

Рафинат, содержащий La(III), Mn(II) и Al(III), подвергали дальнейшему экстракционному разделению с использованием системы полипропиленгликоль 425 (38 мас. %)-NaCl (6 мас. %)-H₂O с введением ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (1.36 моль/л), объемное соотношение полимерной и солевой фаз во всех экспериментах составляло 3:1. Концентрация экстрагента и соотношение фаз были выбраны для повышения растворимости образуемых экстрагируемых соединений лантана и алюминия. На первом этапе было исслеловано влияние кислотности солевой фазы на экстракцию ионов La(III), Mn(II) и Al(III). На рис. 2 приведена зависимость степени извлечения металлов от рН равновесной солевой фазы. Из рис. 2 видно, что при повышении рН солевой фазы происходит увеличение степеней извлечения лантана и алюминия, что характерно для катионообменной экстракции [42]. Степень извлечения марганца во всем исследуемом диапазоне рН не превышает 7%.

Далее было исследовано влияние концентрации Д2ЭГФК от 1.36 до 2.00 моль/л на экстракцию ионов La(III) (0.123 моль/л), Mn(II) (0.048 моль/л) и Al(III) (0.0463 моль/л) с равновесным



Рис. 1. Зависимость степени извлечения исследуемых ионов металлов от начального содержания соли в системе полипропиленгликоль 425 (30 мас. %)-хлорид натрия-вода.



Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов от равновесного значения pH солевой фазы в системе полипропиленгликоль 425 (38 мас. %)–NaCl (6 мас. %)–H₂O, *C*(Д2ЭГФК) = 1.36 моль/л.



Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов от кислотности солевой фазы в системе полипропиленгликоль 425 (38 мас. %)–NaCl (6 мас. %)–H₂O, $pH_{co.n.d.}$ 0.8.

значением pH 0.8–0.9. Поскольку исследуемые системы склонны к образованию третьей фазы (плохо растворимые комплексы металлов с Д2ЭГФК, растворимость которых повышается за счет введения избыточного количества экстрагента), нами не рассматривались меньшие количества кислоты. Необходимое значение кислотности солевой фазы поддерживалось путем введения 1 М раствора NaOH. На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения ионов La(III), Mn(II) и Al(III) от концентрации Д2ЭГФК. Полученные зависимости линейно возрастают с увеличением концентрации экстрагента: для La(III) – от 90 до 99%, для Al(III) – от 83 до 97%, для Mn(II) – от 7 до 40%. Таким образом, для задачи отделения ионов лантана и алюминия от ионов марганца необходимо использовать систему с наименьшим возможным содержанием $Д2\Im \Gamma\Phi K$, а именно 1.36 моль/л.

Исследуемые металлы извлекаются в системах с Д2ЭГФК в виде ди(2-этилгексил)фосфатов (уравнение (1)), сольватированных недиссоции-

ФЕДОРОВА и др.



Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки отработанных Ni-MH аккумуляторов.

рованными молекулами кислоты с возможным включением хлорид-ионов, что характерно для лантаноидов [42]:

$$\frac{\mathrm{M}_{\mathrm{con.}\phi.}^{3+} + x\mathrm{HA}_{\mathrm{non.}\phi.} + y\mathrm{Cl}_{\mathrm{con.}\phi.}^{-} \leftrightarrows}{\mathrm{SH}} \qquad (1)$$

$$\stackrel{\mathrm{MCl}_{y}}{\mathrm{MCl}_{y}\mathrm{A}_{3-y}}(\mathrm{HA})_{(x-3+y)\mathrm{non.}\phi.} + (3-y)\mathrm{H}_{\mathrm{con.}\phi.}^{+} .$$

Тогда константа экстракции по уравнению (1) будет иметь вид:

$$K = \frac{\left[\mathsf{M}_{\mathrm{nor.}\varphi.}^{3+}\right] \left[\mathsf{H}_{\mathrm{cor.}\varphi.}^{+}\right]^{(3-y)}}{\left[\mathsf{M}_{\mathrm{cor.}\varphi.}^{3+}\right] \left[\mathsf{HA}_{\mathrm{nor.}\varphi.}\right]^{x} \left[\mathsf{Cl}_{\mathrm{cor.}\varphi.}^{-}\right]^{y}}.$$

Путем логарифмирования полученного выражения, получим:

$$lgK = lgD(M) - (3 - y)pH - xlg[HA_{non.\phi.}] - ylg[Cl_{con.\phi.}].$$

Для определения составов экстрагируемых комплексов нами были построены билогарифмические зависимости коэффициентов распределения металлов от pH и концентрации экстрагента. В табл. 2 представлены параметры уравнений полученных прямых и их коэффициенты детерминации. Тангенс угла наклона полученных в билогарифмических координатах прямых для зависимости коэффициента распределения La(III) и Al(III) от концентрации экстрагента равен 6 в обоих случаях. Это свидетельствует об участии в образовании экстрагируемых соединений металлов шести молекул Д2ЭГФК. Для зависимостей коэффициентов распределения лантана и алюминия от значений pH солевой фазы тангенсы углов наклона равны 2 и 3 соответственно. На основании полученных данных предложены следующие механизмы экстракции:

$$\begin{split} \text{La}_{\text{cor.}\phi.}^{3+} + \text{Cl}_{\text{cor.}\phi.}^{-} + 6\text{HA}_{\text{пол.}\phi.} &\leftrightarrows \\ & \leftrightarrows \text{La}\text{ClA}_2(\text{HA})_{4\text{пол.}\phi.} + 2\text{H}_{\text{cor.}\phi.}^{+}, \\ \text{Al}_{\text{cor.}\phi.}^{3+} + 6\text{HA}_{\text{пол.}\phi.} &\leftrightarrows \text{AlA}_3(\text{HA})_{3\text{пол.}\phi.} + 3\text{H}_{\text{cor.}\phi.}^{+}. \end{split}$$

Таблица 2. Параметры уравнений (y = ax + b) билогарифмических зависимостей коэффициентов распределения лантана и алюминия от кислотности равновесной солевой фазы и концентрации Д2ЭГФК (моль/л) и их коэффициенты детерминации

Ион		рН _{сол.ф.}		<i>С</i> (Д2ЭГФК)			
non	а	b	<i>R</i> ²	а	b	R^2	
Al(III)	2.99	-2.29	0.95	5.88	-0.79	0.96	
La(III)	2.26	-1.33	0.99	5.98	-0.34	0.98	

1005

Разделение ионов кобальта и никеля возможно с использованием роданида калия, так как ионы Co(II) способны образовывать тиоцианатные анионные комплексы с бо́льшими константами устойчивости, чем ионы Ni(II) (K_{vct} (Co(II)) = 200, $K_{\rm ver}({\rm Ni}({\rm II})) = 64.5)$. Исследование межфазного распределения Ni(II) и Co(II) в системах с полипропиленгликолем 425 и KSCN было проведено ранее [41]. При введении в систему полипропиленгликоль 425 (30 мас. %)-NaCl (8 мас. %)-H₂O роданида калия (1 мас. %) в полимерную фазу количественно извлекаются ионы кобальта и не экстрагируются ионы никеля. Таким образом может быть решена задача разделения ионов никеля и кобальта в предложенной "зеленой" экстракционной системе.

На основании экспериментальных данных нами была разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанных Ni-MH аккумуляторов (рис. 4). Созданная схема позволяет получить концентраты отдельных металлов, входящих в состав Ni-MH аккумуляторов, используя экологически безопасную экстракционную систему на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия с минимальным количеством экстрагентов (KSCN и Д2ЭГФК).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования показано, что целесообразна совместная переработка катодного и анодного материалов ввиду схожести их элементного состава. Подобраны условия, позволяющие разделить ионы Ni(II), La(III), Zn(II), Co(II), Mn(II) и Al(III) с использованием двухфазной водной системы на основе полипропиленгликоля 425 и минимального количества экстрагентов (Д2ЭГФК и роданид калия). По полученным экспериментальным данным разработана оригинальная принципиальная технологическая схема переработки отработанных химических источников тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Innocenzi V, Ippolito N.M., De Michelis I. et al. // J. Power Sources. 2017. V. 362. P. 202. https://doi.org/10.1016/i.jpowsour.2017.07.034
- Assefi M., Maroufi S., Yamauchi Y. et al. // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2020. V. 24. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.01.005
- 3. *Zhang X., Li L., Fan E. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 19. P. 7239. https://doi.org/10.1039/C8CS00297E
- Chagnes A., Pospiech B. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88. № 7. P. 1191. https://doi.org/10.1002/jctb.4053
- Orefice M., Audoor H., Li Z. et al. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 219. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.029
- Gunn G. (ed.) Critical Metals Handbook. Oxford: John Wiley & Sons, 2014. https://doi.org/10.1002/9781118755341
- Silvas F.P.C., Jiménez Correa M.M., Caldas M.P.K. et al. // Waste Manag. 2015. V. 46. P. 503. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.030
- Omodara L., Pitkäaho S., Turpeinen E.-M. et al. // J. Clean. Prod. 2019. V. 236. P. 117573. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048
- *Nitta N., Wu F., Lee J.T. et al.* // Mater. Today. 2015.
 V. 18. № 5. P. 252. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040
- 10. Xu Y., Mulder F.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.073
- Hazotte C., Leclerc N., Meux E. et al. // Hydrometallurgy. 2016. V. 162. P. 94. https://doi.org/10.1016/i.hydromet.2016.02.019
- 12. *Larsson K., Ekberg C., Ødegaard-Jensen A.* // Waste Manag. 2013. V. 33. № 3. P. 689. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.06.001
- 13. Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. Р. 266. [Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 274. https://doi.org/10.31857/S0044457X21020082] https://doi.org/10.1134/S003602362102008X
- Müller T., Friedrich B. // J. Power Sources. 2006. V. 158. № 2. P. 1498. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.046
- Tang K., Ciftja A., Van D. et al. // J. Min. Metall., Sect. B: Metall. 2013. V. 49. № 2. P. 233. https://doi.org/10.2298/JMMB120808004T
- Larsson K., Ekberg C., Ødegaard-Jensen A. // Hydrometallurgy. 2013. V. 133. P. 168. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.012
- 17. Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O. et al. // Hydrometallurgy. 1998. V. 50. № 1. P. 61. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2
- 18. *Gharabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R.* // Chem. Eng. Res. Des. 2013. V. 91. № 2. P. 325. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.11.016
- Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R. // Hydrometallurgy. 2015. V. 158. P. 172. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.028

- Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R. // Waste Manag. 2016. V. 51. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.018
- Fernandes A., Afonso J.C., Dutra A.J.B. // Hydrometallurgy. 2013. V. 133. P. 37. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017
- Landa-Castro M., Aldana-González J., Montes de Oca-Yemha M.G. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 830. P. 154650. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154650
- Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O. et al. // J. Power Sources. 1999. V. 77. № 2. P. 116. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7
- 24. *Bertuol D.A., Bernardes A.M., Tenório J.A.S.* // J. Power Sources. 2009. V. 193. № 2. P. 914. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.014
- 25. *Innocenzi V., Vegliò F. //* J. Power Sources. 2012. V. 211. P. 184. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064
- 26. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 1. P. 123. https://doi.org/10.1039/C3CS60275C
- 27. *Tanaka M., Narita H. //* Hydrometallurgy. 2021. V. 201. P. 105588.
- https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105588
 28. Sun M., Liu S., Zhang Y. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 280. P. 252. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.025
- 29. Lupi C., Pilone D. // Miner. Eng. 2020. V. 150. P. 106278. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106278
- Mishra B.B., Devi N. // Mater. Today Proc. 2020. V. 30. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.355
- Guimarães A.S., Silva L.A., Pereira A.M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 239. P. 116570. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116570
- Deng Y., Ding Y., Huang Z. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 329. P. 115549. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115549

- Wu X., Zhang G., Zeng L. et al. // Hydrometallurgy. 2020. V. 195. P. 105401. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105401
- 34. *Soeezi A., Abdollahi H., Shafaei S.Z. et al.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2020. V. 30. № 2. P. 518. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65232-3
- Huang Y., Chen D., Chen S. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 297. P. 126452. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126452
- 36. Fedorova M.I., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. Р. 313. [Федорова М.И., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 202. https://doi.org/10.31857/S0040357120020037] https://doi.org/10.1134/S0040579520020037
- 37. Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 2. Р. 159. [Заходяева Ю.А., Рудаков Д.Г., Соловьев В.О. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 2. С. 131. https://doi.org/10.1134/S0040357119020180.] https://doi.org/10.1134/S0040579519020180
- Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O. et al. // J. Chem. Eng. Data 2019. V. 64. № 3. P. 1250. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138
- 39. de Oliveira W.C.M., Rodrigues G.D., Mageste A.B. et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 322. P. 346. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.044
- 40. Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. Р. 425. [Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 304. https://doi.org/10.31857/S0040357120030021] https://doi.org/10.1134/S0040579520030021
- Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V. // KnE Mater. Sci. 2020. P. 227. https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8072
- 42. *Lee G.S., Uchikoshi M., Mimura K. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 67. № 1. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.033

УДК 546

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО V₂O₅ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ф. Ю. Горобцов^{*a*}, Т. Л. Симоненко^{*a*}, Н. П. Симоненко^{*a*}, Е. П. Симоненко^{*a*}, В. Г. Севастьянов^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: phigoros@gmail.com

Поступила в редакцию 30.12.2021 г. После доработки 28.02.2022 г. Принята к публикации 28.02.2022 г.

Изучен процесс синтеза V_2O_5 гидротермальным методом с использованием ванадата аммония и щавелевой кислоты в качестве реагентов. В результате гидротермальной обработки раствора при 200°С (6 ч) образуется темно-синий осадок диоксида ванадия, содержащий в качестве основной моноклинную фазу (В). При дальнейшей термообработке при 350°С в течение 2 ч диоксид ванадия окисляется до пентаоксида. Образовавшиеся частицы V_2O_5 представляют собой наностержни диаметром 10–20 нм и длиной 1–1.2 мкм. Полученный порошок использован для формирования соответствующего покрытия на поверхности алюминиевой подложки. Распределение локальных электрофизических свойств по поверхности слоя частиц V_2O_5 изучено с применением Кельвинзондовой сканирующей микроскопии и сканирующей емкостной микроскопии.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, диоксид ванадия, щавелевая кислота, нанопорошок, работа выхода, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22070108

введение

Ванадий является распространенным переходным металлом с характерными степенями окисления +2, +3, +4 и +5, в которых он образует оксиды VO, V_2O_3 , VO₂ и V₂O₅ соответственно. В настоящее время последние два из перечисленных оксидов вызывают повышенный интерес с точки зрения практического применения. Диоксид ванадия, обладающий множеством кристаллических модификаций [1], при температуре ~68°С обратимо переходит между двумя основными – моноклинной (М, искаженный рутил, пр. гр. $P2_1/c$) и тетрагональной (R, рутил, пр. гр. *P*4₂/*mmm*). Этот фазовый переход сопровождается резким изменением физических свойств оксида: в то время как VO₂(M) является полупроводником, VO₂(R) обладает металлической проводимостью и высоким поглощением в ближнем ИК-диапазоне [2]. Благодаря данному переходу диоксид ванадия является очень перспективным термохромным материалом [3-5], т.е. материалом, способным изменять свои оптические свойства при нагреве, и рассматривается в качестве функционального компонента "умных" окон, устройств памяти [6, 7] и т.д. Кроме того, VO2 может применяться в качестве электрического переключателя [8, 9] и рецепторного материала в газовых сенсорах различного типа [10-12]. В то же время VO₂ можно рассматривать и как прекурсор V₂O₅, поскольку первый легко окисляется при нагреве на воздухе [13, 14]. Пентаоксид ванадия проявляет меньший полиморфизм, чем VO₂, и в основном находится в орторомбической модификации (пр. гр. Рттп). При этом он имеет слоистую структуру: каждый слой состоит из тетрагональных пирамид, где каждый атом кислорода связан с двумя или тремя атомами ванадия, а между слоями присутствует слабое взаимодействие между кислородом в вершине одной пирамиды и ванадием из центра пирамиды в другом слое [15]. За счет слоистой структуры и свойств восстановителя в окислительно-восстановительных реакциях V2O5 является перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов [15, 16]. Благодаря этим же свойствам оксид ванадия(V) активно изучается и как катодный материал для аккумуляторов на основе поливалентных катионов, таких как Mg²⁺ [17–20], Zn²⁺ [21], Al³⁺ [22], а также как компонент суперконденсаторов [23, 24]. Кроме того, V₂O₅ благодаря комбинации оптических и электрохимических свойств привлекает большое внимание исследователей как электрохромный материал: под воздействием электрического напряжения происходит восстановление высшего оксида, и он постепенно изменяет цвет от бледно-желтого или бледно-оранжевого до темно-синего, проходя при этом через интенсивный зеленый цвет [25, 26]. Более того, пентаоксид ванадия является уникальным электрохромным материалом из-за способности изменять оптические свойства в видимом диапазоне как на катоде, так и на аноде [26-28]. Это позволяет рассматривать V₂O₅ как перспективный компонент "умных" окон. электрохромных дисплеев и т.д. Помимо того, что каждое отдельное из названных применений оксида ванадия(V) является важным с точки зрения развития альтернативной энергетики. энергосбережения и, как следствие, экологии, существуют публикации, в которых рассматриваются устройства с материалами на основе V_2O_5 , сочетающие вместе электрохромные и энергетические функции [29]. Пентаоксид ванадия применяется также в газовой сенсорике: датчики на его основе демонстрируют высокие отклики и селективность при детектировании органических соединений [30, 31], а также H₂ и NO₂ [31, 32].

Таким образом, диоксид и пентаоксид ванадия в наноразмерном состоянии на сегодняшний день являются востребованными материалами, а вопросы их синтеза крайне актуальны. Существует подход, основанный на термолизе гликолятов ванадия (как правило, этиленгликолята) [33, 34] и в целом комплексов ванадия, когда в зависимости от атмосферы, в которой протекает термическая деструкция, образуется тот или иной оксид ванадия: V_2O_3 , VO_2 или V_2O_5 . Одним из недостатков ланной технологии является ограниченная возможность влияния на морфологию и кристаллическое строение продукта, что особенно важно для VO₂. Гораздо более удобным с этой точки зрения методом является гидротермальный синтез, который за счет варьирования целого спектра параметров (температура и длительность термообработки, скорость нагрева и охлаждения, тип растворителя, значение рН среды, степень заполнения автоклава и т.д.) позволяет формировать наноразмерные оксиды разной морфологии и кристаллической структуры [3, 35-38]. Для оценки функциональных характеристик оксидных наноматериалов зачастую требуется определение таких параметров (в том числе локальных), как значение работы выхода электрона, которое дает сведения об электрофизических характеристиках и наличии дефектов в материале. При этом сканирующая зондовая микроскопия с использованием методики Кельвин-зондовой сканирующей микроскопии позволяет совместить изучение локальных микроструктурных и электрофизических свойств исследуемого материала [39-41]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса гидротермального синтеза анизотропных наноструктур V₂O₅ с использованием шавелевой кислоты, а также определение микроструктурных и локальных электрофизических характеристик покрытия, полученного с применением синтезированного оксида ванадия(V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксила ваналия в 40 мл дистиллированной воды при перемешивании растворяли 1.811 г метаванадата аммония и 2.601 г щавелевой кислоты. В результате был получен оранжевый раствор, который быстро менял цвет на желто-зеленый и затем на темно-зеленый. Далее из полученного раствора отбирали 10 мл и переносили в стальной автоклав с тефлоновым вклалышем (объем 25 мл), после чего реакционную систему нагревали в муфельной печи до 200°С со скоростью 5 град./мин и выдерживали при указанной температуре в течение 6 ч. После завершения термообработки происходило естественное охлаждение с печью до 25°С. Полученный в результате темно-синий осалок отделяли от маточного раствора и промывали (2 раза дистиллированной водой и 1 раз этиловым спиртом) путем ступенчатого центрифугирования с последующей сушкой при 60°С в течение 6 ч. Далее, опираясь на результаты рентгенофазового анализа, с целью формирования однофазного оксида V2O5 порошок подвергали термообработке при 350°С на протяжении 2 ч.

После сушки порошка его термическое поведение изучали с помощью синхронного термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур 25–600°С в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 град/мин, навеска 12.4520 мг, микротигель из Al₂O₃).

ИК-спектры пропускания порошка после сушки и дополнительной термообработки в диапазоне волновых чисел 350–4000 см⁻¹ записывали с использованием ИК-фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1 см⁻¹). Для этого готовили суспензии в вазелиновом масле, которые помещали в виде пленки между стеклами KBr.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошка после сушки и дополнительной термообработки проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu K_{α} = 1.5418 Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА, время накопления сигнала в точке 0.3 с, шаг 0.02°, диапазон углов 5°-80°).

Морфологию полученного после термообработки при 350°С порошка оксида ванадия(V) исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

Локальные электрофизические характеристики полученного порошка V_2O_5 изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, после чего каплю образовавшейся дисперсии наносили на алюминиевую подложку и подвергали сушке при 60°С в течение 2 ч. Нане-



Рис. 1. Результаты ТГА/ДСК анализа оксидного порошка после сушки при 60°С (а) и рентгенограммы полученного порошка после сушки и дополнительной термообработки (б).

сенный таким образом слой оксидного порошка изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT) с использованием зондов с проводящим покрытием HA-HR/W2C+ серии ETALON (резонансная частота ~223 кГц, радиус скругления <35 нм). Измерения проводили в полуконтактном режиме, в котором также было осуществлено сканирование в режимах сканирующей емкостной микроскопии (**CEM**) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (**K3CM**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было исследовано термическое поведение полученного после сушки при 60° С порошка в токе воздухе до 600° С (рис. 1a). Как видно из термограмм, в интервале температур 25-380°С имеет место двухступенчатая потеря массы: первая ступень (25–200°С, $\Delta m = 5.5\%$) сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом около 80°С и может быть связана с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов, а для второй ступени $(\Delta m = 3.25\%)$ наблюдается совмещение слабого эндотермического эффекта в области 200-320°С и экзотермического эффекта с максимумом при 373.3°С, что может относиться к превращению имеющихся в продукте моноклинных фаз VO₂ в структуру рутила VO₂(R) [3] и окислению остаточного углерода. При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение массы образца ($\Delta m = 0.5\%$, рост массы практически полностью завершается при 500°С), сопровождаемое экзотермическим эффектом с максимумом около

417°С, который может быть связан с окислением диоксида до пентаоксида ванадия [13].

Кристаллическая структура оксидных порошков, полученных в результате сушки и дополнительной термообработки при 350°С, была изучена с помощью РФА. При сравнении полученных результатов (рис. 1б) с литературными данными [42] и рентгеновскими карточками JCPDS № 81-2392 и 31-1438 установлено, что в ходе гидротермального синтеза и последующей сушки при 60°С в качестве основной фазы образуется диоксид ванадия в моноклинной (В) модификации. Помимо характерного для VO₂(B) рефлекса около 33° наблюдаются два рефлекса при 32° и 33.8°, набор малоинтенсивных рефлексов в диапазоне 35°-38.5° и отражение около 26.7°. Авторы [3] в аналогичных условиях получили похожие результаты и утверждали, что была сформирована смесь $VO_2(B)$ и $VO_2(D)$. Однако при рассмотрении другой литературы [43, 44] с учетом рентгеновской карточки JCPDS 15-0755 видно, что к фазе VO₂(D) можно отнести только рефлексы в интервале 36°-37°. Из этого можно сделать вывод о присутствии в порошке небольшого количества кристаллической примеси, которую нельзя достоверно отнести ни к одной из указанных модификаций VO₂. Дальнейшая термообработка данного порошка при 350°С на протяжении 2 ч, согласно данным РФА, привела к окислению диоксида с образованием однофазного орторомбического V₂O₅ (JCPDS 60-0767).

Из приведенного ИК-спектра (рис. 2) также видно, что продукт синтеза после сушки представляет собой диоксид ванадия. Так, не наблюдается интенсивных характеристических полос колебаний



Рис. 2. ИК-спектры пропускания полученного оксидного порошка после сушки и дополнительной термообработки.

О-Ни N-Н в интервале 3700-3000 см⁻¹, которые могли бы говорить о присутствии гидратированоксалатов ванадия или комплексов ных NH₄[VO(C₂O₄)₂] и (NH₄)₂[(VO)₂(C₂O₄)₃] [45, 46], но присутствуют полосы поглошения с максимумами при 1000 и 522 см⁻¹, характеризующие коле-бания связей V=O [47]. В спектре порошка после дополнительной термообработки при 350°С появляется интенсивная полоса с максимумом при 812 см⁻¹, относящаяся к колебаниям мостиковых связей V–O–V в оксиде ванадия(V) [47]. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают данные РФА, свидетельствующие о том, что продукт гидротермального синтеза представляет собой диоксид ванадия, который после дальнейшей термообработки окисляется до V₂O₅.

Микроструктура полученного таким образом порошка V_2O_5 далее была изучена с помощью ПЭМ (рис. 3). Из микрофотографий видно, что порошок представляет собой смесь из агломератов неправильной формы и вытянутых агломера-



Рис. 3. Микрофотографии полученного в результате дополнительной термообработки порошка V₂O₅ (по данным ПЭМ).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ



Рис. 4. АСМ-микрофотографии слоя частиц полученного порошка V₂O₅: а, б – топография, в – емкостный контраст, г – распределение поверхностного заряда.

тов длиной до 1.2 мкм и шириной ~100 нм, расположенных под углом ~60° друг к другу. Многие из частиц достаточно плотные, однако из полученных данных видно, что они состоят из отдельных нановолокон, самоорганизованных в ходе гидротермального синтеза. Так, наблюдаются отдельные нановолокна, объединенные вдоль своей оси в "пучки". Длина данных нановолокон составляет около 1-1.1 мкм, в то время как ширина колеблется в диапазоне 10-20 нм. В экспериментах авторов [3], проводившихся в аналогичных условиях, но без дополнительной термообработки порошка с целью его окисления, были получены частицы сравнимого размера (достигающие 700 нм и собирающиеся в микроструктуры размером до 5 мкм) без следов нановолокон или нанолент. Таким образом, предложенный нами подход позволяет формировать анизотропные иерархически организованные одномерные наноструктуры V_2O_5 .

Микроструктуру полученного порошка пентаоксида ванадия, слой которого был нанесен на алюминиевую подложку, изучали также с использованием комплекса методик сканирующей зондовой микроскопии. Для этого проводили сканирование поверхности материала в режимах полуконтактной АСМ, СЕМ и КЗСМ (рис. 4). Из топографических изображений видно, что покрытие образовано вытянутыми частицами шириной от 35 до 200 нм с большим разбросом по длине – от 80 до 460 нм (среднее значение длины 223 ± 22 нм). Согласно карте емкостного контраста, полученной в результате СЕМ (рис. 4в), наблюдается довольно равномерное распределение носителей заряда и дефектов по поверхности частиц. Поверхностный потенциал, как можно судить из результатов КЗСМ (рис. 4г), также распределен достаточно равномерно между частицами, что говорит о хорошем контакте между ними и косвенно свилетельствует о повышенной проводимости. О сравнительно высокой проводимости может говорить и полученное на основе данных КЗСМ значение работы выхода электрона с поверхности материала, составившее 4.017 эВ, что значительно меньше значений 4.7-5.3 эВ, приведенных в литературе для V₂O₅ на воздухе [38, 48-50]. При этом на локальные электрофизические свойства исследуемого материала может оказывать влияние и тип используемой подложки. Полученные результаты свилетельствуют о возможности применения сформированного описанным методом нанопорошка V₂O₅ с иерархической организацией одномерных частиц при создании электрохромных материалов планарного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза наноразмерного V_2O_5 гидротермальным методом с применением щавелевой кислоты. Установлено, что в результате синтеза при выбранных условиях (200°С, 6 ч) образуется диоксил ваналия. солержаший в качестве основной моноклинную фазу (В), который в ходе дополнительной термообработки на воздухе при 350°С окисляется до пентаоксида ванадия. При этом формируются анизотропные иерархически организованные одномерные оксидные наноструктуры, представляющие собой нановолокна длиной порядка 1–1.2 мкм и шириной около 10-20 нм. Микроструктура и распределение локальных электрофизических свойств по поверхности слоя частиц V₂O₅ изучены с применением Кельвин-зондовой сканирующей микроскопии и сканирующей емкостной микроскопии. Построенная карта распределения емкостного контраста свидетельствует о равномерном распределении носителей заряда и дефектов по поверхности частиц. Поверхностный потенциал также распределен достаточно равномерно между частицами, что говорит о хорошем контакте между ними и косвенно свидетельствует о повышенной проводимости. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения сформированного описанным методом нанопорошка V₂O₅ с иерархической организацией одномерных частиц при создании электрохромных материалов планарного типа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90136, в части синтеза оксида ванадия(V)) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения локальных электрофизических свойств полученного материала). Исследования методом РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Devthade V., Lee S. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 23. P. 231101. https://doi.org/10.1063/5.0027690
- 2. *Goodenough J.B.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 1971. V. 1.
- № 1. P. 101. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.01.080171.000533
- Song Z., Zhang L., Xia F. et al. // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. № 8. P. 1035. https://doi.org/10.1039/c6qi00102e
- Li M., Wu X., Li L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014.
 V. 2. № 13. P. 4520. https://doi.org/10.1039/c3ta14822j
- Zhong L., Li M., Wang H. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 30. P. 5614. https://doi.org/10.1039/c5ce00873e
- Coy H., Cabrera R., Sepúlveda N. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 11. https://doi.org/10.1063/1.3518508
- Pellegrino L., Manca N., Kanki T. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 21. P. 2929. https://doi.org/10.1002/adma.201104669
- Ko C., Ramanathan S. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. № 25. P. 130. https://doi.org/10.1063/1.3050464
- Crunteanu A., Givernaud J., Leroy J. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. № 6. https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/6/065002
- 10. *Simo A., Mwakikunga B., Sone B.T. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 15. P. 8147. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.037
- Strelcov E., Lilach Y., Kolmakov A. // Nano Lett. 2009. V. 9. № 6. P. 2322. https://doi.org/10.1021/nl900676n
- 12. *Byon J.W., Kim M.-B., Kim M.H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 1. P. 226. https://doi.org/10.1021/jp2080989
- Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160
- Pan A., Wu H. Bin, Yu L. et al. // Angew. Chem. 2013.
 V. 125. № 8. P. 2282. https://doi.org/10.1002/ange.201209535
- Yue Y., Liang H. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 17. P. 1602545. https://doi.org/10.1002/aenm.201602545
- Liu X., Zeng J., Yang H. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 8. P. 4014. https://doi.org/10.1039/c7ra12523b

- Gershinsky G., Yoo H.D., Gofer Y. et al. // Langmuir. 2013. V. 29. № 34. P. 10964. https://doi.org/10.1021/la402391f
- Mukherjee A., Sa N., Phillips P.J. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 5. P. 2218. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05089
- 19. *Clites M.* // Adv. Mater. Lett. 2017. V. 8. № 6. P. 679. https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1536
- Le D.B., Passerini S., Coustier F. et al. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 3. P. 682. https://doi.org/10.1021/cm9705101
- Zhang N., Dong Y., Jia M. et al. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 6. P. 1366. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00565
- Gu S., Wang H., Wu C. et al. // Energy Storage Mater. 2017. V. 6. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.09.001
- Foo C.Y., Sumboja A., Tan D.J.H. et al. // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 12. P. 1. https://doi.org/10.1002/aenm.201400236
- Saravanakumar B., Purushothaman K.K., Muralidharan G. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 9. P. 4484. https://doi.org/10.1021/am301162p
- Scherer M.R.J., Li L., Cunha P.M.S. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 9. P. 1217. https://doi.org/10.1002/adma.201104272
- 26. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 22. P. 6408. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.047
- 27. Zanarini S., Di Lupo F., Bedini A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 42. P. 8854. https://doi.org/10.1039/c4tc01123f
- 28. *Granqvist C.G.* // Thin Solid Films. 2014. V. 564. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002
- 29. Wang L., Guo M., Zhan J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 33. P. 17098. https://doi.org/10.1039/d0ta04824k
- Liu J., Wang X., Peng Q. et al. // Adv. Mater. 2005.
 V. 17. № 6. P. 764. https://doi.org/10.1002/adma.200400993
- Schneider K., Lubecka M., Czapla A. // Sens. Actuators, B. 2016. V. 236. P. 970. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.059
- Mane A.A., Suryawanshi M.P., Kim J.H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 540. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.220
- Mjejri I., Rougier A., Gaudon M. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 3. P. 1734. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02880

- 34. *Mjejri I., Gaudon M., Rougier A.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 198. № December 2018. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.010
- 35. *Zhang Y., Xiong W., Chen W. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 2. P. 338. https://doi.org/10.3390/nano11020338
- 36. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. https://doi.org/10.1134/S003602362004018X
- Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1292. https://doi.org/10.1134/S0036023620090193
- Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304. https://doi.org/10.1134/S0036023620090181
- Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R. et al. // Colloids Interface Sci. Commun. 2021. V. 43. P. 100452. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100452
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957
- 41. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241
- 42. *Milošević S., Stojković I., Kurko S. et al.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 3. P. 2313. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.001
- 43. Nosikova L.A., Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 488. https://doi.org/10.1134/S0036023620040142
- 44. *Teixeira D., Quesada-Cabrera R., Powell M.J. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. № 17. P. 9216. https://doi.org/10.1039/c7nj02165h
- 45. Sathyanarayana D.N., Patel C.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. № 2. P. 297. https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80342-6
- 46. Sathyanarayana D.N., Patel C.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 10. P. 2277. https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80117-3
- 47. *Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al.* // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 50. P. 267.
- Meyer J., Zilberberg K., Riedl T. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 3. https://doi.org/10.1063/1.3611392
- 49. *Shrotriya V., Li G., Yao Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 7. P. 1. https://doi.org/10.1063/1.2174093
- 50. *Chiang W.T., Su S.H., Lin Y.F. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. № 4. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.04DK14

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.722:54-116:54.056

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПРОДУКТАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И БОКСИТОВ

© 2022 г. Л. А. Пасечник^{а,} *, В. М. Скачков^а, С. А. Бибанаева^а, И. С. Медянкина^а, В. Г. Бамбуров^а

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

*e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru Поступила в редакцию 14.10.2021 г. После доработки 07.12.2021 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

Бокситы и красный шлам глиноземного производства характеризуются высоким содержанием соединений железа и могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для получения магнетита. Гидротермальная обработка в щелочной среде боксита Североуральского бокситового рудника, красного шлама и гематита в присутствии FeSO₄ или порошков металлов (Al, Fe, Ca, Mg, смеси 0.25Mg-0.25Al-0.5Fe) привела к образованию магнетита в продуктах. Условия обработки определялись параметрами выщелачивания бокситов на производстве, обеспечивая высокое извлечение алюминия. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей микроскопии и измерения магнитных характеристик показано, что в присутствии FeSO₄ и металлического Al из красных шламов получены высокодисперсные продукты с содержанием магнетита 32.4 и 23.7% Fe₃O₄ соответственно. Введение порошков Fe или смеси 0.25Mg-0.25Al-0.5Fe при выщелачивании бокситов способствовало формированию соответственно 40.8 и 67.9% Fe₃O₄ в виде кристаллических частиц размером до 5 мкм. Высокие магнитные свойства полученных продуктов благодаря образованию магнитных фаз могут позволить провести их эффективное отделение для практического использования.

Ключевые слова: гематит, магнетит, гидротермальный синтез **DOI:** 10.31857/S0044457X22060198

введение

Промышленные предприятия ежегодно складируют в отвалах сотни тысяч тонн твердых отходов, содержащих от 15 до 90% оксидов железа (FeO, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ или Fe₃O₄). Из-за отсутствия эффективных технологических решений различающиеся по химическому и фазовому составу в широких пределах шлаки, шламы и пыли практически не используются повторно для замены традиционного сырья. В то же время в мировой практике наблюдается положительная тенденция к рециклингу отходов, которые создают экологические и экономические проблемы [1-3]. Успешное использование отходов и низкосортных железных руд, а также направленное извлечение оксидов железа магнитным обогащением предполагают их предварительную намагничивающую обработку восстановлением [4-6], окислением [7, 8] или термическим разложением [9]. Не менее распространенными являются гидрохимические подходы к синтезу магнитных фаз [10–12], которые являются компонентами коллоидов [12], ферромагнитных газовых датчиков и сенсоров [13, 14], сорбентов, пигментов [15, 16] и др. мате-

1014

риалов, в том числе биомедицинских [17]. Области использования железосодержащих слабо- и сильномагнитных материалов обусловлены их химическим и фазовым составом, структурными и физическими свойствами [12, 18], которые, в свою очередь, определяются способом получения. Одним из эффективных методов синтеза и модификации оксидов является автоклавная обработка в жидкой среде, которая приводит к образованию оксидных, неоксидных или металлических частиц с контролируемыми формой и размером [19, 20].

Перспективным источником железа является красный шлам (**KIII**) — остаток после извлечения алюминия из бокситов методом Байера, представляющий собой многофазную смесь и содержащий 35–65% гематита Fe_2O_3 и до 3% магнетита Fe_3O_4 [21, 22]. Являясь основными спутниками в бокситах и структурными аналогами минералов бемита α -AlOOH и гиббсита $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, железо-содержащие гетит α -FeOOH и лимонит (гидрогематит) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ в высокощелочных растворах при температурах выше 200°С переходят в оксид железа Fe_2O_3 , обладающий различной способно-

Таблица 1. Химический состав КШ и боксита СУБР, мас. %

Сырье	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O
КШ	43.4	14.1	9.86	7.12	4.01	3.35
Боксит	21.3	52.4	4.49	3.45	1.98	0.51

стью к гидратации. Если для гидрогематита этот процесс необратим, то гетит при сгущении обводняется с образованием коллоидно-растворенной гидроокиси железа, что все вместе ухудшает отделение высокодисперсных частиц красного шлама от алюминатного раствора [23].

Близость ионных радиусов Al³⁺ (0.57 Å) и Fe³⁺ (0.67 Å) объясняет существование твердых растворов алюмогетита, алюмогематита и др., в которых содержание Al₂O₃ достигает 15-35%. Присутствие в разбавленных растворах алюминия и кремния снижает скорость кристаллизации Fe₂O₃, а их избыточное количество приводит к образованию алюмосиликатов и гидрогранатов натрия и кальция в КШ, в которых до 30% ионов Al³⁺ могут замещать ионы Fe³⁺. Содержащиеся в КШ Al₂O₃, CaO, SiO₂ и др. предлагают удалять гидрохимическими [24, 25] или физическими методами [26], что позволит повысить содержание железа в остатке. Растворение и полное удаление алюминия из сложных минералов бокситов и КШ в щелочной среде достигается путем обменного взаимодействия извести с алюмосиликатами с образованием более устойчивых соединений, например Ca₂SiO₄, считая соотношение CaO : SiO₂ основным параметром процесса по реакции (1) [23, 27]:

$$2CaO_{react} + SiO_2(в силикатах сырья) →$$

→ $Ca_2SiO_4(s).$ (1)

Выщелачивание алюминия из КШ в присутствии извести одновременно приводит к образованию магнетита в обесщелоченном остатке вследствие наличия собственных восстановителей, например S^{2–}-ионов и органических флокулянтов, а также других ионов, которые непосредственно не участвуют в восстановлении железа(III), но оказывают положительное влияние на этот процесс [28, 29]. Таким образом, синтез магнетита Fe₃O₄ при взаимодействии анионов Fe (OH)⁻₄, продуктов гидратации гематита [23], и феррит-анионов Fe(OH)⁻₃, дополнительно вводимых в пульпу КШ [29, 30] или образующихся в восстановительной атмосфере, описывается реакциями (2)–(4).

$$Fe_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 2FeO_2^- + 4H_2O \leftrightarrow 2Fe(OH)_4^-,$$
(2)

 $\operatorname{Fe}^{2^+} + 3\operatorname{OH}^- \to \operatorname{HFeO}_2^- + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \leftrightarrow \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2^-, \quad (3)$

$$Fe(OH)_{3}^{-} + 2Fe(OH)_{4}^{-} \rightarrow$$

$$\rightarrow Fe_{3}O_{4} + 3OH^{-} + 4H_{2}O.$$
(4)

Рассматриваемые процессы перспективны в отношении железосодержаших отходов (КШ) и природного сырья (боксита) для получения в составе низкощелочных остатков магнетита. Этот подход позволит повысить комплексность переработки минерального сырья не только благодаря извлечению алюминия в раствор, но и получению полезного магнетитсодержащего продукта. Таким образом, в настоящей работе предложен синтез магнетита в составе продуктов гидротермальной обработки техногенного красного шлама и природного боксита, исследованы морфология и фазовый состав оксидов железа, получаемых в присутствии FeSO₄ или металловвосстановителей, с сохранением высокого извлечения алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали NaOH, Ca(OH)₂, α-Fe₂O₃ (гематит), FeSO₄ · 7H₂O и алюминий гранулированный (все реактивы марки "ч. д. а."), магниевую стружку (МГС-99, ГОСТ 804-93) и железо карбонильное (ос. ч., ТУ 6-09-3000-78). Образцы красного шлама и боксита Североуральского бокситового рудника (**СУБР**) были получены с Богословского алюминиевого завода (Свердловская область) с влажностью 20–30 мас. %, высушены при 125°C и растерты.

Состав сырья и условия гидротермальной обработки (вышелачивания) приведены в табл. 1 и 2. Эксперименты проводили в автоклаве Parr 4560 объемом 450 мл при температуре 220-250°С и давлении 15-25 атм. при перемешивании со скоростью 100 об/мин в течение 1-2 ч. Для получения щелочной пульпы использовали 30%-ный раствор NaOH при соотношении жидкой фазы к твердому сырью 10:1. В пульпу вводили соответствующее количество Ca(OH)2, FeSO4 или порошков металлов. По окончании обработки автоклав самопроизвольно охлаждали до 80-85°С, затем из разгерметизированного реактора выгружали пульпу и отфильтровывали щелочной алюминатный раствор, а твердый остаток промывали горячей дистиллированной водой, высушивали при 125°С до постоянного веса и растирали для получения порошкообразных образцов.

Химический состав твердых фаз определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000). Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошковых продуктов проводили в Центре коллективного пользования "Рентгеноструктурный анализ" ИХТТ УрО РАН

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

ПАСЕЧНИК и др.

Сырье	Продукт	Са(OH) ₂ , мас. %	Магнетизирующая добавка, мас. %	Время, ч	t, °C	<i>р</i> , МПа
КШ	МКШ1	0.3	10 FeSO ₄	2.0	250	19.5
	МКШ2	0	5 Al	1.0	250	25.0
Боксит	МБ1	0	10 Ca	1.0	220	25
	МБ2	0	5 Mg	1.0	220	15.5
	МБ3	10	5 Fe	1	220	25
	МБ4	0	10 смеси 0.25Mg-0.25Al-0.5Fe	1.0	220	20.0
α -Fe ₂ O ₃	МГем	0	10 FeSO ₄	2.0	250	15.5

Таблица 2. Сырье железа и условия гидротермальной обработки

Таблица 3. Результаты гидротермальной обработки

Пролит	Содера	жание в продукте,	$\omega(\Lambda \mathbf{O}) \%$	$(\mathbf{E}_{\mathbf{e}}, \mathbf{O})$		
продукт	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	$U(A_2O_3), N$	ω_{magn} (1 $c_2 O_3$), /0	
МКШ1	3.50	20.1	32.4	75.9	61.7	
МКШ2	7.50	22.5	23.7	89.0	51.3	
МБ1	10.0	49.5	11.4	78.1	18.7	
МБ2	17.5	34.9	0.93	77.2	2.6	
МБЗ	9.80	15.5	40.8	94.4	72.5	
МБ4	4.80	4.0	67.9	97.5	94.4	
МГем	—	36.5α-/29.6γ-	33.9	—	35.1	

на дифрактометре Shimadzu XRD700 с использованием Cu K_{α} -излучения (5° < 2 θ < 70°, шаг 0.03°). Идентификацию фаз осуществляли по базе рентгенографических порошковых стандартов JCDD PDF2 (USA, Release 2016). Морфологию и химический состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, снабженного рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250. Магнитную восприимчивость измеряли с помощью вибрационного магнетометра VSM-5T (Cryogenic Ltd) при комнатной температуре в магнитных полях до 10 кЭ.

Степень извлечения алюминия $\omega(Al_2O_3)$ (%) рассчитывали на основе содержания алюминия в исходном сырье $m(Al_2O_3)_{исх}$ (г) и конечных продуктах $m(Al_2O_3)_{кон}$ (г) по формуле (5):

$$\omega(Al_2O_3),\% = = 100\% \times (1 - m(Al_2O_3)_{KOH} / m(Al_2O_3)_{HCX}).$$
(5)

С учетом полного перехода дополнительно вводимого железа в магнетит рассчитывали степень конверсии гематита в магнетит $\omega_{magn}(Fe_2O_3)$ (%) исходя из количества непрореагировавшего гематита в остатке $m(Fe_2O_3)_{кон}$ (г) по отношению к исходному содержанию в сырье $m(Fe_2O_3)_{исх}$ (г) по формуле (6):

$$\omega_{\text{magn}} (\text{Fe}_2 \text{O}_3), \% =$$

= 100% × (1 - m(Fe_2 \text{O}_3)_{\text{кон}} / m(Fe_2 \text{O}_3)_{\text{исх}}). (6)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов были получены магнетитсодержащие (магнетизированные) шламы (МКШ) и бокситы (МБ), дифрактограммы которых приведены на рис. 1. Данные РФА и химического анализа (табл. 3) свидетельствуют о существенном снижении алюминийсодержащих фаз в продуктах по сравнению с сырьем, а также об изменении количественного соотношения фаз оксидов железа. При обработке КШ в присутствии FeSO₄ и появлении восстановителя в пульпе, как и ожидалось, часть гематита переходит в магнетит Fe₃O₄. Общее содержание железа в продуктах увеличивается за счет растворения алюминия с соответствующим извлечением $\omega(Al_2O_3)$, а также в результате введения железосодержащих лобавок.

В образце МКШ1 при выщелачивании в присутствии Ca(OH)₂ и FeSO₄ содержание магнетита Fe₃O₄ (32.4%) соответствует степени конверсии гематита (51.9%) от исходного его количества в КШ. Обработка синтетического α -Fe₂O₃ в этих же условиях в присутствии FeSO₄ приводит к син-



Рис. 1. Дифрактограммы исходного КШ (*1*) и продуктов обработки: МКШ1 (*2*), МКШ2 (*3*), МГем (*4*), МБ1 (*5*), МБ2 (*6*), МБ3 (*7*), МБ4 (*8*).

тезу в магнетизированном образце МГем практически такого же количества (33.9%) магнетита Fe₃O₄ и появлению 29.6% маггемита γ-Fe₂O₃. Таким образом, суммарное количество образовавшегося Fe₃O₄ обеспечивается взаимодействием частично гидратированного гематита с вводимыми ионами Fe(II), а в КШ дополнительно конверсией в присутствии собственных восстановителей при обработке в течение 2 ч. В работе [31] продолжительность полного фазового перехода гематита в магнетит в присутствии этилендиамина достигает 9 ч. Общее время синтеза наностержней Fe₃O₄ в присутствии мочевины через формирование композита Fe(OH)₂-FeOOH, в котором гидроксид железа Fe(OH)₂ осаждается на поверхности гетита FeOOH, составляет 24 ч [32]. Тем не менее высокая эффективность конверсии гематита из КШ (96.4%) может быть достигнута путем увеличения до 25% дозировки FeSO₄ также при обработке в течение 2 ч [29].

Растворение в щелочной среде металлического Al приводит к появлению газообразного водорода, который является восстановителем. Несмотря на достаточное количество водорода, образующегося при обработке KШ в присутствии выбранной дозы металла, полного фазового перехода в образце МКШ2 не происходит. Количество Fe₂O₃ в остатке сокращается до 22.5 мас. %, и появляется 23.7 мас. % Fe₃O₄. Этот результат показывает наличие динамического равновесия между оксидами железа в щелочной среде, а также подтверждает преимущественный механизм синтеза магнетита через взаимодействие гематита

с образовавшимися анионами $HFeO_2^-$, а не с водородом [33].

Обработка боксита в щелочной среде в присутствии порошков металлов Fe, Ca, Mg или смеси 0.25Mg-0.25Al-0.5Fe не только приводит к растворению алюминия, но одновременно, как и в КШ, позволяет осуществить фазовое превращение гематита в магнетит. Присутствие алюминия в боксите в фазе бемита AlO(OH) позволяет понизить температуру обработки до 220°С. Выбор металлов в работе обусловлен и ограничен реакциями, протекающими при гидрохимическом вышелачивании бокситов. Использование щелочноземельных металлов Са и Мд взамен извести для разрушения алюмосиликатов сырья обеспечило растворение алюминия и получение магнетизированных продуктов МБ1 и МБ2. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что замена Са на Мд оказалась менее эффективной как для извлечения глинозема (содержание Al_2O_3 остается высоким – 17.5 мас. %), так и для синтеза магнетита с величиной конверсии всего 2.6%. Ведение порошков Fe или смеси 0.25Mg-0.25Al-0.5Fe показывает лучшие результаты по снижению Al₂O₃ и Fe₂O₃ в остатке, при этом степень конверсии гематита в магнетит во втором случае выше и составляет 94.4%.

СЭМ-изображения на рис. 2 свидетельствуют, что морфология и размер частиц продуктов зависят от состава сырья и магнетизирующей добавки. Видно, что в магнетизированном образце МКШ1 (изображение 1 на рис. 2) сохраняется структура высоколисперсных частиц оксидов железа и алюмосиликатов исходного КШ. Во всех магнетизированных остатках от обработки бокситов вследствие растворения железосодержащих фаз, например гетита, формируются кубические и октаэдрические микрочастицы магнетита. При этом более крупные (до 5 мкм) полиэдры Fe₃O₄ обволакиваются большим количеством мелких частиц неопределенной формы. В порошках МКШ2 и МГем также обнаруживаются полиэдры Fe_3O_4 , но их размер значительно меньше или достигает 1 мкм.



Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки: МКШ1 (*1*) МКШ2 (*2*), МБ1 (*3*), МБ3 (*4*), МБ4 (*5*), МГем (*6*).

Для образцов, различающихся исходным сырьем, размером частиц и содержанием оксидов железа, были получены полевые зависимости при комнатной температуре. Изотермические петли гистерезиса M(H), приведенные на рис. 3, свидетельствуют об усилении ферромагнитного поведения продуктов обработки по сравнению с исходным КШ (рис. 3, кривая I), который характеризуется коэрцитивной силой $H_C = 200$ Э, намагниченностью насыщения $M_s = 2.90$ эме/г в полях до 5 кЭ и остаточной намагниченностью $M_r = 0.34$ эме/г в нулевом поле. Слабый ферромагнетизм исходного КШ обусловлен присутствием незначительного количества магнитных примесей на фоне основного количества немагнитных алюмосиликатов, карбонатов и гематита $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3.$

Для магнетизированных продуктов намагниченность M_s возрастает от 25 и практически до 60 эме/г в соответствии с содержанием Fe₃O₄ на фоне непрореагировавшего Fe₂O₃ и других немагнитных фаз. Для образцов МГем и МБ4, характеризующихся различным составом оксидов железа, кривые намагничивания полностью совпадают. Поэтому на рис. 3 приведена только одна кривая *I* для МГем, в котором достаточно высокая величина $M_s = 57.5$ эме/г обусловлена суммарным присутствием магнетита и маггемита γ -Fe₂O₃ на фоне 36.5% непрореагировавшего гематита. Это же значение M_s установлено для магнетизированно-



Рис. 3. Кривые намагничивания при комнатной температуре исходного КШ (*1*) и продуктов гидротермальной обработки: МКШ2 (*2*), МКШ1 (*3*), МБ3 (*4*), МГем (*5*). На вставке приведена увеличенная центральная часть графика для иллюстрации величины гистерезиса.

го боксита МБ4, содержащего 67.9% Fe_3O_4 и соизмеримое с МГем количество немагнитных компонентов. Остаточная намагниченность M_r полученных образцов возрастает в том же порядке (вставка на рис. 3).

Магнитные свойства полученных продуктов

сравнимы со значениями $M_s = 43.8$ эме/г и $H_C = 104$ Э при 300 К для маггемита γ -Fe₂O₃, синте-

зированного термолизом Fe(OH)(HCOO), на воз-

духе при 350°С [34]. В то же время максимальная

намагниченность насыщения существенно ниже

величины $M_s = 97.4$ эме/г для наночастиц магне-

тита, полученных в гидротермальных условиях

[34]. Для магнитного концентрата, содержащего

34.2% Fe₃O₄ и 24.8% α-Fe₂O₃, эта величина со-

ставляет 65.5 эме/г [29]. Снижение М_s является не

только следствием условий получения, определя-

ющих состав железосодержащих фаз (Fe₃O₄, α-

 Fe_2O_3 , γ -Fe_2O_3), но в большей степени присут-

ствием немагнитных примесей, влияющих на

общую намагниченность насыщения всего образ-

ца. Однако присутствие магнетита частично в ви-

де монокристаллов также может приводить к уве-

личению намагниченности насыщения, как это

наблюдается в порошках магнетизированных

бокситов МБ3 и МБ4. В целом синтезированные

магнетитсодержащие порошковые материалы со-

стоят из частиц и агрегатов микронных размеров,

обладающих многодоменной структурой, для ко-

торой наблюдаются достаточно высокие значе-

ния коэрцитивной силы $H_C = 200$ Э. Причиной

высокой коэрцитивности H_C является наличие магнитокристаллической анизотропии, обусловленной формированием различных структурных полиэдров железа в двух степенях окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальной обработкой природных бокситов и отходов от их переработки – КШ – в присутствии сульфата Fe(II) и металлов Al, Mg, Ca, Fe были получены магнетитсодержащие материалы, обладающие свойствами, необходимыми для применения метода магнитной сепарации. Достаточно высокие значения намагниченности насыщения при комнатной температуре и кристалличность продуктов, в частности после выщелачивания бокситов, позволяют с большей эффективностью отделить магнитные оксиды железа от немагнитных фаз. Установлено высокое извлечение алюминия при выщелачивании боксита в присутствии восстановителей, которое достигает 97.5% в случае добавки смеси 0.25Мg-0.25Al-0.5Fe, при этом формирование крупнокристаллических частиц магнетита улучшает селиментационные качества магнетизированного остатка в щелочной пульпе по сравнению с высокодисперсным исходным КШ. В технологическом плане этот положительный эффект приводит к снижению потерь щелочей (соединений алюминия и натрия) с твердым остатком от гидротермального выщелачивания при разделении автоклавной пульпы.

Следует отметить, что растворение устойчивого гематита (как синтетического, так и сформировавшегося ранее при вышелачивании бокситов в составе КШ), последующее восстановление ионов железа(III), последующее зарождение и рост полиэдрических частиц Fe₃O₄ требуют большего времени, чем растворение природных минералов железа в бокситах. Полученные результаты подтверждают возможность создания нового подхода к получению востребованных магнитных материалов непосредственно из природного сырья, что позволит модифицировать технологию и повысить экономическую эффективность производства [35]. Перспективным будет применение в качестве магнетизирующих добавок металлических отходов, стружки, пыли и др. материалов, содержащих исследованные в работе металлы. Поэтому для эффективного внедрения более чистой технологии дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию условий синтеза магнитных оксидов железа с целью снижения количества промышленных отходов и повышения комплексности использования минерального сырья.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Д.Г. Келлерман за исследование магнитных свойств и В.Т. Сурикову за проведение химического анализа синтезированных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ahamed A.M., Pons M.N., Ricoux Q. et al. // Miner. Eng. 2021. V. 170. Atr. 107030. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021
- Gao L., Liu Z., Pan Y. et al. // Adv. Powder Technol. 2020. V. 31. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.09.036
- 3. *Long H., Chun T., Di Z. et al.* // Metals. 2016. V. 6. № 4. Art. 88(9). https://doi.org/10.3390/met6040088
- Grudinsky P., Zinoveev D., Yurtaeva A. et al. // J. Sustain. Metall. 2021. V. 7. P. 858. https://doi.org/10.1007/s40831-021-00400-z
- Jang K.O., Nunna V.R.M., Hapugoda S. et al. // Miner. Eng. 2014. V. 60 P. 14. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.021

- Yuan S., Zhang Q., Yin H., Li Y. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 404. Part B. Art. 124067. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124067
- Pan Y., Zhu R., Banerjee S.K. et al. // J. Geophys. Res. 2000. V. 105. P. Is. B1. 783. https://doi.org/10.1029/1999JB900358
- Sakthivel R., Vasumathi N., Sahu D., Mishra B.K. // Powder Technol. 2010. V. 201. № 2. P. 187. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.03.005
- Dhupe A., Gokarn A.N. // Int. J. Miner. Process. 1990. V. 28. № 3–4. P. 209. https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90043-X
- Shahrashoub M., Bakhtiari S., Afroosheh F., Googheri M.S. // Colloids Surf., A. 2021. V. 622. Art. 126675. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126675
- 11. Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. Р. 426. [Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398.] https://doi.org/10.1134/S0036023620030134
- 12. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. Р. 489. [Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.] https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897
- Shkerin S.N., Kyz'min A.V., Gyrdasova O.I. et al. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 52. № 2. Р. 154. [Шкерин С.Н., Кузьмин А.В., Гырдасова О.И. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 2. С. 172.] https://doi.org/10.1134/S1023193517020124
- Bazuev G.V., Gyrdasova O.I., Novikov S.I. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 9. Р. 932. [Базуев Г.В., Гырдасова О.И., Новиков С.И., Кузнецов А.Ю. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 997.] https://doi.org/10.1134/S0020168516090028
- Yavuz E., Tokalıoğlu Ş., Patat Ş. // Food Chem. 2018.
 V. 263. P. 232. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.134
- 16. Рухлядева М.С., Никоненко Е.А., Исмагилова Г.В. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 5. С. 218.
- Huang G., Lu C.-H., Yang H.-H. // Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications. 2019. P. 89. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5
- Roca A.G., Marco J.F., Serna C.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 18577. https://doi.org/10.1021/jp075133m
- Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. Р. 689. [Владимирова Е.В., Дмитриев А.В., Кондауров М.В. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 64. № 6. С. 565.] https://doi.org/10.1134/S0036023619060160
- Pan Z., Wang Y., Huang H. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 10. P. 12515. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.124
- Agrawal S., Dhawan N. // Miner. Eng. 2021. V. 171. P. 107084. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107084
- 22. Archambo M.S., Kawatra S.K. // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2021. V. 42. № 4. P. 222. https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1720982
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

ка, 1971. 127 с.
24. Zinoveev D., Pasechnik L.A., Fedotov M. et al. // Recycling. 2021. V. 6. № 2. Р. 38. https://doi.org/10.3390/recycling6020038

23. Ни Л.П., Гольдман М.М., Соленко Т.А. и др. Окислы

- 25. *Liu Y., Naidu R.* // Waste Manage. 2014. V. 34. № 12. P. 2662. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003
- 26. *Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Y. //* Metall. Min. Proc. 2017. V. 227. P. 547. https://doi.org/10.25515/PMI.2017.5.547
- 27. *Smith P.* // Hydromet. 2017. V. 170. P. 16. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.011
- Li. X.B., Wang Y.L., Zhou Q.S. et al. // Hydromet. 2018.
 V. 175. P. 257. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.004
- Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Bogdanova E.A. et al. // Hydromet. 2020. V. 196. Art. 105438. https://doi.org/10.1016/j.hvdromet.2020.105438

- 30. Lu J.F, Tsai C.J. // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. Art. 230. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-230
- Lian S., Wang E., Kang Z. et al. // Solid State Commun. 2004. V. 129. Is. 8. P. 485. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.11.043
- Wang Y., Li X., Zhou Q. et al. // Hydrometallurgy. 2019.
 V. 189. Art. 105126. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105126
- 33. Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I., Tyutyunnik A.P. et al. // Dokl. Chem. 2018. V. 481. № 4. Р. 161. [Красильников В.Н., Гырдсова О.А., Тютюнник А.П. и др. // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 4. С. 386.] https://doi.org/10.1134/S0012500818080013
- 34. Ge S., Shi X., Sun K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V.113. № 31. P. 13593. https://doi.org/10.1021/jp902953t
- 35. Demortière A., Panissod P., Pichon B.P. et al. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 225. https://doi.org/10.1039/C0NR00521E

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЦЕРИЯ И МАРГАНЦА

© 2022 г. М. Н. Бреховских^{а, *}, Н. Ю. Кирикова^b, Л. В. Моисеева^c, В. А. Козлов^b, В. А. Кондратюк^b, В. Н. Махов^b

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия ^cИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru
 Поступила в редакцию 24.11.2021 г.
 После доработки 17.12.2021 г.
 Принята к публикации 21.12.2021 г.

Проведены исследования спектрально-кинетических свойств люминесценции фторидных цирконатных стекол состава $57\text{ZrF}_4 \cdot 33\text{BaF}_2 \cdot 6\text{CeF}_3 \cdot 4\text{AlF}_3$, легированных ионами марганца в концентрациях 2–4 мол. %. Продемонстрирован эффект красного смещения пика полосы ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ люминесценции Mn^{2+} от 570 до 580 нм при увеличении концентрации легирующих ионов от 2 до 4 мол. %. Красное смещение связано с увеличением (при повышении концентрации) числа образующихся пар ионов Mn^{2+} – Mn^{2+} , дающих более длинноволновую люминесценцию, чем отдельные ионы Mn^{2+} . Анализ кинетики люминесценции Mn^{2+} показал отсутствие заметного концентрационного тушения люминесценции Mn^{2+} при концентрации легирования до 4 мол. %. Показано, что данные стекла, обладающие широкополосной люминесценцией в оранжевой области спектра, имеют потенциал для практического применения в светодиодных источниках белого света.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ионы марганца, люминесценция, красное смещение **DOI:** 10.31857/S0044457X22070042

введение

Стекла на основе фторидов тяжелых металлов, активированные ионами церия, на протяжении длительного периода рассматривались как перспективные быстрые сцинтилляторы для радиационных детекторов, используемых в экспериментах по физике высоких энергий [1–6]. Однако существенным недостатком таких стекол является невысокий световыход сцинтилляции (0.5–1% от NaI). Для повышения световыхода стекла соактивировали другими оптически активными Например, соактивирование стекол ионами. ионами марганца позволяет увеличить световыход в несколько раз [1]. К сожалению, при этом существенно возрастает длительность сцинтилляции, поэтому фторидные стекла, соактивированные церием и марганцем, не нашли широкого применения в сцинтилляционной технике. С другой стороны, фторидные стекла, активированные марганцем, активно исследуются как возможные люминофоры для использования в светодиодных источниках белого света [7, 8], в том числе для решения проблемы получения теплого белого света. Холодный белый свет, получаемый в стандартных светодиодных лампах белого света,

основанных на комбинации синего светодиода и желтого люминофора типа YAG : Се, может быть преобразован в теплый белый свет, комфортный для человеческого глаза, с помощью добавления в спектр излучения лампы красного люминофора, излучающего узкополосный спектр в диапазоне 610-650 нм [9–13]. Наиболее перспективными считаются фторидные люминофоры, активированные ионами Mn⁴⁺, которые испускают узкополосный спектр в красной области и имеют достаточно сильное поглощение в синей области [14–18].

Во фторидных цирконатных стеклах ионы Mn^{2+} дают зеленую полосу люминесценции с пиком в области 550 нм, обусловленную переходом ${}^{4}T_{1}(G) \rightarrow {}^{6}A_{1}$ в ионе Mn^{2+} . В работах [7, 8] было установлено, что при частичном замещении фтора в составе стекла хлором полоса люминесценции Mn^{2+} смещается в красную область до 615 нм. С другой стороны, известно, что длинноволновое смещение полосы люминесценции Mn^{2+} можно получить также путем повышения концентрации ионов Mn^{2+} [19–21].



Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции (при возбуждении на длине волны 252 нм) и возбуждения люминесценции (регистрация на длине волны 330 нм) ионов Ce^{3+} для стекол, активированных ионами Mn^{2+} в концентрации 2, 3 и 4 мол. %.

В настоящей работе исследованы спектрально-кинетические свойства люминесценции фторидных цирконатных стекол состава $57 ZrF_4 \cdot 33 BaF_2 \cdot 6 CeF_3 \cdot 4 AlF_3$, активированных ионами марганца в достаточно больших концентрациях (2–4 мол. %), с целью оценки возможности получения на основе таких стекол перспективных люминофоров для светодиодных источников теплого белого света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали следующие исходные вещества: ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), BaF₂ (Lanhit Ltd., 99.998%), CeF₃ (Lanhit Ltd., 99.99%), AlF₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%), MnF₂ (Lanhit Ltd., 99.99%).

Фторцирконатные стекла состава 57ZrF₄ · · 33ВаF₂· 6СеF₃· 4АlF₃ были получены сплавлением исходных фторидов при 850-900°С. Ионы марганца вводили в виде MnF₂ в концентрации от 2.0 до 4.0 мол. %. Смесь компонентов загружали в тигель из стеклоуглерода, закрепленный на Niдержателе, затем тигель помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Одновременно с тиглем в кварцевый реактор помешали латунную форму для литья. Реактор с шихтой и латунной формой помещали в печь сопротивления с двумя независимыми зонами нагрева. В высокотемпературной зоне проводили синтез стекла: выдержка при 150°С в течение 30 мин для удаления сорбированной воды, нагревание до температуры синтеза и выдержка 40 мин. В низкотемпературной зоне печи латунная форма нагревалась до температуры стеклования $T_g = 260^{\circ}$ С. После плавления тигель охлаждали до 650°С, держатель с тиглем сдвигали в низкотемпературную зону, разворачивали и расплав выливали в латунную форму, которую затем охлаждали в токе аргона до комнатной температуры.

Спектры люминесценции исследовали на установке, созданной на базе светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персональкомпьютера через контроллер КСПного 3.3.001.0 (OKБ "Спектр") [8]. В качестве источника возбужления использовали светолиол LCS-0400-03-11 (максимум полосы излучения при 400 нм) фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2, излучающий квазимонохроматический свет с шириной полосы на полувысоте ~10 нм. Спектры возбуждения люминесценции и кинетику люминесценции анализировали, используя спектрофлуориметр СМ 2203 ("Солар", Республика Беларусь). Источник излучения в приборе – импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin-Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько микросекунд, что позволяет проводить кинетические исследования люминесценции в субмиллисекундном временном диапазоне. Типичное спектральное разрешение при измерении спектров люминесценции и возбуждения люминесценции составляло 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции стекол в УФ-области, где оптические свойства обусловлены межконфигурационными переходами $4f \leftrightarrow 5d$ в ионе Се³⁺. Спектр люминесценции Се³⁺ обычно представляет собой "дублет", две полосы которого обусловлены переходами с нижайшего 5d-уровня на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием уровни ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ основного 4*f*-состояния Се³⁺. Однако в исследованных стеклах из-за сильного неоднородного уширения эти две полосы перекрываются, и "дублетная" структура проявляется в несимметричной форме общей широкой полосы люминесценции. Интересным фактом является наличие люминесценции Mn²⁺ при возбуждении в полосе церия, что указывает на эффективную передачу энергии от церия на марганец (см. ниже).

На рис. 2 показаны спектры люминесценции трех образцов стекол с концентрацией марганца 2, 3 и 4 мол. % при внутрицентровом возбуждении ионов Mn^{2+} на переходе ${}^{6}A_{1} \rightarrow [{}^{4}E({}^{4}G), {}^{4}A_{1}({}^{4}G)]$. Видно, что наблюдается заметное длинноволновое (красное) смещение полосы люминесценции Mn^{2+} при увеличении концентрации. Причем для концентрации 2 мол. % пик полосы уже смещен до 570 нм по сравнению с пиком при 550 нм, ко-



Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции стекол, активированных ионами Mn^{2+} в концентрации 2, 3 и 4 мол. %. Возбуждение на длине волны 400 нм.

торый наблюдается во фторидных стеклах для малых концентраций марганца [7, 8]. Для концентрации 4 мол. % пик полосы смешается до 580 нм. Можно предположить, что при дальнейшем повышении концентрации марганца будет происходить дальнейшее красное смещение полосы люминесценции Mn²⁺. Как было показано в работах [19, 20], такое красное смещение спектра связано с ростом вклада люминесценции от пар ионов Мп²⁺-Мп²⁺ при увеличении концентрации. При этом красное смещение полосы люминесценции пар ионов Mn²⁺-Mn²⁺, а также укорочение времени затухания люминесценции являются результатом обменного взаимодействия в парах ионов Mn²⁺-Mn²⁺. Полосы люминесценции отдельных ионов Mn²⁺ и пар ионов Mn²⁺-Mn²⁺ спектрально перекрываются, и красное смещение визуально проявляется в длинноволновом сдвиге суммарного спектра люминесценции.

На рис. 3 показаны спектры возбуждения люминесценции Mn^{2+} для трех образцов стекол с концентрацией марганца 2, 3 и 4 мол. %. На спектре указаны переходы в ионе Mn^{2+} , ответственные за наблюдаемые полосы возбуждения. Ряд полос перекрываются друг с другом из-за типичного эффекта неоднородного уширения в стеклянной матрице. Тем не менее видно, что полосы возбуждения не смещаются при изменении концентрации Mn^{2+} , т.е. поглощение осуществляется на переходах для отдельных ионов Mn^{2+} , а не для пар ионов $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, концентрация которых, следовательно, достаточно мала. В коротковолновой области спектра возбуждения имеется интенсивная структурированная полоса, которая



Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции Mn^{2+} (регистрация на длине волны 570 нм), полученные для стекол, активированных ионами Mn^{2+} в концентрации 2, 3 и 4 мол. %. Показаны конечные состояния для переходов в ионе Mn^{2+} из основного состояния ⁶ A_1 .

спектрально перекрывается с полосой возбуждения Се³⁺ и имеет схожие особенности в форме спектра (пик в районе 300 нм и слабые пики в районе 250-265 нм, рис. 4), что подтверждает передачу энергии от Ce³⁺ на Mn²⁺. Дополнительным подтверждением процесса передачи энергии могла бы быть форма кривых кинетики люминесценции Mn²⁺ при возбуждении в полосе поглощения Се³⁺ с характерной начальной стадией разгорания, соответствующей процессу передачи энергии в течение времени затухания люминесценции церия. Однако время затухания люминесценции Се³⁺, обусловленной разрешенными 5*d*-4*f*-переходами, составляет ~20 нс [1], т.е. оно значительно короче, чем время затухания люминесценции Mn^{2+} (десятки мс, рис. 5), и на кривых затухания люминесценции Mn²⁺, полученных в миллисекундном временном диапазоне, такое короткое время разгорания не видно. Остальная часть широкой коротковолновой полосы возбуждения люминесценции Mn²⁺ (помимо той, которая относится к возбуждению ионов Mn²⁺ через передачу энергии от ионов Се³⁺) может быть обусловлена переходом с переносом заряда типа F^--Mn^{3+} , поскольку наличие ионов марганца другой валентности во фторидных стеклах вполне ожидаемо [21].

Еще одним эффектом увеличения концентрации Mn^{2+} может быть концентрационное тушение люминесценции. Из сравнения спектров возбуждения люминесценции в области прямого возбуждения ионов Mn^{2+} (в районе 400 нм) обнаружено, что при концентрации 4 мол. % не происходит заметного увеличения интенсивности лю-



Рис. 4. Нормированные спектры возбуждения люминесценции Mn^{2+} (регистрация на длине волны 570 нм) и Ce³⁺ (регистрация на длине волны 330 нм) для стекла, активированного ионами Mn^{2+} в концентрации 3 мол. %.

минесценции по сравнению с концентрацией 3 мол. %, что может указывать на наличие концентрационного тушения. Кривые затухания люминесценции при прямом возбуждении Mn^{2+} (рис. 5) показывают небольшое укорочение времени распада с ростом концентрации, хотя кинетика не является одноэкспоненциальной. Поскольку спектр люминесценции представляет собой наложение спектров от отдельных ионов Mn^{2+} и пар ионов $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, неэкспоненциальность кинетики вполне ожидаема. Моделирование кривых затухания суммой двух экспонент, т.е. функцией:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$
(1)

дает оценку средних времен затухания, вычисленных по формуле:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$
(2)

31.4, 29.7 и 26.7 мс для концентраций Mn^{2+} 2, 3 и 4 мол. % соответственно, что практически не отличается от времен затухания люминесценции Mn^{2+} , полученных из кривых затухания люминесценции, измеренных при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} . Видно, что уменьшение времени затухания люминесценции с ростом концентрации в исследованном диапазоне до 4 мол. % является незначительным. С учетом того, что ускорение кинетики люминесценции может быть частично обусловлено вышеупомянутым эффектом укорочения времени затухания люминесценции может быть частично тар ионов $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, можно предположить, что при концентрации 4 мол. %



Рис. 5. Кривые затухания люминесценции Mn^{2+} (регистрация на длине волны 570 нм) при возбуждении на длине волны 400 нм, полученные для стекол, активированных ионами Mn^{2+} в концентрации 2, 3 и 4 мол. %. Линии – моделирование кривых по формуле (1).

эффект концентрационного тушения еще не сильно выражен, и данная концентрация может считаться близкой к оптимальной, когда достигнуто достаточно большое красное смещение (до 580 нм), но концентрационное тушение еще не сильно влияет на выход люминесценции.

Из спектров возбуждения люминесценции видно, что люминесценция стекол эффективно возбуждается в полосе 400 нм. т.е. в фиолетовой области, а не в синей, что обычно требуется для люминофоров, используемых в стандартных коммерческих лампах белого света. Однако наличие эффективного возбуждения люминофора в районе 400 нм также представляет интерес для некоторых схем светодиодных источников света [22], принимая во внимание тот факт, что уже имеются светодиодные чипы, испускающие свет в фиолетовой области спектра с такой же эффективностью, что и синие светодиодные чипы [23]. Полосы люминесценции исследованных нами фторцирконатных стекол, активированных большими концентрациями марганца, расположены в желто-оранжевой области спектра, а значит, эти люминофоры можно рассматривать как альтернативу стандартному желтому люминофору YAG : Ce, используемому в коммерческих лампах белого света. Меняя концентрацию активатора, можно подстраивать спектр люминесценции люминофора в требуемую спектральную область, в частности, увеличивая долю красной компоненты в спектре излучения, т.е. можно утверждать, что данные стекла имеют потенциал для практического применения в светодиодных источниках белого света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования люминесцентных свойств фторидных цирконатных стекол состава 57ZrF₄ · \cdot 33BaF₂ \cdot 6CeF₃ \cdot 4AlF₃, легированных ионами марганца в достаточно больших концентрациях (2-4 мол. %), показали красное смещение пика полосы ${}^{4}T_{1}(G) \rightarrow {}^{6}A_{1}$ люминесценции Mn²⁺ от 570 до 580 нм при увеличении концентрации легирующих ионов от 2 до 4 мол. %. Красное смещение при повышении концентрации обусловлено увеличением вклада в эмиссионный спектр люминесценции от пар ионов Mn²⁺-Mn²⁺, дающих более длинноволновую люминесценцию, чем отдельные ионы Mn²⁺. Сравнение спектров возбуждения люминесценции Mn²⁺ и Ce³⁺ показало передачу энергии от ионов Ce³⁺ к ионам Mn²⁺. Анализ кинетики люминесценции Mn²⁺ указывает на отсутствие заметного концентрационного тушения люминесценции Mn²⁺ при концентрации легирования до 4 мол. %. Данные стекла имеют потенциал для применения в светодиодных источниках белого света как широкополосные люминофоры с повышенным вкладом красной компоненты свечения по сравнению со стандартным коммерческим люминофором YAG : Се.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН и ФИАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Devitsin E.G., Dmitruk L.N., Kozlov V.A. et al. // Proc. Int. Workshop on Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Application, Sept. 22–26, 1992, Chamonix, France / Eds. De Notaristefani F. et al. Cedex, 1993. P. 401. ISBN 2-86332-128-5
- Auffray E., Bouttet D., Dafinei I., Fay J. et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 1996. V. 380. № 3. P. 524. https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00717-6
- Hobson P.R., Imrie D.C., Price T. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 213/214. P. 147. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00664-3
- Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Виноградова Н.Н. и др. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 755. [Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Vinogradova N.N. et al. //

Inorg. Mater. 2002. V. 38. № 6. P. 625. https://doi.org/10.1023/A:1015829906101]

- Dmitruk L., Vinogradova N., Kozlov V. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 213, 214. P. 311. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00042-2
- Shaukat S.F., McKinlay K.J., Flower P.S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 244. P. 197. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00020-4
- Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Makhov V.N. et al. // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. № 8. P. 1900457. https://doi.org/10.1002/pssb.201900457
- Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1491. [Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. Р. 1577. https://doi.org/10.1134/S0036023621100028]
- Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 2652. https://doi.org/10.1039/c8tc00251g
- Zhou Z., Zhou N., Xia M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 9143. https://doi.org/10.1039/C6TC02496C
- Lin Y.-C., Karlsson M., Bettinelli M. // Top. Curr. Chem. (Z). 2016. V. 374. P. 21. https://doi.org/10.1007/s41061-016-0023-5
- Li J., Yan J., Wen D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016.
 V. 4. P. 8611. https://doi.org/10.1039/C6TC02695H
- 13. Li Y., Qi S., Li P. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 38318. https://doi.org/10.1039/C7RA06026B
- 14. *Song E., Wang J., Shi J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 10. P. 8805. https://doi.org/10.1021/acsami.7b00749
- Adachi S. // J. Lumin. 2018. V. 197. P. 119. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.016
- Hoshino R., Nakamura T., Adachi S. // J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 3. R37. https://doi.org/10.1149/2.0151603jss
- Chen D., Zhou Y., Zhong J. // RSC Advances. 2016.
 V. 6. P. 86285. https://doi.org/10.1039/C6RA19584A
- 18. Xu Y.K., Adachi S. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013525. https://doi.org/10.1063/1.3056375
- 19. *Ronda C.R., Amrein T.* // J. Lumin. 1996. V. 69. № 5–6. P. 245.

https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00103-2

- 20. *Vink A.P., de Bruin M.A., Roke S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 7. P. E313. https://doi.org/10.1149/1.1375169
- Machado I.E.C., Prado L., Gomes L. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 348. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.135
- Piquette A., Bergbauer W., Galler B. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. P. R3146. https://doi.org/10.1149/2.0191601jss
- Zhang T., Li N., Yu Z. et al. // J. Lumin. 2020. V. 225. P. 117318. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117318

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-165.2:54-31:[537.311.3+537.622]

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАНГАНИТОВ La-Sr С ЗАМЕЩЕНИЕМ МАРГАНЦА КОМБИНАЦИЕЙ ЦИНКА И ТИТАНА

© 2022 г. В. К. Карпасюк^{а, *}, А. Г. Баделин^а, З. Р. Датская^а, И. М. Державин^а, С. Х. Эстемирова^{а, b}

^аАстраханский государственный университет, ул. Татищева, 20а, Астрахань, 414056 Россия ^bИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: vkarpasyuk@mail.ru Поступила в редакцию 21.10.2021 г. После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Приведены экспериментальные 0 свойствах данные керамических манганитов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}(Zn_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+})_{0.1}O_{3+\gamma}$ с различной концентрацией кислорода. Варьирование индекса кислородной нестехиометрии (у) достигнуто путем термообработки образцов при различном парциальном давлении кислорода в газовой фазе. Все синтезированные образцы имеют ромбоэдрическую структуру. Индекс у рассчитан по данным об изменении объема элементарной ячейки манганитов по сравнению со стехиометрическим образцом. Объем элементарной ячейки уменьшается как функция у в диапазоне от -0.008 до 0.009, а удельная намагниченность проявляет тенденцию к увеличению. Точка Кюри слабо зависит от ү, при этом наименьшей шириной температурного интервала перехода ферромагнетик-парамагнетик обладает образец с максимальным содержанием кислорода. Температура фазового превращения металл-полупроводник при возрастании у уменьшается. Манганит с $\gamma = -0.008$ имеет наибольшее абсолютное значение магнитосопротивления: |MR| = 60% в поле 0.92 Тл. Установленные закономерности рассмотрены с учетом механизмов зарядовой компенсации, электронной конфигурации и радиусов заместителей марганца, двойного обмена, кулоновского взаимодействия, процессов диффузии и образования микронеоднородностей.

Ключевые слова: элементарная ячейка, индекс нестехиометрии, вакансии, намагниченность, переходы ферромагнетик–парамагнетик и металл–полупроводник

DOI: 10.31857/S0044457X2207011X

введение

Манганиты с перовскитоподобной структурой на основе LaMnO_{3+ γ} с различными замещениями элементов базового состава другими катионами обладают, как правило, весьма обширной областью гомогенности при отклонениях содержания кислорода от стехиометрического значения [1–3]. Одно из важных свойств нестехиометрических соединений — существование структурных вакансий, которые являются аналогами атомов и образуют с последними растворы замещения [4].

Перовскитоподобные манганиты относятся к группе сильно коррелированных систем, обладающих тесной взаимосвязью решеточных, орбитальных, зарядовых и спиновых степеней свободы, электрических и магнитных свойств [5–7].

Функциональные магнитные материалы, обладающие колоссальным магнитосопротивлением, которое может сочетаться с гигантской магнитострикцией, электрическим переключением и другими интересными свойствами [5—9], часто разрабатываются на основе широкозонных манганитов La-Sr, которые характеризуются сильной спиновой поляризацией и высокими магнитными параметрами [5, 10, 11].

Требуемые параметры манганитов обычно достигаются замещением ионов в базовой системе на гетеровалентные катионы, которые являются донорами или акцепторами, а также варьированием содержания кислорода, что позволяет регулировать концентрацию ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и дефектов нестехиометрии, контролировать фазовый состав, изменять зонную структуру, тип проводимости и концентрацию носителей заряда, соотношение конкурирующих обменных взаимодействий и тип магнитного упорядочения [1, 12–20]. Взаимодействие замещающих катионов с окружением в кристаллической решетке зависит от их заряда, ионного радиуса и структуры электронных оболочек, степени ионности связей с кислородом [11, 13, 20]. Следует отметить, что введенные катионы влияют на взаимодействие манганитов с атмосферным кислородом. Например, Sr и Ti снижают содержание кислорода в манганитах, а Zn и Ge увеличивают его [1, 15, 16].

В ряде работ исследовано влияние двухвалентных (Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) [11, 12, 19, 21] и четырехвалентных (Ge⁴⁺, Ti⁴⁺) [15, 16, 20] заместителей марганца, а также комбинированного замещения [11, 14, 20, 22] на фазовый состав, магнитные и электрические свойства манганитов La-Sr. Представленные результаты показали, что комбинированное замещение может способствовать образованию кластеров и микронеоднородностей, представляющих собой области локализации дефектов нестехиометрии совместно с разновалентными ионами и обладающих различными структурными и электромагнитными параметрами.

Образование неоднородностей и их свойства зависят от характеристик заместителей марганца и лантана, а также от содержания кислорода [22, 23].

В настоящей работе исследовано влияние дефицита и избыточного содержания кислорода на структурные, магнитные и электрические характеристики керамических манганитов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9} \Big(Zn_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+}\Big)_{0.1}O_{3+\gamma}$. В этих манганитах марганец частично замещен комбинацией двухвалентных и четырехвалентных ионов, имеющих разную электронную конфигурацию: Zn²⁺ имеет полностью заполненную d-оболочку ($3d^{10}$), а Ті⁴⁺ — полностью заполненную p-оболочку ($3p^6$). Содержание стронция выбрано в области заведомо ромбоэдрической структуры, установленной для системы La_{1 - с}Sr_cMnO₃ и соответствующей составу этой системы с максимальными значениями намагниченности и точки Кюри (c = 0.3) [5].

Условия синтеза выбраны таким образом, чтобы получить манганиты с положительными и отрицательными значениями индекса кислородной нестехиометрии ($\gamma > 0$, $\gamma < 0$), а также со стехиометрическим содержанием кислорода ($\gamma = 0$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы манганитов выбранных составов были синтезированы с использованием технологических процессов традиционной керамической технологии, описанных в [11]. Операцию спекания осуществляли при температуре 1473 К на воздухе в течение 10 ч с последующим охлаждением образцов вместе с печью. Для достижения стехиометрического содержания кислорода ($\gamma = 0$) образцы отжигали в атмосфере с парциальным давлением кислорода $p_{O_2} = 10^{-1}$ Па при 1223 К [1, 11].

Для получения манганитов с $\gamma < 0$ (содержащих анионные вакансии) или $\gamma > 0$ (содержащих катионные вакансии) спеченные образцы подвергали термообработке в течение 96 ч при 1223 К и $p_{0,2} = 10^{-8}$ Па или 10⁵ Па соответственно [22].

Определение фазового состава и параметров элементарной ячейки осуществляли при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в Си K_{α} -излучении. Удельная намагниченность (σ) была измерена баллистическим методом в магнитном поле 0.56 Тл при 80 К с погрешностью 2%. Температурную зависимость магнитной проницаемости $(\mu(T))$ снимали на частоте 99.9 кГц, а точка Кюри (T_c) была определена как температура, при которой величина $|d\mu/dT|$ достигает максимума, с точностью до 2 К. Измерения электрических характеристик проводили с использованием контактов из самозатвердевающего металлоорганического соединения, содержащего 99% серебра. Температуру перехода металл-полупроводник (T_{ms}) определяли по положению пика температурной зависимости сопротивления с точностью до 2 К. Магнитосопротивление (MR) рассчитывали по формуле: MR = (R(B) - R(0))/R(B), где R(B) - R(B)электрическое сопротивление в продольном магнитном поле с индукцией B = 0.92 Тл, а R(0) - coпротивление при B = 0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все полученные образцы манганитов имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру. Объем элементарной ячейки (*V*) спеченных образцов увеличивался после отжига в условиях вакуума вследствие повышения концентрации ионов Mn^{3+} (ионный радиус $r(Mn^{3+}) = 0.0645$ нм) за счет содержания Mn^{4+} ($r(Mn^{4+}) = 0.053$ нм). После отжига в кислороде объем элементарной ячейки уменьшался.

Значения индекса нестехиометрии γ были оценены по приращениям V относительно стехиометрического образца, полученного в результате отжига при $p_{O_2} = 10^{-1}$ Па. Значения γ были рассчитаны с использованием модифицированной модели характеристических расстояний катион—анион [24] по методике, предложенной в [16]. Для этого структурная формула манганитов со сверхстехиометрическим содержанием кислорода с учетом равномерного распределения катионных вакансий по подрешеткам и того факта, что $\gamma \ll 1$, была представлена следующим образом:

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Индекс нестехиометрии ү	$V \times 10^{3}$, нм ³	а, нм	С, НМ	c/a
-0.008	350.993(1)	0.5506(4)	1.3367(7)	2.428
0.000	350.770(1)	0.5505(5)	1.3363(3)	2.427
0.004	350.727(1)	0.5504(8)	1.3364(8)	2.428
0.009	350.669(1)	0.5504(8)	1.3362(3)	2.427

Таблица 1. Зависимости параметров элементарной ячейки от индекса кислородной нестехиометрии

$$\left\{La_{(1-c)(1-\gamma/3)}^{3+}Sr_{c(1-\gamma/3)}^{2+}\Box_{\gamma/3}\right\}\left[Mn_{(1-x-c-2\gamma)(1-\gamma/3)}^{4+}Mn_{(c+2\gamma)(1-\gamma/3)}^{4+}\left(Zn_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+}\right)_{x(1-\gamma/3)}\Box_{\gamma/3}\right]O_{3}^{2-}.$$

Здесь катионные вакансии обозначены символом
П.

Для манганитов с дефицитом кислорода (т.е. содержащих анионные вакансии) структурная формула была представлена в виде

$$\{La_{1-c}^{3+}Sr_{c}^{2+}\}[Mn_{1-x-c+2\delta}^{3+}Mn_{c-2\delta}^{4+}(Zn_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+})_{x}]O_{3-d}^{2-}(V_{O})_{\delta},$$

где $\delta = |\gamma|$, а V_O обозначает кислородную вакансию.

С использованием известных эффективных характеристических расстояний катион—анион были получены следующие значения γ для исходных (спеченных) манганитов и образцов, отожженных при $p_{O_2} = 10^5$, 10^{-8} Па: $\gamma = 0.004$, 0.009, -0.008 соответственно. В соответствии с полученными данными, значения V и параметров a, c ромбоэдрической решетки в зависимости от γ представлены в табл. 1.

Отношение *c*/*a*, от величины которого зависит соотношение конкурирующих обменных взаимо-



Рис. 1. Температурные зависимости магнитной проницаемости и производной проницаемости по температуре для манганитов с $\gamma = -0.008$ (*1*), 0.000 (*2*), 0.004 (*3*), 0.009 (*4*).

действий [25], одинаково (в пределах ошибки определения) для всех полученных манганитов.

Зависимости магнитной проницаемости и производной $\mu'(T) = d\mu(T)/dT$ от температуры по-казаны на рис. 1.

Из представленных зависимостей следует, что стехиометрический манганит имеет самый протяженный интервал температур перехода ферромагнетик—парамагнетик (15 К на уровне 0.7 от максимума $|\mu'|$). Расширение интервала может быть связано с образованием кластеров, сегрегаций и микронеоднородностей, обладающих различными магнитными характеристиками [11, 22, 26]. Манганит, отожженный в кислороде, имеет самый узкий интервал перехода (8 К). Очевидно, длительный отжиг в кислороде, вызывающий появление катионных вакансий, сглаживает пространственные вариации состава благодаря вакансионному механизму диффузии катионов.

По температурным зависимостям производной $d\mu(T)/dT$ (рис. 1) и сопротивления (рис. 2) определены значения T_c и T_{ms} , приведенные в табл. 2.

Согласно представленным данным, точка Кюри очень слабо зависит от дефектов нестехиометрии. Анионные вакансии несколько понижают T_c . В то же время температура перехода металл—полупроводник уменьшается с увеличением индекса кислородной нестехиометрии, особенно в области положительных значений γ , т.е. с увеличением концентрации катионных вакансий. Внешнее магнитное поле немного увеличивает значение T_{ms} .

Как следует из табл. 2, удельная намагниченность как функция у проявляет слабую тенденцию к росту в пределах погрешности измерения.

На рис. 3 представлены зависимости *MR(T)* для образцов с разными значениями индекса кислородной нестехиометрии.

С понижением температуры абсолютная величина магнитосопротивления в целом возрастает, что обусловлено туннелированием спин-поляризованных носителей заряда через межкристаллитные границы [5]. Максимальное значение [*MR*] составляет 60% при 120 К в манганите, ото-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022



Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления манганитов с $\gamma = -0.008$ (*I*), 0.000 (*2*), 0.004 (*3*), 0.009 (*4*).

жженном при $p_{O_2} = 10^{-8}$ Па, содержащем анионные вакансии. Эта особенность, вероятно, связана со стоком кислородных вакансий к границам кристаллитов, ускоренной диффузией кислорода по ним и формированием более однородной структуры поверхности зерен [22].

Формирование установленных зависимостей структурных и электромагнитных параметров манганитов от содержания кислорода определяют следующие эффекты:

 изменение соотношения концентраций ионов Mn⁴⁺ и Mn³⁺, связанных двойным обменным взаимодействием, которому могут препятствовать вакансии;

 в манганите с избыточным содержанием кислорода возможно образование кластеров, обладающих повышенной концентрацией катионных вакансий и ионов Mn⁴⁺;

 катионные и анионные вакансии способствуют протеканию диффузионных процессов;

 – в случае γ < 0 ионы Zn²⁺ и Sr²⁺ вследствие кулоновского взаимодействия локализуются вокруг кислородных вакансий; образующиеся неоднородности обладают увеличенным объемом эле-



Рис. 3. Температурные зависимости магнитосопротивления для манганитов с $\gamma = -0.008$ (*1*), 0.000 (*2*), 0.004 (*3*), 0.009 (*4*).

ментарной ячейки и создают механические напряжения в кристаллической решетке [22, 26];

 взаимно компенсирующее влияние Zn и Ti на содержание кислорода и стерический фактор.

Аналогичный эффект наблюдался в $\left(Ni_{0.15}^{2+}Ti_{0.15}^{4+}\right)$ -замещенном манганите [14], в котором намагниченность практически не зависела от условий отжига.

Отметим, что магнитные параметры и температура перехода T_{ms} (Zn,Ti)-содержащих манганитов, полученных в данной работе, ниже соответствующих характеристик образцов подобного состава, но содержащих Ge вместо Ti [11]. Это связано с различием электронных конфигураций ионов Ti⁴⁺ и Ge⁴⁺ и их радиусов ($r(Ti^{4+}) > r(Ge^{4+})$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Манганиты $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}(Zn_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+})_{0.1}O_{3+\gamma}$ с индексом кислородной нестехиометрии γ от -0.008 до 0.009 обладают ромбоэдрической структурой. С повышением содержания кислорода объем элементарной ячейки уменьшается

Таблица 2. Значения точки Кюри, температуры перехода металл—полупроводник и удельной намагниченности в зависимости от индекса кислородной нестехиометрии

Индекс нестехиометрии ү	<i>T_c</i> , K	<i>T_{ms}</i> , К, при <i>B</i> = 0	<i>T_{ms}</i> , К, при <i>B</i> = 0.92 Тл	σ, А м²/кг, при 80 К
-0.008	219	135	138	55.7
0.000	226	136	137	55.8
0.004	228	122	130	57.0
0.009	229	116	121	57.0

вследствие перехода части ионов Mn^{3+} в состояние Mn^{4+} . Намагниченность и точка Кюри практически не изменяются. Манганит, отожженный в кислороде ($\gamma = 0.009$), имеет самый узкий интервал перехода ферромагнетик—парамагнетик. Температура превращения металл—полупроводник снижается с увеличением γ . Наибольшее значение модуля магнитосопротивления в поле 0.92 Тл составляет 60% при 120 К у манганита, имеющего индекс нестехиометрии $\gamma = -0.008$, содержащего анионные вакансии.

Рассмотрены конкурирующие факторы и взаимодействия, определяющие формирование свойств многокомпонентных манганитов, содержащих дефекты нестехиометрии. Полученные данные расширяют представления о влиянии нестехиометрии по кислороду на электромагнитные характеристики манганитов при совместном замещении марганца двухвалентными и четырехвалентными ионами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al.* // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 163.

https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9

- Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
- 3. Эстемирова С.Х., Титова С.Г., Балакирев В.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 2. С. 245. [Estemirova S.Kh., Titova S.G., Balakirev V.F. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2007. V. 71. P. 238. https://doi.org/10.3103/S1062873807020220]
- *Гусев А.И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007.
- Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Phys. Rep. 2001. V. 344. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6
- 6. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. // Успехи физ. наук. 2018. Т. 188. С. 801. [Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. // Phys.-Usp. 2018. V. 61. P. 719.]
 - https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.07.038180
- Королева Л.И., Демин Р.В., Козлов А.В. и др. // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. № 1. С. 85. [Koroleva L.I., Demin R.V., Kozlov A.V. et al. // JETP. 2007. V. 104. Р. 76.] https://doi.org/10.1134/S1063776107010098
- Камилов И.К., Алиев К.М., Ибрагимов Х.О. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. № 8. С. 957. [Kamilov I.K., Aliev К.М., Ibragimov Kh.O. et al. // JETP Lett. 2003. V. 78. P. 485.]
- Koroleva L., Batashev I., Morozov A. et al. // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. P. 06014. https://doi.org/10.1051/epjconf/201818506014

- 10. Волков Н.В. // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. С. 263. [Volkov N.V. // Phys.-Usp. 2012. V. 55. P. 250.] https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201203b.0263
- Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. P. 42746.
- V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 3919. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.063
- Chezhina N.V., Fedorova A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 909. https://doi.org/10.1134/S1070363210050075
- 14. Мусаева З.Р., Баделин А.Г., Карпасюк В.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 10. С. 1523. [Musaeva Z.R., Badelin A.G., Karpasyuk V.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2010. V. 74. Р. 1462.] https://doi.org/10.3103/S1062873810100424
- Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G. et al. // Phys. Solid State. 2006. V. 48. P. 709. https://doi.org/10.1134/S1063783406040159
- Merkulov D., Karpasyuk V., Estemirova S. et al. // Acta Phys. Pol., A. 2015. V. 127. P. 248. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.248
- 17. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. P. 2298. https://doi.org/10.1134/S1063783408120123
- Liu M.F., Du Z.Z., Xie Y.L. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 9922. https://doi.org/10.1038/srep09922
- Mitrofanov V.Y., Estemirova S.K., Kozhina G.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 199. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.097
- Estemirova S.K., Mitrofanov V.Y., Uporov S.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. P. 166593. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166593
- Kaimieva O.S., Kim A.V., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1119. https://doi.org/10.1134/S0036023620080057
- Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 371. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.070
- Пащенко А.В., Пащенко В.П., Прокопенко В.К. и др. // ЖЭТФ. 2017. Т. 71. № 1. С. 116. [Pashchenko A.V., Pashchenko V.P., Prokopenko V.K. et al. // JETP. 2017. V. 124. № 1. Р. 100.] https://doi.org/10.1134/S1063776116150127
- 24. *Кеслер Я.А.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 2. С. 165. [*Kesler Ya.A.* // Inorg. Mater. 1993. V. 29. P. 109.]
- 25. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Помякушин В.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. № 9. С. 672. [Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Pomyakushin V.Yu. et al. // JETP Lett. 2005. V. 82. Р. 594.] https://doi.org/10.1134/1.2161288
- 26. Мусаева З.Р., Выборнов Н.А., Карпасюк В.К. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 7. С. 66. [Musaeva Z.R., Vybornov N.A., Karpasyuk V.K. et al. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 1. P. 423.] https://doi.org/10.1134/S1027451007040118

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

___ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ __ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.657

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ Nd₂O₃, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

© 2022 г. О. Э. Абдурахмонов^{а,} *, М. Э. Алисултанов^а, Д. А. Вертаева^а, А. Г. Мурадова^а

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

*e-mail: odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru Поступила в редакцию 14.02.2022 г. После доработки 15.03.2022 г. Принята к публикации 16.03.2022 г.

Химическим методом осаждения синтезированы наностержни Nd(OH)₃. Термическим отжигом Nd(OH)₃ получен Nd₂O₃. Для определения термических эффектов, при которых проходят фазовые переходы, проведены термический и рентгенофазовый анализы. По определенным термическим эффектам проведен отжиг образца при температурах 330, 635, 794°C. С помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии определены размеры полученных наностержней соединений неодима. Методом инфракрасной спектроскопии изучен процесс дегидратации OH-групп при температурном отжиге. Во время отжига аморфного порошка при температуре 330°C получены наностержни Nd(OH)₃ со средней длиной 29 нм и диаметром 4 нм. Выявлено, что при температуре 794°C образовывались наностержни Nd₂O₃ с гексагональной кристаллической структурой. Средний размер наностержней в длине увеличился до 118 нм, в диаметре – до 28 нм.

Ключевые слова: наностержни, гидроксид неодима, оксид неодима **DOI:** 10.31857/S0044457X22070029

введение

На сегодняшний день наблюдается тенденция развития рынка электродвигателей и электроники в общем. Для миниатюризации электродвигателей и электроники требуется использование постоянных магнитов с высокими магнитными характеристиками и маленьким размером, этим обусловлен рост рынка постоянных магнитов [1]. Во многих электронных устройствах используются компоненты хранения информации, динамики и т.д., они требуют использования постоянных магнитов с высокими магнитными характеристиками [2, 3]. Важными характеристиками являются коэрцитивная сила и намагниченность, на них влияют такие факторы, как размер, форма и ориентация частиц [4].

На сегодняшний день постоянные магниты на основе сплава Nd–Fe–B имеют наибольшие значения коэрцитивной силы и магнитной энергии, что позволяет эффективно использовать их в устройствах, подверженных воздействию высоких внешних размагничивающих магнитных полей [5].

Физические методы – основные способы получения постоянных магнитов Nd–Fe–B, в их основе лежит процесс получения сплава Nd–Fe–B с последующим измельчением до порошков. Далее проводят ориентацию полученных порошков в магнитном поле и спекание [6–9]. Однако физические методы имеют множество недостатков таких, как высокая энергозатратность, сложность контроля размера получаемых частиц, использование в качестве исходного сырья дорогостоящих металлов высокой чистоты, длительное время производства [10]. Все вышеперечисленные факторы влияют на магнитные характеристики и себестоимость получаемой продукции [11]. Следовательно, необходима разработка альтернативного метода получения наноструктурированного сплава Nd—Fe—B.

Химические методы получения наноструктурированного сплава Nd–Fe–В являются многообещающей альтернативой физическим методам из-за их простоты и масштабируемости [12–14]. Они позволяют контролировать размер получаемых наночастиц. Кроме того, химические методы имеют такие преимущества, как контролируемый гранулометрический состав, низкие энергозатраты, что влияет на магнитные характеристики и стоимость готовой продукции [15–17].

Ранее мы сообщали о химическом синтезе наноструктурированного сплава Nd—Fe—B [18]. Для получения которого важна однородность и большая удельной площадь поверхности исходных наночастиц оксида неодима, оксида железа и оксобората железа, используемых в качестве основных компонентов для получения наноструктурированного сплава Nd—Fe—B. Эти факторы очень важны для высокой реакционной способности и низкой температуры образования наноструктурированного сплава Nd—Fe—B.

На сегодняшний день представлено небольшое количество работ по получению наночастиц оксида неодима. Для синтеза наночастиц гидроксида и оксида неодима применяют различные методы: гидротермальный [19-21], золь-гель [22, 23], темплатный [24–26], микроэмульсионный [27], осаждения [28-30], электрохимический [31], плазменный [32] и др. Химический метод осаждения — это один из простых, дешевых, он требует небольшого количества специального оборудования и условий [33]. Имеются сообщения о синтезе наночастиц Nd_2O_3 этим методом. Например, в работе [28] получили наночастицы Nd₂O₃ термическим разложением осадка, полученного взаимодействием нитрата неодима с осадителем NH₄HCO₃. В данной работе не обсуждался процесс разложения полученных наночастиц до Nd₂O₃ и их фазовый состав.

Цель работы — исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd_2O_3 . Задачи исследования: синтезировать наностержни (**HC**) Nd_2O_3 , определить фазовые переходы $Nd(OH)_3$ в NdOOH и Nd_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

HC Nd(OH)₃ получены методом осаждения. В качестве осадителя использовали гидроксид натрия. Синтез HC состоит из двух последовательных стадий. На первой стадии получили промежуточный продукт — наночастицы гидроксида неодима:

 $Nd(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Nd(OH)_3 + 3NaNO_3, (1)$

на второй проводили отжиг полученного Nd(OH)₃:

$$2Nd(OH)_3 \rightarrow Nd_2O_3 + 3H_2O.$$
 (2)

Используемые реактивы: гексагидрат нитрата неодима $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, гидроксид натрия NaOH с классификацией (х. ч.) и бидистиллированная вода. Готовили 0.02 М водный раствор Nd(NO₃)₃ и водный раствор NaOH с концентрацией 0.12 М. Термостатирование полученных растворов Nd(NO₃)₃ и NaOH проводили до температуры 90°C. Затем с помощью перистальтического насоса в раствор Nd(NO₃)₃ по каплям добавляли водный раствор NaOH. Синтез проводили при интенсивном перемешивании (1200 об./мин) с помощью магнитной мешалки и при поддержании постоянной температуры в растворе 90°С. После смешения исходных растворов полученный раствор выдерживали в течение 15 мин при заданной температуре. Полученный осадок Nd(OH)₃ отделяли центрифугированием (3000 об./мин, 5 мин) и промывали 3 раза бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100°С в течение 90 мин.

Для определения размера и формы НС использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-100СХ (Jeol, Япония). Исследование НС методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполняли с помощью JEOL JEM-6510LV. Фазовый состав образцов определяли по дифракционной картине рентгеновского излучения на поликристаллических порошках. Дифрактограммы снимали на приборе D2 Phaser (Bruker-AXS, Германия), излучение CuK_a , фильтр — Ni, с графитовым монохроматором ($\lambda = 1.54178$ Å). Режим трубки (Cu) 10 мА, 30 кВ. Диапазон значений угла 20 от 10° до 90°, шаг 0.02° , шель 0.6 мм, выдержка в точке -1 с, дискриминатор по энергиям – 0.17–0.23 кэВ. Расшифровку спектра и расчет фазового состава осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения. Термический анализатор (STA 449 F5 Jupiter, Netzsch, Германия) использовали для записи профилей термогравиметрической/сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК). Для измерений брали свежеприготовленный гидроксид неодима с начальной массой 8.61 мг. Анализ проводили в инертной атмосфере азота, образцы прогревали до 900°С со скоростью увеличения температуры 10 град./мин. ИК-спектры образцов получали с помощью спектрофотометра ИК-Фурье Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области измерения 400-4000 см⁻¹. Отжиг образцов проводили в муфельной печи Nabertherm (Nabertherm, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения изменений в кристаллической структуре с повышением температуры полученные порошки гидроксида неодима исследовали методом ДСК/ТГ (рис. 1). На кривой ДСК анализа можно наблюдать несколько экзотермических эффектов при температурах 330, 559, 635 и 794°С. На производной от кривой ТГ зафиксировано два пика при температуре 330 и 635°С, которые совпадали с двумя термическими эффектами ДСК анализа. По данным ТГ анализа, первая стадия потери веса происходила постепенно, между 29-330°С. Потеря массы составила 8.92%. При последующем изменении температуры в диапазоне 330-635°С наблюдалась потеря массы 12.08%, что связано с частичной дегидратацией гидроксильных групп в Nd(OH)₃. В диапазоне температур



Рис. 1. Кривые ДСК/ТГ анализа для синтезированных Nd(OH)₃.

635–900°С потеря массы составила 3.43%, это связано с полной дегидратацией. Для подробного изучения изменений, происходящих в образце при выше указанных термических эффектах ДСК/ТГ, проведен отжиг образцов при температурах 330, 635 и 794°С и РФА. На рис. 2 представлена дифракторамма образца после сушки и образцов, отожженных при температурах 330, 635 и 794°С.

По представленным на рис. 2 дифрактограммам определен фазовый состав полученных образцов в зависимости от температуры отжига. На дифрактограмме исходного образца расположение пиков соответствуют гексагональной структуре Nd(OH)₃ с пр. гр. *P*63/*m* и параметрами решетки a = b = 6.442, c = 3.756 Å по базе JSPDS № 06-0601 (рис. 2д) [34]. По ширине и высоте дифракционных пиков с помощью формулы Шеррера определен размер кристаллитов, он составлял 10 нм. Степень кристалличности образца определяли по данным РФА расчетным способом по формуле:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

где χ_c — кристалличность образца, A_c — площадь кристаллических пиков, A_a — площадь аморфных пиков.

После отжига образца при температуре 330°С можно заметить, что пики стали менее интенсивными по сравнению с исходным. Это можно объ-

яснить тем, что более крупные частицы Nd(OH)₃ могли начать рассыпаться при дегидратации, что еще сильнее ухудшило дифракцию. Это подтверждает степень кристалличности данного образца, она составила 28.61%. После отжига образцов неодима при температуре 635°С пики, относящейся к Nd(OH)₃, не наблюдались. Но отмечены новые пики, относящиеся к NdOOH и Nd₂O₃. Образование NdOOH связано со вторым этапом дегидратации: $2Nd(OH)_3 \rightarrow 2NdOOH + 2H_2O$ [35]. После отжига образца при 794°С на дифрактограмме пики, относящейся к NdOOH, не наблюдались. Все полученные пики совпадают с Nd₂O₃. Все полученные пики по данным JSPDS № 43-1023 [36] относятся к гексагональной структуре Nd₂O₃ с пр. гр. Р6/тт с параметрами решетки a = b = 6.165, c = 3.217 Å. На основании расшифровки полученных дифрактограмм сделан вывод, что Nd(OH)₃ при температуре 635°C образуется смесь NdOOH и Nd₂O₃, а при повышении температуры до 794°С – Nd₂O₃.

Морфологию синтезированных частиц гидроксида неодима исследовали с помощью ПЭМ и СЭМ. Можно заметить, что полученные порошки после сушки состоят из агрегатов аморфных частиц Nd(OH)₃ (рис. 3).

После отжига образца при 330°С (рис. 4а) частицы имели форму HC, длиной 29 нм и диаметром 4 нм. Данные образцы имели характерный для соединения Nd(OH)₃ светло-сиреневый цвет.



Рис. 2. Дифрактограммы: *а* – частиц Nd(OH)₃, высушенных при 100°С, прокаленных при температуре: δ – 330, *в* – 635, *е* – 794°С; *е* – стандартная дифрактограмма Nd(OH)₃ JSPDS № 06-0601, ∂ – стандартная дифрактограмма Nd₂O₃ JSPDS № 43-1023.

У образцов после отжига при 635° С (рис. 4в) увеличились размеры, длина до 53 нм, а диаметр – до 9 нм. При отжиге образца при 794°С (рис. 4д) средний размер частиц также увеличился: длина до 118 нм, а диаметр до 28 нм. Визуально выявлено, что при увеличении температуры отжига проходило "осветление" образца. Отожженный образец имел голубовато-серый цвет, характерный для Nd₂O₃.

Для дальнейшего изучения структуры проанализировали ИК-спектры образцов (рис. 5). В спектре исходного образца обнаружено несколько пиков, в том числе узкий пик при 3608 см⁻¹ и более широкий пик 3450 см⁻¹, который можно отнести к валентному колебанию ОН-группы в Nd(OH)₃ [37, 38]. Пики при 684 и 847 см⁻¹ относятся к колебаниям связи OH-группы в Nd(OH)₃ [39]. Два пика при 1388 и 1495 см⁻¹ относятся к связям соединений OH-группы в Nd(OH)₃ соответственно [35].

Для образцов, отожженных при температурах 330 и 450°С (рис. 56, 5в), интенсивность колебания связей ОН-группы уменьшилась. При температуре 450°С (рис. 5в) в спектре образца наблюдалось появление интенсивных пиков 857 и 1474 см⁻¹, которые относятся к колебаниям связи ОН-группы в NdOOH [33]. После отжига при температуре 635°С (рис. 5г) интенсивность пиков 857 и 1474 см⁻¹ увеличивается. В образцах после отжига при 794°С (рис. 5е) пики, относящиеся к колебаниям связи ОН-группы, не наблюдались, но появились пики области поглощения 412 и 450 см⁻¹, они относятся к колебаниям связи Nd–O [40] изза образования нового соединения Nd₂O₃.



Рис. 3. Изображения высушенных после синтеза исходных аморфных частиц неодима Nd(OH)₃: а – СЭМ, б – ПЭМ.



Рис. 4. Изображение с электронного микроскопа и распределение частиц по размерам: а – ПЭМ изображение Nd(OH)₃, б – распределение наностержней Nd(OH)₃ по размерам для образца, прокаленного при 330°С; в – ПЭМ изображение NdOOH, Γ – распределение наностержней NdOOH по размерам для образца, прокаленного при 635°С; в – ПЭМ изображение Nd₂O₃, е – распределение наностержней Nd₂O₃ по размерам для образца, прокаленного при 794°С.



Рис. 5. ИК-спектры синтезированных частиц $Nd(OH)_3$ после осаждения (*a*), прокаленных при 330 (*б*), 450 (*в*), 635 (*г*), 794°С (*d*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения с последующим отжигом получены HC Nd₂O₃ с гексагональной кристаллической структурой. Средний размер составлял 118 нм в длину и 28 нм в диаметре. Выявлено, что при повышении температуры отжига от 330 до 794°С наблюдается структурно-фазовый переход. Показано, что при 330°С происходит частичная дегидратация Nd(OH)₃ с образованием смеси аморфной и кристаллической структур. Средний размер полученных НС Nd(OH)₃ составлял 29 нм в длину и 4 нм в диаметре. При увеличении температуры до 635°С по данным РФА наблюдалось образование НС смеси NdOOH и Nd₂O₃. Средний размер HC составлял 53 нм в длину и 9 нм в диаметре. При температуре 794°С наблюдается полное образование Nd₂O₂. Полученные HC Nd₂O₃ применяли в качестве основного компонента для химического синтеза наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ биотехнологии РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

О.Э. Абдурахмонов — идея и планирование экспериментов, термическая обработка экспериментальных образцов, анализ экспериментальных данных, написание статьи. М.Э. Алисултанов — получение наночастиц гидроксида неодима, написание статьи. Д.А. Вертаева — получение наночастиц гидроксида неодима. А.Г. Мурадова — организация инструментальных исследований, анализ экспериментальных данных, написание статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Coey J.M.D. // Eng. 2020. V. 6. № 2. P. 119. https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034
- An X., Jin K., Abbas N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 442. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.071
- 3. *Harimoto D., Matsuura Y., Hosokawa S.* // J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy. 2006. V. 53. № 3. P. 282. https://doi.org/10.2497/jjspm.53.282
- 4. Skomski R., Coey J.M.D. // Permanent Magnetism. 1999. https://doi.org/10.1201/9780203743829
- 5. *München D.D., Veit H.M.* // Waste Manag. 2017. V. 61. P. 372.
 - https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.032
- Levingston J.M., Pozo-López G., Condo A.M. et al. // Mater. 2018. V. 2. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.07.016
- Hussain M., Liao X., Akram R. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 845. P. 156292. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156292
- 8. *Zha W., Liu J., Song T. et al.* // J. Rare Earths. 2011. V. 29. № 1. P. 94. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60408-5
- 9. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Plastinin A.Yu. et al. // Russ. Metall. 2018. V. 2018. № 4. P. 354. https://doi.org/10.1134/S0036029518040134
- Rahimi H., Ghasemi A., Mozaffarinia R. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 444. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.011
- Wakayama H., Yonekura H. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 227. P. 265. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.073
- Tan X., Parmar H., Zhong Y. et al. // IEEE Magn. Lett. 2017. V. 8. P. 5508805. https://doi.org/10.1109/LMAG.2017.2746039
- Tan X., Parmar H., Zhong Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 278. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.017
- 14. *Rahimi H., Ghasemi A., Mozaffarinia R. et al.* // J Supercond. Nov. Magn. 2016. V. 29. № 8. P. 2041. https://doi.org/10.1007/s10948-016-3508-0
- 15. Deheri P.K., Swaminathan V., Bhame S.D. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 24. P. 6509. https://doi.org/10.1021/cm103148n

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

- *Zhang Q., Jiang Z., Yan B.* // Inorg. Chem. Front. 2014.
 V. 1. № 5. P. 384. https://doi.org/10.1039/C4QI00049H
- Yonekura H., Wakayama H. // Mater. Sci. Eng. B. 2019.
 V. 244. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.04.021
- Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2020. V. 1688. № 1. P. 012001. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1688/1/012001
- Arunpandian M., Selvakumar K., Raja A. et al. // Colloids Surf. A. 2019. V. 567. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.058
- 20. *Phuruangrat A., Thongtem S., Thongtem T. //* Ceram. Int. 2012. V. 5. № 38. P. 4075. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.065
- Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1292. https://doi.org/10.1134/s0036023620090193
- Sreethawong T., Chavadej S., Ngamsinlapasathian S. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 2008. V. 10. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.08.010
- 23. *Yang W., Qi Y., Ma Y. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 84. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.042
- Huang B., Huang C., Chen J. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 712. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.009
- 25. *Mohamed R.M., Ismail A.A., Kadi M.W. et al.* // Catal. Today. 2021. V. 380. P. 259. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.002
- 26. Sharapaev A.I., Kuznetsova S.A., Norenko A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 740. https://doi.org/10.1134/S003602362105017X
- Zhu W., Ma J., Xu L. et al. // Mater. Chem. Phys. 2010.
 V. 122. № 2–3. P. 362. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.004

- 28. *Malekfar R., Arabgari S., Motamedi K. et al.* // Am. Instit. Physics Conf. Proceed. 2007. V. 929. № 1. P. 162. https://doi.org/10.1063/1.2776708
- 29. *Intaphong P., Phuruangrat A., Yeebu H. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 14. P. 2123. https://doi.org/10.1134/S0036023621140047
- Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 426. https://doi.org/10.1134/S0036023620030134
- Rahman M.M., Wahid A., Alam M.M. et al. // Mater. Today. 2018. V. 16. P. 307. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.07.009
- 32. *Dhamale G.D., Mathe V.L., Bhoraskar S.V. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 8. P. 085603. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/8/085603
- 33. Guire M.R.D., Bauermann L.P., Parikh H. et al. // Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. 2013. P. 319. https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8 14
- 34. *Shi W., Yu J., Wang H. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2006. V. 6. № 8. P. 2515. https://doi.org/10.1166/inn.2006.540
- 35. *Nagao M., Hamano H., Hirata K. et al.* // J. Langmuir. 2003. V. 19. № 22. P. 9201. https://doi.org/10.1021/la020954y
- 36. García A., Llusar M., Sorlí S. et al. // Br. Ceram. Trans. 2013. V. 101. № 6. P. 242. https://doi.org/10.1179/096797802225008078
- Kępiński L., Zawadzki M., Miśta W. // Solid State Sci. 2004. V. 6. № 12. P. 1327. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.003
- Zinatloo-Ajabshir S., Mortazavi-Derazkola S., Salavati-Niasari M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 234. P. 430. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.115
- 39. Abu-Zied B.M., Khan A. // J. Mater. Res. 2020. V. 9. № 5. P. 10478. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.006
- 40. *El-Deen L.M.S., Salhi M.S.A., Elkholy M.M.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 1–2. № 465. P. 333. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.104