

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, Номер 4, 2022

Синтез и свойства неорганических соединений

- Получение и люминесцентные свойства композита. Смешанные оксиды европия и тантала/ $ZrO_2 + TiO_2/Ti$
Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, Т. П. Яровая, П. М. Недозоров 441
- Гидрирование смесей магния с титаном
В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов 450
- Получение люминофора $CaTiO_3:Pr^{3+}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза
О. Б. Томилин, Е. Е. Мурюмин, М. В. Фадин, С. Ю. Щипакин 457
- Влияние аминокислот на состав и дисперсность карбоната кальция, осажденного в желчи
С. С. Леончук, О. А. Голованова 466

Физические методы исследования

- Теплоемкость и термодинамические функции станната гадолиния в области 0–350 К
К. И. Печковская, Г. Е. Никифорова, А. В. Тюрин, О. Н. Кондратьева, А. В. Гуськов, М. А. Рюмин 476
- Нейтроннографическое исследование фазовых превращений на нижней границе области гомогенности кубического карбида титана TiC_x
И. Хидиров, А. С. Парпиев, В. В. Гетманский, Ш. А. Махмудов 483

Физико-химический анализ неорганических систем

- Перечисление диаграмм плавкости четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями
В. А. Шестаков, Е. В. Грачев 492
- Исследование системы $As_2Te_3-Cr_2Te_3$
И. И. Алиев, С. Ш. Исмаилова, К. Н. Бабанлы, С. Т. Мехтиева 497
- Изучение диаграммы растворимости в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода
Ф. Э. Умиров, Г. Р. Номозова, Ж. М. Шодикулов 502

Физикохимия растворов

- Радиояркие контрасты водных растворов нитратов щелочных металлов в миллиметровой области спектра
А. К. Лященко, А. Ю. Ефимов, В. С. Дуняшев 508
- Экстракционные свойства моно- и бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетонов по отношению к актинидам и лантанидам
А. М. Сафиулина, Н. Е. Борисова, А. В. Лизунов, Е. И. Горюнов, И. Б. Горюнова, Г. В. Бодрин, В. К. Брель 513

Неорганические материалы и наноматериалы

- Жидкофазное выращивание тонких пленок нанокристаллического ZnO и их газочувствительные свойства
И. А. Нагорнов, А. С. Мокрушин, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 523

Особенности синтеза и люминесценции литий-алюминиевой шпинели LiAl_5O_8 , активированной ионами марганца <i>Н. М. Хайдуков, М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов</i>	531
Термическое разложение двойного салицилатного комплекса $\text{Co}-\text{Cu}$ в атмосфере аргона с получением металл-углеродных композиций <i>Д. П. Домонов, С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина</i>	540

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.65+541.45+621.793+541.16

**ПОЛУЧЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА.
СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ ЕВРОПИЯ И ТАНТАЛА/ $ZrO_2 + TiO_2/Ti$** © 2022 г. Н. И. Стеблевская^а, *, М. В. Белобелецкая^а, Т. П. Яровая^а, П. М. Недозоров^а^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия*e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 14.07.2021 г.

Принята к публикации 14.08.2021 г.

Комбинированием методов плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического синтеза на титане сформированы люминесцирующие композиционные покрытия на основе смешанных оксидов европия и тантала. Приведены данные по строению и составу поверхности покрытий. Увеличение числа операций нанесения модифицирующей органической пасты до трех позволяет получить на поверхности базового оксидного покрытия слой новой фазы. Уже при температуре отжига 600°C и времени пиролиза 1 ч покрытия проявляют люминесценцию красного цвета с максимумом при ~618 нм. По данным рентгенофазового анализа, люминесцентные свойства покрытий обусловлены присутствием в их составе как оксидов, так и политанталатов европия. По спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К оценены люминесцентные характеристики полученных сложнооксидных покрытий. Повышение температуры отжига прекурсоров до 900°C приводит к увеличению интенсивности люминесценции покрытий.

Ключевые слова: оксиды и политанталаты европия, покрытия, люминесценция, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, пиролиз экстрактов

DOI: 10.31857/S0044457X22040183

ВВЕДЕНИЕ

Сложнооксидные соединения редкоземельных элементов применяются с целью улучшения магнитных, оптических и электрических свойств материалов для использования в авиационной, полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике, медицине, сенсорике, энергетике, цифровой микроэлектронике [1–13]. Разработано большое количество методов получения покрытий разнообразного функционального назначения. Выбор метода синтеза зачастую является определяющим в получении конкретного функционального материала. Так, плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) применяется для получения защитных, коррозионно-стойких, каталитических и других покрытий [14, 15]. Анодное или переменного-тока анодно-катодное электрохимическое окисление поверхности металлов и сплавов действием искровых и дуговых электрических разрядов в прианодной области позволяет получать пористые оксидные слои толщиной от нескольких до десятков мкм с включением соединений на основе компонентов электролита [14, 15]. Метод ПЭО позволяет формировать на поверхности металлов многокомпо-

нентные оксидные слои, повышающие адгезию к металлам последующих модифицирующих слоев.

Другой метод – экстракционно-пиролитический (ЭП) – успешно применяется для получения покрытий в магнитных и сегнетоэлектрических, сенсорных и электрохромных устройствах [16], высокотемпературных защитных покрытий на карбидокремниевом волокне и каталитически активных покрытий на различных подложках [17–19]. По сравнению с другими методами ЭП-метод позволяет снизить длительность и температуру синтеза и тем самым оптимизировать получение функциональных композитов. Именно при нанесении слоев заданного химического состава на поверхности подложек различной природы наиболее полно проявляются преимущества данного метода [16–19].

В последнее время показано, что совместное применение ПЭО- и ЭП-методов открывает новые возможности для успешного формирования многослойных композитов металл/ПЭО-покрытие/ЭП-слой или металл/ЭП-слой/ПЭО-покрытие с внешней частью нужного химического состава и тем самым с модифицированными функциональными свойствами: магнитными, люминесцентными и биомедицинскими [20–24]. В частности, в ра-

боте [24] показана возможность получения оксидных покрытий сложного химического состава, обладающих различными физико-химическими свойствами, комбинированным (ПЭО + ЭП)-методом при изменении параметров ПЭО- и ЭП-процессов на нержавеющей стали, сплаве никеля (невентильные металлы) и титане (вентильный металл). Следует учесть, что формирование покрытий непосредственно ПЭО-методом на невентильных металлах представляет определенные трудности и требует значительных энергозатрат или предварительного нанесения дополнительного слоя [15]. При установлении в результате систематических исследований взаимосвязи между условиями получения (природа электролита, типы подложек, состав органического прекурсора, температура пиролиза и др.) и составом, строением, свойствами ПЭО- и ЭП-слоев при комбинировании методов можно направленно менять строение, элементный и фазовый состав многослойных покрытий как на вентильных (алюминий, титан, магний и их сплавы), так и на невентильных (железо, сталь, чугун, никель, свинец, цинк, медь) металлах. Между тем уже сейчас комбинированный (ПЭО + ЭП)-метод может найти применение для нетрадиционного получения практически значимых многофазных функциональных слоев на металлах. Дальнейшие исследования по получению комбинированным (ПЭО + ЭП)-методом покрытий сложного химического состава важны как для получения знаний о методе и лежащих в его основе процессах и закономерностях, так и для создания новых композитов. Проводить такие исследования лучше всего на достаточно хорошо адаптированном в методе ПЭО титане или титановых сплавах при получении защитных, каталитических и биомедицинских покрытий [14, 15]. В частности, пластины из титана ультрадисперсной структуры, применяемого для имплантации в стоматологической и хирургической практике, широко используются для получения биомедицинских ПЭО-покрытий [15, 20, 21] с целью улучшения биосовместимости. Покрытия на титане с оксидами циркония, в частности $ZrO_2 + TiO_2$, плотные, плохо смачиваются водой и, как следствие, могут обладать повышенными защитными, механическими, термостабильными, светоотражающими свойствами, перспективны как носители фотокаталитически активных соединений [15, 20, 22].

Цель настоящей работы – формирование на титановой подложке люминесцирующих покрытий из сложных оксидов европия и тантала комбинированным методом плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического синтеза, исследование их строения и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения покрытий использовали плоские образцы технического титана ВТ1-0 (99.2–99.7% Ti) размерами $3.5 \times 0.5 \times 0.1$ см. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $HNO_3 : HF = 3 : 1$ (по объему) при $70^\circ C$, промывание дистиллированной водой и сушку при $70^\circ C$ на воздухе.

Анодные оксидные покрытия на титановой основе формировали в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока $0.05 A/cm^2$. Для формирования ПЭО-покрытий применяли водный электролит, содержащий 17.4 г/л $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Плазменно-электрохимическую обработку образцов выполняли в ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Время процесса – 10 мин. Противоеlectрод – корпус ванны. Источник тока – управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Раствор электролита перемешивали при помощи магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО-процесса не превышала $30^\circ C$. Выбор композиций состава $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ для последующего нанесения ЭП-слоев обусловлен сдвинутым в гидрофобную область гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности, что предполагает хорошую смачиваемость при нанесении органической пасты. Электролиты с сульфатом циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ простые, однокомпонентные, они удобны в работе и приемлемы экологически.

Экстракционно-пиролитический метод нанесения покрытий из сложных оксидов европия и тантала на сформированных методом ПЭО подложках осуществляли по следующей схеме: экстракция европия или тантала из водного раствора с получением насыщенных по европию и танталу органических фаз, смешивание насыщенных органических фаз, отгонка растворителя для получения пасты, нанесение пасты на подложку с последующей сушкой, термическое разложение полученного прекурсора с получением покрытия.

Для получения насыщенных экстрактов европия(III) в качестве водной фазы использовали хлоридные растворы, содержащие 6.6×10^{-3} моль/л европия(III), приготовленные растворением точной навески $EuCl_3 \cdot H_2O$ марки “х. ч.” в дистиллированной воде. Экстракцию проводили смешанным раствором хлорида триалкилбензилламмония (ТАБАХ) и ацетилацетона (АА) в бензоле, взятыми в соотношении ТАБАХ : АА = 1 : 10 или бензольным раствором АА из водного хлоридного раствора европия в присутствии 1,10-фенантролина (ФЕН) в соотношении $Eu : ФЕН : АА = 1 : 2 : 10$. Во всех случаях для получения необходимого значения рН (7.0–7.5) водной фазы ис-

пользовали водный раствор аммиака. Водные растворы контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Концентрацию европия в водных растворах до и после экстракции контролировали атомно-абсорбционным и рентгенорадиометрическим методами. Концентрация европия(III) в насыщенной органической фазе составляла 6.0×10^{-3} моль/л.

Для получения насыщенных экстрактов тантала использовали 0.0027 М водный раствор тантала, приготовленный сплавлением танталовой кислоты и $K_2S_2O_7$ с последующим выщелачиванием оксалатом аммония. В качестве экстрагента использовали бензольный раствор 0.04 моль/л триалкилбензиламмонийсульфата, полученного обработкой ТАБАХ 0.1 М серной кислотой. Концентрацию тантала в водных растворах до и после экстракции контролировали рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре с полным внешним отражением TXRF-8030C (FEI Company, Германия). Концентрация тантала в насыщенной органической фазе составляла 0.011 моль/л.

Для получения покрытий из политанталатов европия насыщенные экстракты металлов предварительно смешивали в пропорции $Eu : Ta = 1 : 7$, отгоняли растворитель при 50–60°C, а затем наносили маслообразный прекурсор на подготовленную методом плазменно-электролитического оксидирования титановую подложку, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50–70°C и прокаливании образцов при температуре 600°C в течение 1 ч.

Фазовый состав исходных и модифицированных покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Германия, Bruker) с вращением образца в $CuK\alpha$ -излучении. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2. Толщину слоев определяли вихретоковым толщиномером BT-201 (Россия). Толщину и шероховатость покрытий измеряли дополнительно также с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT 3100 (разрешение 0.01 мкм, увеличение от $\times 120$ до $\times 14400$) (Япония). Элементный состав аналогичных образцов покрытий определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 (Япония) (глубина анализа до ~ 5 мкм) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Усредненный элементный состав соответствовал среднему значению результатов сканирования пяти участков поверхности размерами 300×300 мкм каждый. Снимки поверхности образцов покрытий получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301: спек-

тральный диапазон измерений (нм) ~ 220.0 –750.0 (до 900 нм опционально), спектральная ширина щели (нм) 1.5, 3, 5, 10, 15 и 20, погрешность установки длины волны ± 1.5 нм, источник излучения – ксеноновая лампа 150 Вт; управление в операционной системе Windows.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [25] экстракционно-пиролитическим методом из насыщенных экстрактов, используемых и в настоящей работе, были получены при соответствующих отношениях в исходных смешиваемых экстрактах европия и тантала индивидуальные политанталаты европия разного состава: $EuTa_3O_9$, $EuTa_5O_{14}$ и $EuTa_7O_{19}$. Сложнооксидные люминофоры показывают люминесценцию в красной области с максимумом излучения в полосе перехода 5D_0 – 7F_2 иона Eu^{3+} ~ 620 нм. При этом интенсивность данной полосы в спектре люминесценции $EuTa_7O_{19}$, полученного при соотношении в органическом прекурсор $Eu : Ta = 1 : 7$, значительно больше, чем у других политанталатов.

Поверхности покрытий на титане, полученных в базовом электролите – водном растворе $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, и после однократного или трехкратного нанесения экстракта с последующими отжигами, как видно из ЭСМ-фотографий (рис. 1), отличаются друг от друга. Модифицирование подложки с базовым покрытием (рис. 1а, 1б) приводит сначала к образованию на поверхности отдельных участков (однократное нанесение, рис. 1в, 1г), а затем к заполнению новой фазой более обширных площадей поверхности (трехкратное нанесение, рис. 1д, 1е). Следует отметить, что повторение операций нанесения приводит как к образованию новых, так и к росту площади ранее образовавшихся участков. Повидимому, на поверхности ПЭО-покрытия исследуемого состава имеются участки, как хорошо смачиваемые экстрактом, так и плохо с ним взаимодействующие, что приводит к образованию слоя, состоящего из отдельных образований.

Увеличение числа нанесений модифицирующего экстракта позволяет, как показано и ранее [20, 21, 24], сформировать на поверхности базового оксидного покрытия сплошной слой новой фазы. Усредненный по поверхности (средние величины для пяти произвольно выбранных на поверхности площадок 300×300 мкм и на глубину покрытий до 2–5 мкм) элементный состав внешнего слоя базового и модифицированных покрытий, определенный методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, приведен в табл. 1.

После обработки титановой подложки методом плазменно-электролитического оксидирования в составе базового покрытия, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2), присутствуют

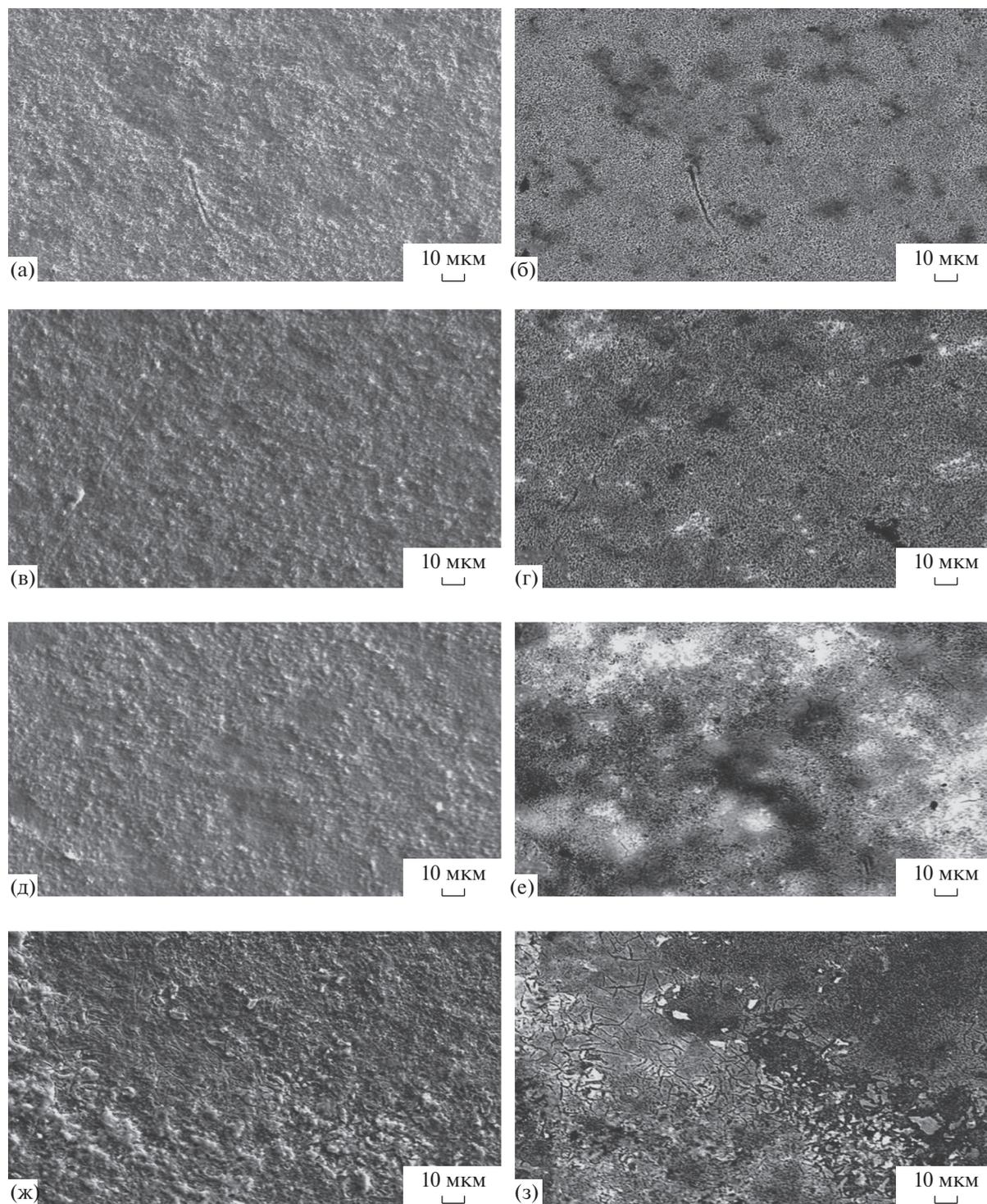


Рис. 1. ЭСМ-фотографии поверхности базового покрытия (а, б) после однократного (в, г) и трехкратного (д, е, ж, з) нанесения экстракта и отжига при 600 (а, б, в, г) и 900°C (ж, з) в течение 1 ч. Амплитудное (а, в, д, ж) и фазовое (б, г, е, з) представления.

фазы ZrO_2 и TiO_2 . Толщина формируемого покрытия составляет ~12–13 мкм, а шероховатость – 0.25 мкм. Оксид циркония ZrO_2 присутствует в тетрагональной модификации, а оксид титана

TiO_2 – в модификациях рутила и анатаза. Следует отметить, что в условиях проведения ПЭО-процесса, используемых в данной работе, на поверхности базовой титановой подложки образуется

тетрагональная модификация ZrO_2 . В то же время известно [24], что увеличение плотности тока или длительности процесса приводит к образованию покрытия из моноклинной модификации ZrO_2 или же этих двух модификаций, а в некоторых случаях и кубической модификации ZrO_2 .

После однократного нанесения пасты экстракта и отжига в течение 1 ч при $600^\circ C$ в покрытии присутствуют те же фазы, а также фаза оксида европия Eu_3O_4 ($EuO \cdot Eu_2O_3$) и сульфида титана Ti_3S_4 . По-видимому, происходит частичное восстановление европия(III) при отжиге органической составляющей пасты-экстракта, как это имело место в работе [26] при экстракционно-пиролитическом синтезе фосфатов европия(II, III). Образование фазы сульфида титана происходит, скорее всего, также во время отжига при $600^\circ C$ в присутствии органической пасты-прекурсора в результате взаимодействия титана с серой, появившейся в базовом ПЭО-покрытии после плазменно-электролитического оксидирования титановой подложки в электролите – водном растворе сульфата циркония (табл. 1). Наличие фазы с танталом после однократного нанесения пасты экстракта на базовое ПЭО-покрытие не установлено. Между тем, согласно данным рентгено-спектрального микрозондового анализа, комбинированные покрытия на поверхностной части глубиной до 5 мкм содержат тантал (табл. 1). Поскольку на участках модифицированной поверхности определяются элементы базового покрытия, например титан, а глубина анализа в зависимости от природы анализируемого материала составляет от 2 до 5 мкм, средняя толщина нанесенного модифицирующего слоя $< 2-5$ мкм.

После трехкратного нанесения экстракта и отжига как при $600^\circ C$, так и при $900^\circ C$ в составе комбинированного покрытия, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2), содержатся фазы оксида титана – рутил и анатаз, $ZrTiO_4$ и фазы оксидов тантала (Ta_2O) и европия (Eu_3O_4). На дифрактограмме появляются также дополнительные рефлексы, указывающие на присутствие в покрытии дополнительной фазы, а именно политанталата $EuTa_7O_{19}$.

При этом содержание тантала и европия ожидается повышается при увеличении циклов нанесения пасты экстракта и последующего отжига. Содержание же элементов базового слоя, в частности титана, уменьшается, что указывает (с учетом глубины микрозондового анализа) на рост толщины модифицирующего слоя (общая толщина покрытий ~ 15 мкм). Очевидно, что толщиной дополнительных слоев в ЭП-методе получения или модификации покрытий можно управлять, повторяя циклы нанесения пасты–отжиг.

Данные исследования люминесцентных свойств модифицированных образцов, получен-

Таблица 1. Усредненный элементный состав внешнего слоя покрытий, полученных при температурах отжига 600 и $900^\circ C$ (*) в течение 1 ч по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа

Покрытие	Элементный состав, ат. %					
	O	S	Ti	Zr	Eu	Ta
Базовое	32.1	–	31.7	33.7	–	–
Базовое + + 1 нанесение	64.5	0.7	15.3	16.2	1.2	1.6
Базовое + + 3 нанесения	68.5	0.6	13.8	7.7	1.9	7.2
Базовое* + + 3 нанесения	68.6	0.6	13.1	7.6	2.1	7.7

ных сочетанием методов ПЭО и ЭП, подтверждают выводы о наличии в составе покрытий сложнооксидных соединений европия и тантала. Как и полученные ранее экстракционно-пиролитическим методом дисперсные порошки политанталатов [25], сформированные на поверхности $ZrO_2 + TiO_2/Ti$, покрытия показывают люминесценцию красного цвета. Люминесцентные характеристики полученных образцов покрытия на подложке $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ оценивали по спектрам возбуждения люминесценции с длиной волны $\lambda_{em} = 615$ нм и люминесценции с длиной волны $\lambda_{ex} = 395$ нм. На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) полученного композита и исходной подложки $ZrO_2 + TiO_2/Ti$. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции покрытия из политанталата европия на подложке $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ (рис. 3а, кривая 2), в отличие от исходной подложки $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ (рис. 3а, кривая 1), наблюдаются интенсивные полосы ($\lambda_{max} = 380$ и 395 нм), указывающие на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} , а также полосы, соответствующие внутриконтинуальным $f-f$ переходам иона Eu^{3+} [27, 28]. Для сравнительного анализа люминесцентных характеристик сформированных покрытий на рис. 4 приведены спектры люминесценции полученных ЭП-методом порошков политанталата $EuTa_7O_{19}$ [25] и оксида европия Eu_3O_4 . Необходимо подчеркнуть, что спектры люминесценции покрытий и кристаллических образцов регистрировали в идентичных условиях: длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 395$ нм, спектральная ширина щели 5 нм.

Базовая оксидная подложка $ZrO_2 + TiO_2/Ti$, полученная после обработки методом ПЭО, не показывает люминесценции (рис. 3б, кривая 1). В спектрах люминесценции полученных при разных температурах отжига покрытий из сложнооксидных соединений европия и тантала на под-

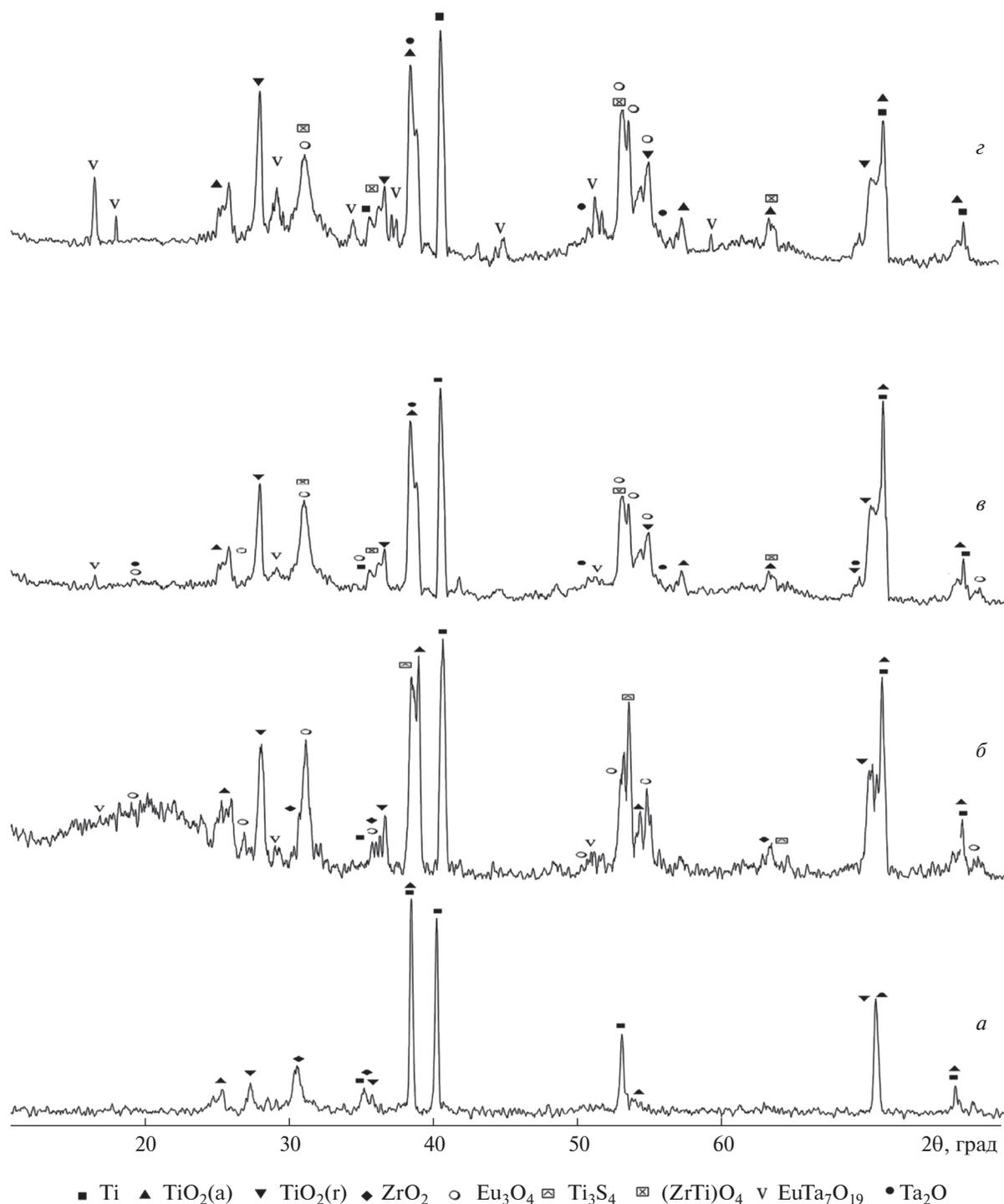


Рис. 2. Дифрактограммы базового ПЭО-покрытия (*а*) и ПЭО-покрытия, модифицированного ЭП-методом, при однократном (*б*) и трехкратном (*в, з*) нанесении экстракта и температуре отжига 600°C (*б, в*) и 900°C (*з*) в течение 1 ч.

ложке $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ (рис. 3б) присутствует характерная для иона Eu^{3+} полоса свечения с максимумом при ~618 нм, соответствующая электродипольному ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу [27, 28]. Как видно из рис. 3б и рис. 4, основная доля энергии

излучения иона Eu^{3+} приходится именно на этот ${}^5D_0-{}^7F_2$ переход, который доминирует как в спектрах люминесценции полученных сложнооксидных покрытий, так и в спектрах кристаллических образцов политанталата $EuTa_7O_{19}$ (рис. 4а [25]) и

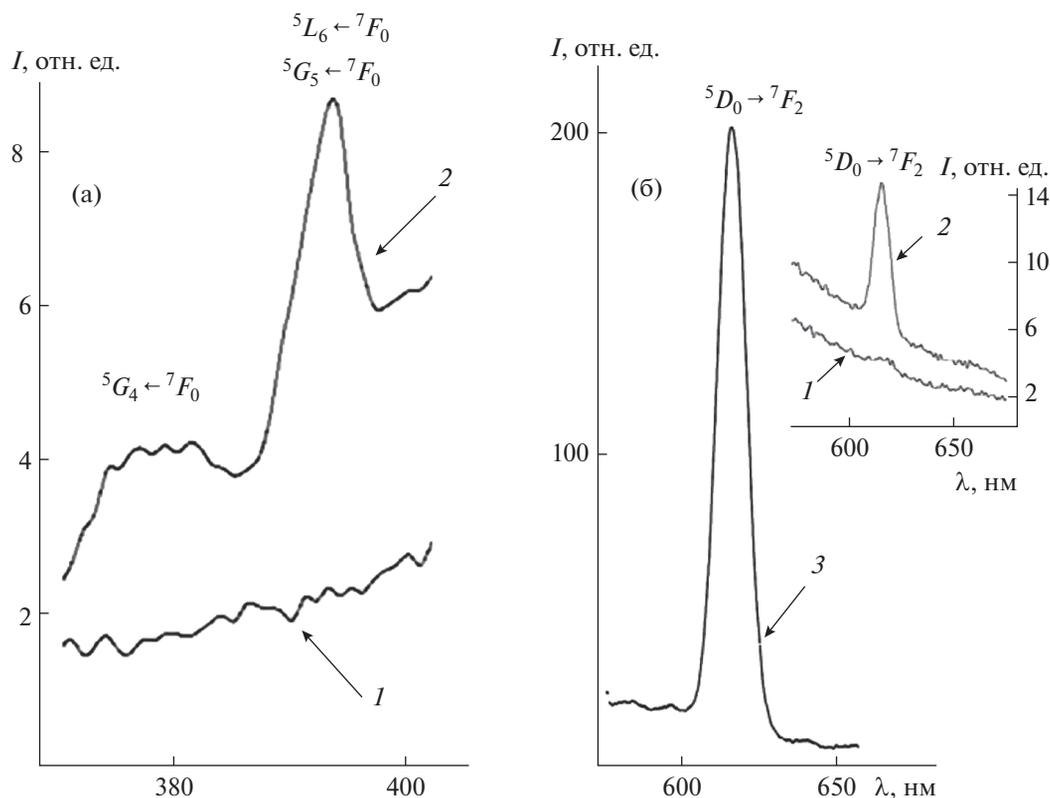


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) (а) и люминесценции ($\lambda_{ex} = 395$ нм) при 300 К (б). 1 – базовая подложка после ПЭО; 2, 3 – базовая подложка после ПЭО с модифицирующим покрытием (2 – при температуре отжига 600°C; 3 – при температуре отжига 900°C).

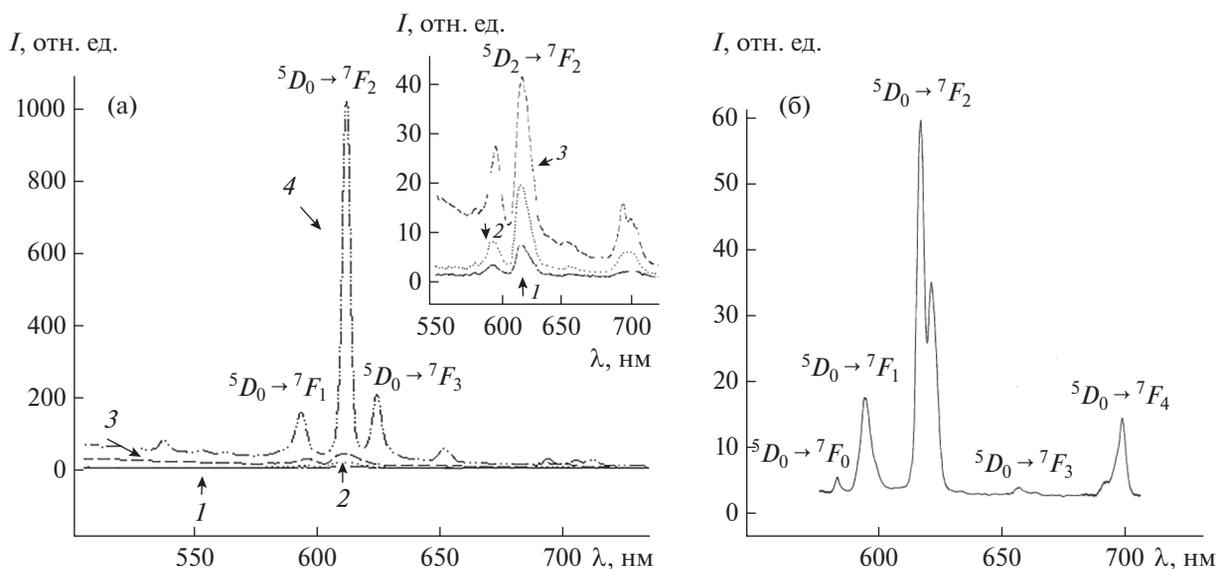


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{EuGa}_7\text{O}_{19}$ (а), полученного при температуре пиролиза: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C [25], и Eu_3O_4 (б); $\lambda_{ex} = 395$ нм, 300 К.

оксида Eu_3O_4 (рис. 4б). В соответствии с данными порошковой рентгенографии (рис. 2) в состав (ПЭО + ЭП)-покрытий, полученных при 600 и 900°C, входят указанные люминесцирующие соединения европия. Сравнивая соотношение интенсивностей полос ${}^5D_0-{}^7F_2$ и ${}^5D_0-{}^7F_1$ переходов в спектрах люминесценции кристаллических образцов $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и Eu_3O_4 (рис. 4), можно объяснить проявление только одной полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода в спектре люминесценции сложнооксидных покрытий. Как видно на рис. 4, в идентичных условиях регистрации спектров люминесценции интенсивность полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона Eu^{3+} в области ~618 нм намного больше интенсивности других полос. Причем положение указанной интенсивной полосы в сравниваемых спектрах люминесценции сложнооксидных покрытий и кристаллического политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, как и самой интенсивной линии ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода в спектре оксида Eu_3O_4 , остается неизменным. В то же время интенсивность данной полосы в спектрах люминесценции сравниваемых образцов значительно отличается, что позволяет сделать некоторые выводы о составе полученных сложнооксидных покрытий.

Ранее установлено, что интенсивность люминесценции образца политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, полученного ЭП-методом при температуре пиролиза 900°C, значительно выше (рис. 4, кривая 4), чем образцов, полученных при более низких температурах, это может быть связано с образованием при более низких температурах соединений с частицами минимального размера [17, 25]. Интенсивность полосы перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ иона Eu^{3+} при ~618 нм в спектре люминесценции образца сложнооксидного покрытия, полученного при повышении температуры пиролиза от 600°C (рис. 3б, вставка, кривая 2) до 900°C, также значительно возрастает (рис. 3б, кривая 3). Учитывая этот факт, а также соотношение относительных интенсивностей полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона Eu^{3+} в спектрах кристаллических $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и Eu_3O_4 (рис. 3), можно предположить, что основной вклад в люминесценцию сложнооксидных покрытий, полученных (ПЭО + ЭП)-методом, вносит $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, а рост интенсивности доминирующей в спектрах полосы обусловлен ростом включений в покрытия политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. Предположение о преимущественном вкладе в люминесценцию сложнооксидных (ПЭО + ЭП)-покрытий политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ подтверждается также отсутствием в спектре люминесценции образцов покрытий, в том числе полученных при 900°C, полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона Eu^{3+} при ~625 нм, проявляющейся в спектре люминесценции оксида Eu_3O_4 (рис. 4б). В противном случае при наличии в покрытии преимущественно фазы

Eu_3O_4 в спектре люминесценции проявились бы обе полосы (при 618 и 625 нм) ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона Eu^{3+} .

Сравнительный анализ спектральных люминесцентных характеристик (положение и соотношение интенсивностей доминирующей полосы при ~618 нм ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона Eu^{3+}) покрытий (рис. 3б) и исследованных ранее кристаллических образцов политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 4а [25]) и оксида Eu_3O_4 (рис. 4б) свидетельствует о присутствии в составе люминесцирующих компонент покрытий как $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, так и Eu_3O_4 [27, 28]. Полной кристаллизации $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ в исследуемом случае могут препятствовать особенности взаимодействия смешанного экстракта с оксидами циркония и титана, составляющими массив ПЭО-покрытия.

Следует отметить, что люминесцирующие покрытия на базовой подложке $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ после ПЭО удается получить после трехкратного чередования операций нанесения прекурсоров на подложку и отжига при 600°C. Для кристаллического политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ увеличение температуры отжига до 900°C, как было показано в [25], приводит к значительному росту интенсивности полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона Eu^{3+} (рис. 4а), как и для полученных покрытий (рис. 3б). Однако повышение температуры в данном эксперименте приводит к растрескиванию покрытия (рис. 1ж, 1з). При температуре пиролиза прекурсоров ниже 600°C и меньшем времени процесса пиролиза люминесценции не наблюдается.

Таким образом, совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования получены оксидные интенсивно люминесцирующие покрытия с нанесенными на поверхность базовой подложки оксида $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ участками оксида европия Eu_3O_4 и политанталата европия $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. Полученные ранее [17, 20–24] и приведенные в данной работе результаты подтверждают эффективность комбинирования методов ПЭО и ЭП для получения многофазных слоев разнообразного функционального назначения и необходимость систематических исследований в этом направлении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н. Рудневу Владимиру Сергеевичу за помощь в организации исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Settar N., Eghtesad R., Gu J. et al.* // *Wear*. 2020. V. 460. P. 203489. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203489>
2. *Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V.* // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 1243.
3. *Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А.* Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1988. 353 с.
4. *Belotelov V.I., Kalish A.N., Zvezdin A.K.* // *Am. Cancer Soc.* 2019. P. 1.
5. *Шелованова Г.Н., Патрушева Т.Н.* // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 2. С. 240. [*Shelovanova G.N., Patrusheva T.N.* // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. № 2. P. 246. <https://doi.org/10.1134/S1063783417020263>]
6. *Haо H.X., Chu Y., Yu Z.J. et al.* // *Opt. Mater.* 2017. V. 72. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.013>
7. *Bahraoui T.El., Slimani Tlemçani T., Taibi M. et al.* // *Mater. Lett.* 2016. V. 182. P. 151.
8. *Фёдоров П.П.* // *Журн. структур. химии*. 2019. Т. 60. № 5. С. 713. [*Fedorov P.P.* // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. № 5. P. 679. <https://doi.org/10.1134/S0022476619050019>]
9. *Halefoglul Y.Z.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2019. V. 148. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
10. *Chen X., Wang F., Zhang W.* // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 3098. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00589-y>
11. *Yildirim S., Demirci S., Ertekin K. et al.* // *J. Adv. Ceram.* 2017. V. 6. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1007/s40145-016-0215-z>
12. *Крутько В.А., Комова М.Г., Попов А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 2. С. 153. [*Krut'ko V.A., Komova M.G., Novikova S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 2. P. 142. <https://doi.org/10.1134/S003602361602011X>]
13. *Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2020. V. 8. № 1. P. 247. <https://doi.org/10.1039/c9tc05311e>
14. *Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А.* Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая технология. М.: Старая Басманная, 2012. 496 с.
15. *Руднев В.С.* // *Защита металлов*. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
16. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* Экстракционно-пиrolитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
17. *Стеблевская Н., Медков М.* Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокм-позитов. Кишинев: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
18. *Медков М.А., Стороженко П.А., Цирлин А.М. и др.* // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 2. С. 203.
19. *Семенова О.В., Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А. et al.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 5. P. 1014. [*Семенова О.В., Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А. и др.* // *Химическая технология*. 2019. Т. 20. № 9. С. 386.] <https://doi.org/10.1134/S0040579520050218>
20. *Rudnev V.S., Medkov M.A., Kilin K.N. et al.* // *Prot. Met.* 2013. V. 49. № 6. P. 716. <https://doi.org/10.1134/S2070205113060130>
21. *Rudnev V.S., Medkov M.A., Lukiyanchuk I.V. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 258. P. 1232. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.057>
22. *Rudnev V.S., Steblevskaya N.I., Kilin K.N. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 647. P. 699. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.189>
23. *Стеблевская Н.И., Руднев В.С., Белобелецкая М.В. и др.* // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 1. С. 1206. [*Steblevskaya N.I., Rudnev V.S., Belobeletskaya M.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 11. P. 1185. <https://doi.org/10.1134/S0020168517110127>]
24. *Руднев В.С., Медков М.А., Яровая Т.П. и др.* // *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. № 4. С. 621. [*Rudnev V.S., Medkov M.A., Yarovaya T.P. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 4. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S1070427212040155>]
25. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 3. С. 269. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 3. P. 275. <https://doi.org/10.1134/S0036023617030160>]
26. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. № 2. С. 146. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020219>]
27. *Золн В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
28. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 233 p.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.46'821'11

ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ МАГНИЯ С ТИТАНОМ© 2022 г. В. Н. Фокин^а, *, П. В. Фурсиков^а, Э. Э. Фокина^а, Б. П. Тарасов^а^аИнститут проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Водородсорбирующие материалы на основе магния или титана перспективны в качестве рабочего вещества для высокотемпературных металлгидридных аккумуляторов водорода из-за содержания большого количества обратимо запасаемого ими водорода. С целью смягчения условий гидрирования магния как главного препятствия для его практического использования исследована возможность взаимодействия с водородом механической смеси крупнокристаллических порошков магния с 10–50 мас. % титана при различных температурах (300–390°C) без предварительной высокоэнергетической активации смеси. Установлено, что добавка 20 мас. % титана с размером частиц 200 мкм к магнию способствует проведению процесса гидрирования магния высокочистым водородом за 5 ч при 380–390°C на 94–95%. Экспериментально показано, что такая смесь перспективна как сорбент водорода в высокотемпературных металлгидридных водородных аккумуляторах многократного действия, работающих при температурах 450–650°C и выделяющих до 6.5 мас. % водорода высокой чистоты (99.999 мас. %).

Ключевые слова: металлы, водород, гидрид, металлгидридный водородный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0044457X22040055

ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес к водородсорбирующим материалам на основе магния или титана для высокотемпературных металлгидридных аккумуляторов водорода обусловлен большим количеством обратимо запасаемого ими водорода. Так, количество водорода в дигидриде магния MgH_2 достигает 7.6 мас. %, а в дигидриде титана TiH_2 — 4 мас. %, что значительно превосходит водородоемкость наиболее известных и используемых на практике гидридов интерметаллических соединений, содержащих, как правило, 1.3–2 мас. % водорода [1, 2].

Основными препятствиями использования магния как рабочего материала в металлгидридных аккумуляторах водорода являются высокая температура как поглощения водорода, так и его выделения из гидрида, склонность к спеканию, большая чувствительность к примесям кислорода и влаги в водород, низкая скорость процессов сорбции–десорбции водорода [1–6].

Крупнокристаллический магний при 320–430°C и давлении 1–10 МПа практически не взаимодействует с водородом. Для начала гидрирования его необходимо предварительно превратить в порошок с размером частиц 1–100 мкм и

активировать нагреванием в вакууме при 380–430°C.

Стабильная при нормальных условиях α -модификация дигидрида магния α - MgH_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 4.518$, $c = 3.020$ Å [6]. Известно [7], что под высоким давлением (7 ГПа) и при температуре 400°C часть α -фазы (~70%) превращается в γ -модификацию дигидрида магния γ - MgH_2 . Эта фаза кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет структуру, изоморфную структуре α - PbO_2 . Наличие данной γ -фазы отмечено во многих образцах MgH_2 , например, полученных непосредственно после помола кристаллического магния в планетарной шаровой мельнице в атмосфере водорода [8].

Одним из способов достижения более мягких условий гидрирования магния и устранения других недостатков практического использования его гидрида является осуществление реакции с водородом в присутствии металлических катализаторов — переходных металлов (Pd [9], V [10], Nb [10, 11], Ni [12, 13], Zr [14], Y [13], Ti [10, 13, 15–23] и др.), а также интерметаллических соединений ($TiMn_2$ [24], Al_3Ti [25], Mg_2Ni [26, 27] и др.).

В работе [10] синтезированы механохимически в шаровой мельнице в атмосфере водорода композиты состава $0.75\text{Mg} + 0.25\text{TM} + \text{H}$ ($\text{TM} = \text{Ti}, \text{Nb}$ или V) и детально исследован механизм реакции выделения и поглощения водорода такими композитами. Экспериментально установлена возможность гидрирования синтезированных композитов при комнатной температуре. Сравнительный анализ систем Mg-Ti , Mg-V и Mg-Nb позволил установить, что наиболее эффективной добавкой, облегчающей поглощение водорода магнием, особенно при комнатной температуре, является ванадий. Он обеспечивает превращение Mg в синтезированном и дегидрированном композите в гидридную фазу на 86% в течение первой минуты гидрирования (20 атм водорода, $\sim 20^\circ\text{C}$). Установлено, что для процесса дегидрирования лучшей среди исследованных добавок является титан, что подтверждается наименьшим значением энергии активации ($E_a = 53.6$ кДж/моль) десорбции водорода композитом $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$.

Нанокompозит магния с 7.5 мас. % Nb , полученный в водородной плазме, содержит наночастицы Nb размером 12 нм, равномерно расположенные на поверхности наноразмерного магния [11]. Обратимая водородоемкость такого композита сильно зависит от температуры и при 400°C и 40 атм достигает 7.0 мас. %. По мнению авторов [11], каталитическое действие ниобия обусловлено эффектом спилловера, наличием d -электронов и электроотрицательностью частиц.

В работе [12] установлено сильное каталитическое влияние специально приготовленных пористых нановолокон никеля на дегидрирование MgH_2 с быстрым (за 11 мин) выделением 7.02 мас. % водорода при 325°C . С повышением количества катализатора температура дегидрирования MgH_2 уменьшается от 170 до 143°C для содержания волокон Ni 2 и 4% соответственно. Энергия активации для композита $\text{MgH}_2 + 4\%$ пористого Ni составляет 81.5 кДж/моль по сравнению со 141 кДж/моль для композита с 4% порошкообразного Ni , что свидетельствует об увеличении скорости реакции. По-видимому, волокна никеля значительно усиливают контакт с гидридом, создавая более активные каталитические участки [12].

Композиты Mg-Zr-N с микронным размером частиц были получены обработкой смеси $\text{MgH}_2 + \text{Zr}$ (молярное соотношение 20 : 1) в шаровой мельнице в атмосфере водорода под давлением 4 МПа в течение 20 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$ с последующей обработкой под давлением водорода 5 МПа (24 ч, 100°C) [14]. По сравнению с магнием полученные композиты гидрировались намного быстрее и при более низких температурах: насыщение при 100°C достигалось за 2 ч, а дегидрирование — при 235°C с уменьшением энергии активации на ~ 40 кДж/моль. Полученный эффект присутствия

Zr авторы объясняют синергетическим действием катализа, уменьшением размера частиц магния, дислокациями дефектов на поверхности магния, обеспечивающих каналы для диссоциации молекул H_2 и проникновения атомов H в матрицу магния [14].

Значительное количество работ в этой области посвящено воздействию на процесс гидрирования магния добавок титана в виде наноразмерных композитов Mg-Ti , полученных сплавлением металлов [15], конденсацией паров металлов в атмосфере He/H_2 [16], обработкой смеси металлов в шаровой мельнице в атмосфере водорода [17–20], синтезом в плазме [19, 21] и т.д. При этом состав полученных композитов в большой степени зависит от способа их получения (например, $\text{Mg}_{1-y}\text{Ti}_y\text{H}_x$ [15], $\text{MgH}_2\text{-}0.1\text{TiH}_2$ [20], $\text{Mg} - 9.2$ мас. % $\text{TiH}_{1.971} - 3.7$ мас. % $\text{TiH}_{1.5}$ [21]), что сильно затрудняет проведение сравнительного анализа продуктов гидрирования и дегидрирования объектов. Однако, как правило, все способы получения композитов магния с титаном включают стадию сплавления и высокоэнергетическую обработку в шаровой мельнице.

Обратимая сорбция водорода с фазовым превращением гидрида магния в магний наблюдалась в низкой области температур ($70\text{--}150^\circ\text{C}$) при использовании наночастиц композита $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$, полученных конденсацией паров Mg-Ti в атмосфере He/H_2 [16]. С применением уравнения Вант-Гоффа в области температур до 280°C определены термодинамические параметры разложения гидрида: $\Delta H = 68.1 \pm 0.9$ кДж/моль H_2 , $\Delta S = 119 \pm 2$ Дж/(К моль H_2). Установлена быстрая скорость сорбции водорода образцом Mg/Ti , а скорость десорбции $\text{MgH}_2/\text{TiH}_2$ равна 0.18 мас. % $\text{H}_2/\text{мин}$ при 150°C и давлении водорода 1 мбар. Полученные результаты указывают на перспективность использования наноразмерного композита Mg-Ti-N как материала для обратимого хранения водорода в мягких условиях.

В работе [22] было исследовано каталитическое влияние TiH_2 на скорость гидрирования $\text{Mg}/$ дегидрирования MgH_2 . Дифференциальный термический анализ показал, что добавление x мас. % TiH_2 ($x = 5, 10, 15$) снижает температуру десорбции водорода из гидрида магния до 160°C , что на 100 и 190°C ниже температуры дегидрирования измельченного в шаровой мельнице и не обработанного MgH_2 соответственно. Согласно результатам рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, фаза TiH_2 остается неизменной во время дегидрирования без какого-либо образования промежуточных фаз, что подтверждает каталитическую роль гидрида титана, обеспечивающего участки для

поверхностной адсорбции и диссоциации водорода.

По данным [23], механизм катализа (на примере титана) можно разделить на несколько стадий, например, для гидрирования: диссоциация водорода, проникновение на поверхность, диффузия, зародышеобразование гидрида и дальнейшее увеличение его количества. Подобный механизм гидрирования магния предложен в работе [28]. Хотя понимание роли катализаторов на основе Ti все еще остается неясным, было доказано, что катализаторы действительно играют важную роль в стимулировании некоторых стадий. Считалось, что легированные частицы катализатора могут уменьшать энергетический барьер диссоциации молекулы водорода, а также облегчать диффузию водорода в матрице Mg/MgH₂.

В работе [13] исследовано влияние добавок одновременно двух металлов к магнию. С этой целью механическим способом в шаровой мельнице в атмосфере водорода были обработаны следующие составы: Mg + 10 мас. % Ti + 5 мас. % Y и Mg + 10 мас. % Ni + 5 мас. % Y. Установлено, что добавление смеси металлов к магнию значительно увеличивает скорость десорбции водорода из MgH₂, о чем свидетельствует снижение (в 6 и 15 раз) времени выделения всего водорода из соответствующих композитов при 330°C и давлении 1 атм. При этом легирование магния указанными металлами не снижает термодинамическую устойчивость гидрида магния.

Следует отметить, что во всех известных работах для приготовления композитов с нанометровым размером частиц применялся высокоэнергетический помол в шаровых мельницах в атмосфере водорода. Такая методика требует специальной аппаратуры и больших энергозатрат, трудоемка и, как правило, не приводит к 100%-ному выходу гидридных фаз.

Исследованные двухкомпонентные композиты магния с гидридообразующими металлами также подвергались предварительной обработке для активации компонентов, что требует специальной аппаратуры и энергозатрат. Для смягчения условий гидрирования магния наиболее эффективно, как показано выше, использование добавок титана. Анализ литературных данных позволяет предположить возможность отказа от предварительной высокоэнергетической обработки и подготовки исходных компонентов и использования механических смесей металлов.

Цель настоящей работы – определение возможности гидрирования смеси крупнокристаллических порошков магния с титаном без предварительной высокоэнергетической активации с целью смягчения условий гидрирования магния и нахождения оптимальных условий для проведения этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения. В работе использовали порошок магния чистотой 99.95 мас. % со средним размером частиц 200 мкм (Sigma-Aldrich).

Порошок титана получали методом гидридного диспергирования металлических фаз [29]. Прутки иодидного титана гидрировали при повышенной температуре высокочистым водородом до образования дигидрида титана, сохраняющего форму прутка, но охрупченного и покрытого трещинами. Полученный дигидрид титана механически измельчали в титановой ступке в инертной атмосфере при комнатной температуре и из приготовленного порошка удаляли водород нагреванием реактора при 500°C в вакууме [29]. При этом происходило спекание порошка. При дальнейшей механической обработке продукта в инертной атмосфере получали порошок с размером частиц до 500 мкм. Для проведения исследований отсеивали фракцию титана с размером частиц 200 мкм.

Гидрирование как иодидного титана, так и исследуемых в работе смесей Mg + Ti осуществляли высокочистым водородом (99.999%), выделяемым при нагревании металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi₅.

Для приготовления образцов для исследования использовали сухой бокс, в котором навески 200-микронных индивидуальных порошков титана и магния, соответствующие определенному количественному составу смеси, перемешивали механически, растирали в титановой ступке и помещали в кварцевую пробирку. Размерные и морфологические характеристики полученных порошкообразных образцов не изучали.

Методика эксперимента. Гидрирование смеси порошков магния и титана осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в реактор-автоклав металлической лабораторной установки высокого давления типа Сиверта емкостью 60 мл.

Перед гидрированием 3 г смеси дегазировали вакуумированием (10⁻³ мм рт. ст.) при 300–390°C в течение 1 ч. Затем автоклав при этой же температуре заполняли водородом до давления 30–40 атм. Поглощение водорода начиналось без индукционного периода и продолжалось с высокой скоростью в течение 3–5 мин с повышением температуры в автоклаве на 5–30°C за счет выделения тепла при гидрировании. После самопроизвольного охлаждения реактора до начальной температуры синтеза процесс продолжали при той же температуре в течение 1 ч и нагревание прекращали. Для окончания гидрирования, определяемого прекращением падения давления в системе, реактор снова нагревали до температуры синтеза, выдерживали 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и процесс повторяли. После охлажде-

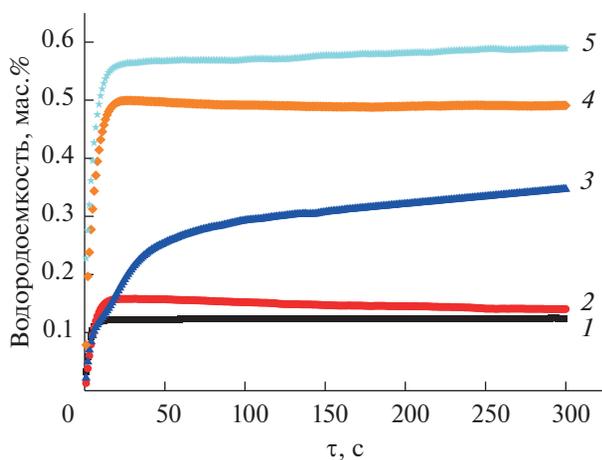


Рис. 1. Кривые поглощения водорода смесью порошков магния с титаном состава 80 : 20 мас. % при температурах 250 (1), 300 (2), 350 (3), 370 (4) и 390°C (5).

ния до комнатной температуры водород из реактора сбрасывали в аккумулятор, продукт выгружали в атмосфере аргона и анализировали.

Все операции по подготовке образцов как для синтеза, так и для различных видов анализа проводили в сухом боксе фирмы MBRAUN в атмосфере аргона при содержании воды и кислорода не более 0.0001%.

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре АДП-1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Погрешность определения параметров кристаллических решеток не превышала 0.005 Å.

Состав образующихся продуктов гидрирования устанавливали методами волюмометрического и химического анализа. Количество водорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH.

Термическую устойчивость продуктов реакции исследовали на установке синхронного ТГ–ДТА/ДСК анализа STA 409 Luxx фирмы Netzsch. Регистрацию кривых потерь веса (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили при программируемом нагреве со скоростью 10 град/мин в потоке аргона.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе Ti–H₂ образуются три фазы: твердые растворы водорода в α- и β-полиморфных модификациях титана и γ-фаза дигирида титана. При комнатной температуре γ-фаза состава TiH_{1.98} имеет ГЦК-решетку (тип CaF₂, $a = 4.454$ Å), которая при более высоком содержании водорода

претерпевает тетрагональные искажения (для состава TiH₂ $a = 4.528$, $c = 4.279$ Å) [30].

Температура синтеза дигирида титана определяется состоянием исходного титана (пруток, губка, порошки различной размерности), способом получения и варьируется в интервале 250–500°C [31]. Содержащий ~4 мас. % водорода дигирид титана разлагается в две стадии: при 550 (20%) и 660°C [29].

Смесь порошков магния с титаном (70 : 30 мас. %) дегазировали при комнатной температуре в вакууме ~1 Па в течение 1 ч, затем гидрировали в течение 2 мес. при начальном давлении водорода 30 атм также при комнатной температуре. По данным РФА, полученный продукт содержит гидрид титана состава TiH_{0.71} ($a = 4.345$, $b = 4.179$, $c = 4.018$ Å). Магний в исследуемых условиях в реакцию с водородом не вступает. По данным дифференциального термического анализа (ДТА), гидрид титана разлагается с одним эндотермическим эффектом при ~648°C.

При температуре гидрирования смесей различного состава от 250°C и выше поглощение водорода начинается без индукционного периода и продолжается с высокой скоростью в течение 3–5 мин с повышением температуры в автоклаве в зависимости от начальной температуры на 5–30°C за счет выделения тепла при гидрировании титана. На рис. 1 приведены кривые поглощения водорода смесью порошков магния с титаном состава 80 : 20 мас. % при температурах 250, 300, 350, 370 и 390°C в начальный момент времени.

Как следует из рис. 1, реакция начинается с первой секунды отсчета и за ~5 мин выходит на плато при всех исследованных температурах. Дальнейшие процессы поглощения водорода с образованием дигиридов титана и магния происходят с увеличением времени реакции. В начальный момент времени магний в реакцию с водородом не вступает.

При температуре синтеза 390°C исследовано поглощение водорода исходными смесями магния с титаном различного состава (50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20 и 90 : 10 мас. %), т.е. исследовано гидрирование Mg в присутствии 50–10 мас. % Ti. Условия и результаты гидрирования смесей Mg–Ti различного состава приведены в табл. 1. Выбор самой высокой температуры синтеза (390°C) и давления водорода 30–40 атм обусловлен отсутствием в этих условиях обратимых реакций дегазирования гидридов.

Установлено, что поглощение водорода смесью состава 50 : 50 (образец 1) происходит в течение 5 ч на ~95% с образованием смеси гидридов магния и титана с общим содержанием водорода 5.51 мас. %. Дальнейший эксперимент по определению минимальной добавки титана и оптимальных условий проведения процесса гидрирования

Таблица 1. Условия и результаты гидрирования смесей Mg + Ti

№ образца	Состав Mg : Ti, мас. %	Условия гидрирования		Продукты гидрирования				
		$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	содержание водорода, мас. %		параметры элементарной ячейки, Å		
				найдено	вычислено	TiH ₂	MgH ₂	
						a	a	c
1	50 : 50	390	5	5.51	5.80	4.4541	4.5180	3.0208
2	60 : 40	390	5	5.85	6.16	4.4540	4.5175	3.0206
3	70 : 30	390	5	6.19	6.52	4.4538	4.5177	3.0210
4	80 : 20	390	5	6.54	6.88	4.4540	4.5153	3.0211
5	90 : 10	390	5	6.73	7.24	4.4535	4.5164	3.0221
6	70 : 30	380	5	6.19	6.52	4.4545	4.5169	3.0235
7	80 : 20	370	6	6.19	6.88	4.4539	4.5177	3.0234
8	80 : 20	350	9	6.54	6.88	4.4540	4.5161	3.0223
9	70 : 30	350	5	6.06	6.52	4.4539	4.5176	3.0216
10	70 : 30	300	19	6.00	6.52	4.4541	4.5178	3.0239
11*	50 : 50	390	5	4.93	5.80	4.4539	4.5180	3.0209

* Титан использован в виде губки с размером частиц 200 мкм.

показал, что для всех исследованных образцов (образцы 2–4) поглощение водорода смесями металлов исследованного состава (60 : 40, 70 : 30 и 80 : 20 мас. %), как и следовало ожидать, происходит с различной скоростью практически на 95% за 5 ч и заканчивается образованием смеси гидридов металлов в соответствующем исходному составу соотношении. В тех же условиях смесь металлов состава 90 : 10 мас. % (образец 5) гидрируется только на 93%. Таким образом, добавка 20 мас. % титана вполне достаточна для проведения практически полного процесса гидрирования металлов. Увеличение продолжительности взаимодействия с водородом в приемлемых интервалах не способствует полноте процесса.

На дифрактограмме образца, полученного гидрированием смеси порошков Mg + Ti состава 80 : 20 мас. % (образец 4), присутствуют отражения, соответствующие тетрагональной фазе MgH₂ ($a = 4.5153, c = 3.0211$ Å) и кубической фазе TiH₂ с периодом кристаллической решетки $a = 4.4540$ Å (рис. 2).

На примере гидрирования смеси состава 70 : 30 мас. % (образцы 3, 6, 9, 10) исследовано влияние температуры на полноту гидрирования металлов. Установлено, что снижение температуры реакции от 390 или 380°C (образцы 3 и 6) до 350°C (образец 9) без изменения условий взаимодействия характеризуется неполным гидрированием магния, а проведение процесса при 300°C (образец 10) отличается значительной продол-

жительностью для получения дигирида магния (до 19 ч).

Понижение температуры гидрирования смеси металлов состава 80 : 20 мас. % от 390°C (образец 4) до 370 и 350°C (образцы 7 и 8), как и для предыдущих образцов, вызывает неполноту гидрирования магния. Для достижения 95%-ного превращения смеси (образец 8) при 350°C необходимо проводить гидрирование в течение 9 ч.

При использовании титана в исходной смеси как промышленного продукта (губка с размером частиц 200 мкм) в количестве 50 мас. % (образец 11)

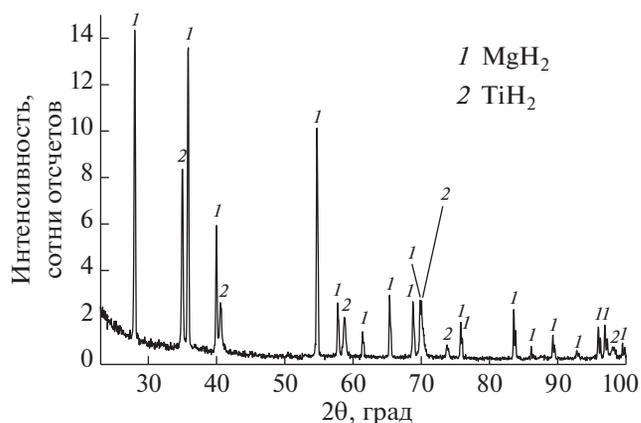


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного гидрированием смеси порошков Mg + Ti состава 80 : 20 мас. % (образец 4).

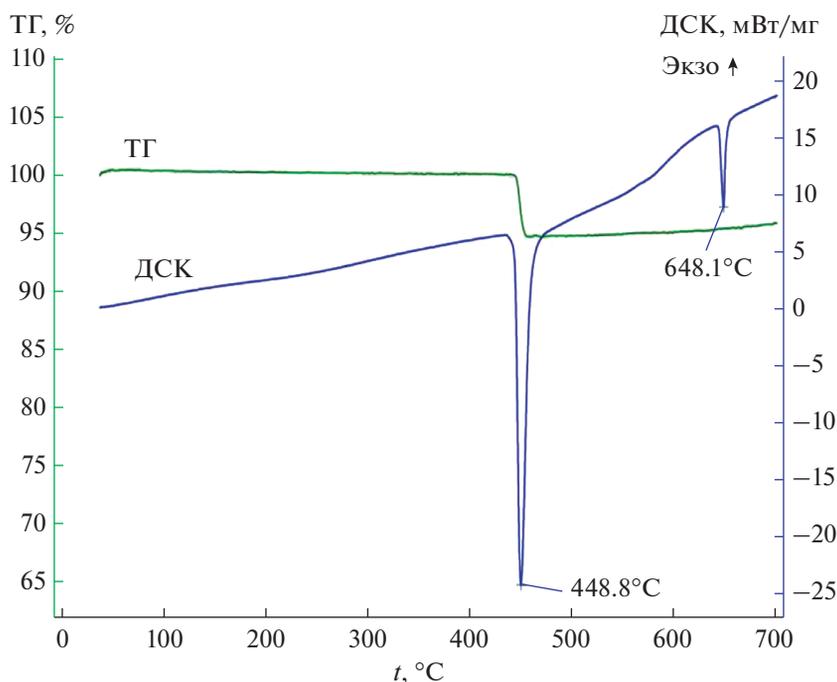


Рис. 3. Термограммы продуктов гидрирования смеси металлов состава 80 : 20 мас. % при 370°C (образец 7).

гидрирование магния при 390°C за 5 ч проходит на 80–85%.

Фазовый состав продуктов гидрирования подтвержден данными РФА и ДТА. В качестве примера на рис. 3 приведена термограмма продуктов гидрирования смеси металлов состава 80 : 20 мас. % при 370°C (образец 7). На кривой ДСК видны два эндотермических пика при 448.8 и 648.1°C, соответствующие температурам разложения дигидридов магния и титана соответственно. Вследствие малого содержания в смеси дигидрида титана первый пик его разложения на термограмме не проявляется.

Приведенные значения периодов кристаллических решеток полученных дигидридов магния и титана соответствуют данным литературных источников [6, 17, 30].

В рассматриваемой системе существует возможность реализации модели гидрирования, согласно которой фаза Ti, имеющая на своей поверхности каталитические центры, облегчающие диссоциацию молекул H₂ на атомы H с их последующей объемной диффузией, играет роль канала транспорта водорода к фазе магния через межфазную границу раздела Ti/Mg.

Способность смеси магния с титаном поглощать водород при 380–390°C с образованием дигидридов, содержащих >6 мас. % водорода и выделяющих его при 450–650°C, может быть использована в высокотемпературных металлгидридных аккумуляторах водорода многократного дей-

ствия. Такие аккумуляторы с внешним нагреванием электропечью используются при температурах до 650°C в лабораторных или мелкомасштабных работах с участием высокоактивного водорода высокой чистоты (99.999 мас. %).

Аккумуляторы в виде водородных баллонов повышенного давления со смесью MgH₂ + TiH₂ в качестве рабочего вещества легко заряжаются, сравнительно дешевы, просты в обращении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании возможности и определении условий процесса гидрирования магния в присутствии порошка титана показано, что добавка 20 мас. % порошка титана без предварительной высокоэнергетической активации смеси металлов позволяет проводить практически полное гидрирование металлов при 380–390°C.

Возможно использование смеси в качестве рабочего вещества в металлгидридных аккумуляторах водорода с внешним нагреванием электропечью, применяемых в лабораторных или мелкомасштабных работах с участием высокоактивного водорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 827. Art. 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>
- Tarasov B.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 1196. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.002>
- Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 7809. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
- Ouyang L., Liu F., Wang H. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. Art. 154865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865>
- Ismail M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 11. P. 8621. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.068>
- Sun Y., Shen C., Lai Q. et al. // Energy Storage Materials. 2018. V. 10. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>
- Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Калашников Я.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. 1978. Т. 19. № 6. С. 718.
- Arbuzov A.A., Mozhzhukhin S.A., Volodin A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 8. P. 1893. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1530-9>
- Williams M., Sibanyoni J., Lototsky M. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 580. Supplement 1. P. S144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.086>
- Korablov D., Jensen T.R., Besenbacher F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 34. P. 16804. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.091>
- Liu T., Ma X., Chen C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 14029. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03442>
- Chen J., Xia G., Guo Z. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 15843. <https://doi.org/10.1039/c5ta03721b>
- Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M. // Phys. Chem. Solid State. 2020. V. 21. № 1. P. 167. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.167-175>
- Ding X., Li Y., Fang F. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 10. P. 5067. <https://doi.org/10.1039/C7TA00460E>
- Anastasopol A., Pfeiffer T.V., Middelkoop J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 7891. <https://doi.org/10.1021/ja3123416>
- Patelli N., Calizzi M., Migliori A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 11166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03169>
- Cuevas F., Korablov D., Latroche M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 1200. <https://doi.org/10.1039/c1cp23030a>
- Ponthieu M., Calizzi M., Pasquini L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 18. P. 9918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.055>
- Çakmak G., Károly Z., Mohai I. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 10412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.013>
- Lu J., Choi Y.J., Fang Z.Z. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15843. <https://doi.org/10.1021/ja906340u>
- Liu T., Chen C., Wang F. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.066>
- Jangir M., Jain A., Agarwal S. et al. // Int. J. Energy Res. 2018. V. 42. № 3. P. 1139. <https://doi.org/10.1002/er.3911>
- Zhou C., Zhang J., Bowman R.C. et al. // Inorganics. 2021. V. 9. № 5. Art. 36. <https://doi.org/10.3390/inorganics9050036>
- El-Eskandarany M.S., Al-Ajmi F., Banyan M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 26428. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.093>
- Pang Y., Yuan T., Yang J. et al. // Catal. Today. 2018. V. 318. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.035>
- Chen Y., Dai J., Song Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 34. P. 16598. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.031>
- Buzanov G.A., Simonenko N.P., Mal'tseva N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1529. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120057>
- Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhukhin S.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29212. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
- Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 10. P. 1536. <https://doi.org/10.1134/S0036023610100074>
- Гидриды металлов / Под ред. Мюллера В., Блэкледжа Д., Либовица Дж. М.: Атомиздат, 1973. 432 с.
- Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1070427219010051>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.82+546.05

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРА $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА© 2022 г. О. Б. Томилин^а, Е. Е. Мурюмин^{а, *}, М. В. Фадин^а, С. Ю. Щипакин^а^аНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: mur_ee@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ с использованием теплового эффекта реакции взаимодействия титана с перхлоратом натрия. Изучено влияние источника кальция, содержания празеодима, а также соотношения Ti/TiO_2 в шихте на люминесцентные характеристики синтезированного продукта. Фазовый состав продуктов синтеза определен методом рентгенофазового анализа, люминесцентные свойства охарактеризованы на основании спектров излучения. С помощью энергодисперсионного анализа установлен качественный и количественный состав люминофора.

Ключевые слова: люминофор, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22040195

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется разработке химически и термически стабильных, обладающих хорошими светотехническими характеристиками оксидных люминофоров красного свечения, которые приходят на смену традиционным сульфидным [1, 2] и фосфатным [3] люминофорам. Одним из таких перспективных материалов является титанат кальция, активированный Pr^{3+} ($\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$). Впервые о возможности использования $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ в качестве люминофора красного свечения было сообщено в работе [4]. Хорошая стойкость к электронному облучению высокой плотности и способность поддерживать эффективность люминесценции при длительном воздействии электрического заряда позволяют использовать $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ в качестве перспективного материала для светодиодных дисплеев, дисплеев на основе полевой эмиссии, плазменных панелей [5].

Люминесцентные свойства $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ хорошо изучены (см. работы [6–12]). При воздействии ультрафиолетовым (УФ) светом люминофор генерирует красное свечение с длиной волны излучения 612–615 нм. Координаты цветности люминофора ($x = 0.68$, $y = 0.31$) близки к “идеальному красному” [13, 14]. Люминесценция в красной области электромагнитного спектра является ре-

зультатом $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ электронного перехода в ионах Pr^{3+} под действием УФ-излучения [6, 10]. Расширение области применения люминофора, а также улучшение его светотехнических характеристик возможно путем полной или частичной замены ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} [6, 15], Ba^{2+} [16–19], Sr^{2+} [20–23], Ni^{2+} [24] и ионов Ti^{4+} на ионы Al^{3+} [25–27], Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}$) [28], Zr^{3+} [29, 30].

В настоящее время $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ получают в основном методом твердофазного спекания (см. обзор [31]), который является энергозатратным и характеризуется длительностью синтеза. Наноразмерные частицы люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученные золь–гель методом [32, 33], имеют лучшие светотехнические характеристики по сравнению с люминофором, полученным твердофазным спеканием, однако данный метод сложен в экспериментальном исполнении.

Одним из методов, который в определенной степени лишен указанных выше недостатков, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [34]. Ранее данным методом были получены люминофоры $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [35, 36], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ [37], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [38–40], $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ [40], $\text{YVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [40], $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [41]. Самораспространяющийся

ся высокотемпературный синтез люминофоров осуществляется в реакторе при повышенном давлении и в присутствии инертного газа. В работе [42] сообщалось о возможности использования для получения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al^{3+} нитратно-цитратного метода горения, который является разновидностью СВС.

Цель настоящей статьи – получение люминофора красного свечения $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ методом СВС на воздухе при атмосферном давлении и исследование его люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Для получения $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ методом СВС в качестве компонентов шихты использовали следующие соединения: CaO , CaCO_3 , Ti , TiO_2 , $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaClO_4 марки “х. ч.”. Исходные реагенты смешивали в стехиометрическом соот-

ношении в шаровой мельнице, затем полученную шихту насыпной плотности помещали в кварцевую лодочку. Процесс СВС инициировали волной горения вспомогательного состава (смесь $\text{BaO}_2 + \text{Al}$). После прохождения волны горения продукт реакции охлаждали и измельчали.

Для проведения процесса СВС в данной работе использовали тепловой эффект экзотермической реакции (1) взаимодействия титана с перхлоратом натрия, для которой энтальпия реакции при стандартных условиях составляет -1916 кДж/моль (энтальпию реакции (1) рассчитывали по закону Гесса с учетом $\Delta_f H_{298}^0$ индивидуальных веществ, взятых из [43]):



Получение конечного продукта можно описать схемой 1, согласно которой кальций вводится в шихту в виде оксида кальция, и схемой 2, где кальций вводится в виде карбоната кальция:

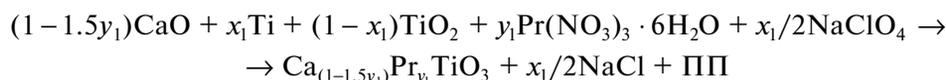


Схема 1.

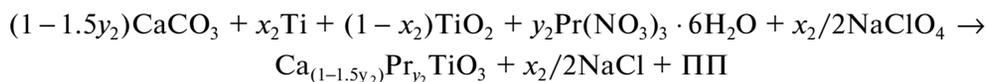


Схема 2.

Сокращение ПП обозначает побочные продукты: N_2 , NO , NO_2 , O_2 , H_2O , CO_2 .

Концентрация редкоземельного элемента в люминофоре может оказывать существенное влияние на его светотехнические характеристики. В связи с этим в схемах 1 и 2 для установления оптимального количества празеодима в люминофоре коэффициенты y_1 и y_2 , отвечающие за содержание Pr в исходной шихте, принимали равными 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 и 0.02 моль.

Варьирование стехиометрического соотношения Ti/TiO_2 в исходной шихте изменяет температуру горения, что дает возможность регулировать процесс образования титаната кальция, активированного празеодимом. При протекании процесса СВС по схеме 1 значение стехиометрического коэффициента x_1 изменяли в интервале от 0.3 до 0.5 моль с шагом 0.05 моль, а по схеме 2 значение стехиометрического коэффициента x_2 изменяли от 0.7 до 0.9 моль с шагом 0.05 моль.

Для сравнения был получен образец люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ методом твердофазного спекания с содержанием празеодима в исходной шихте 0.002 моль. В этом случае готовили стехиометрическую смесь карбоната кальция, оксида титана и

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которую смешивали в шаровой мельнице и затем помещали в муфельную печь. Твердофазное спекание проводили при температуре 1000°C в течение 4 ч в воздушной атмосфере, затем образующийся спек охлаждали и измельчали.

Методика экспериментальных исследований

Температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами (БР 5/20) диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар непрерывно регистрировали с помощью четырехканального измерителя температуры Термодат-17.

Фазовый состав продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical с двухкоординатным детектором PIXcel^{3D}, длина волны излучения $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, сканирование $\theta-2\theta$. Фазовый анализ проводили с использованием пакета обработки данных HighScore Plus и базы данных международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2 (ICDD – International Centre for Diffraction Data; PDF – powder diffraction file).

Рентгеновский микроанализ и элементное картирование образцов проводили с использова-

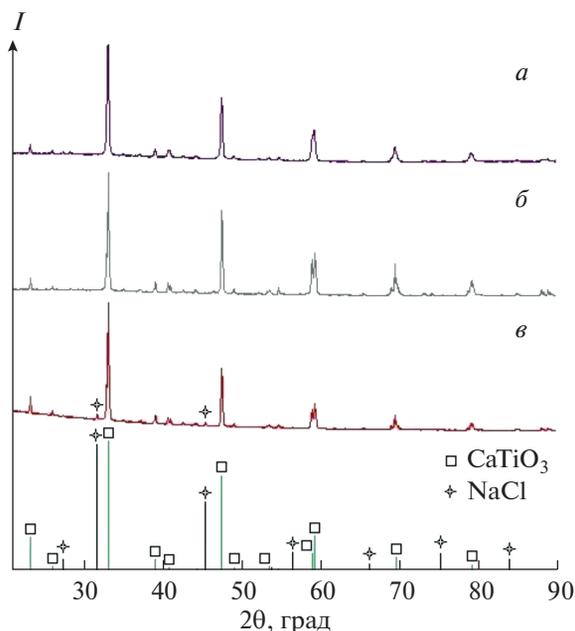


Рис. 1. Рентгенограммы образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания (а) и методом СВС по схеме 1 при введении кальция в шихту в виде оксида кальция и соотношении $\text{Ti}:\text{TiO}_2 = 0.3:0.7$ (б) и по схеме 2 при введении кальция в шихту в виде карбоната кальция при соотношении $\text{Ti}:\text{TiO}_2 = 0.7:0.3$ (в).

нием многофункционального растрового электронного микроскопа с интегрированной системой фокусированного ионного пучка Quanta 200 i 3D FEI со встроенным энергодисперсионным кремниевым дрейфовым детектором Apollo X.

Спектры фотолюминесценции были получены с использованием спектрофлуориметра RF-5301 PC (Shimadzu). В качестве источника возбуждения люминесценции использовали Хелампу мощностью 150 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методами СВС и твердофазного спекания, которые сравнивали с рентгенограммами эталонных образцов из базы данных PDF-2. Как видно из рисунка, однофазный продукт образуется при получении люминофора методом твердофазного спекания и СВС по схеме 1. При введении кальция в шихту в виде карбоната кальция в конечном продукте присутствует хлорид натрия, образующийся при разложении перхлората натрия.

В процессе получения образцов по схемам 1 и 2 с помощью вольфрам-рениевой термопары были измерены максимальные температуры горения. При протекании СВС по схеме 1 температура горения достигала 1481°C , по схеме 2 – 1439°C . Поскольку при получении $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ по схеме 1 достигается температура, превышающая темпе-

ратуру кипения хлорида натрия ($t_{\text{кип}}(\text{NaCl}) = 1465^\circ\text{C}$), NaCl полностью испаряется, и в итоге образуется однофазный продукт. При получении $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ по схеме 2 температура горения немного ниже, поэтому в конечном продукте обнаруживаются следы хлорида натрия.

На рис. 2 представлены результаты энергодисперсионного анализа (EDS) и элементное картирование однофазных образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученных методами твердофазного спекания и СВС по схеме 1. Как видно из рисунка, частицы люминофора имеют хорошую кристалличность, а элементы Ca, Ti, O и Pr, входящие в состав образцов, однородно распределены. Содержание элементов в образцах приведено в табл. 1. Результаты были получены усреднением измерений в 15 точках каждого образца. Согласно

Таблица 1. Содержание элементов (мас. %), по данным EDS-анализа, в образцах люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания и методом СВС по схеме 1

Метод	O	Ca	Ti	Pr
Твердофазное спекание	35.2	30.5	34.1	0.2
СВС по схеме 1	37.9	30.2	31.7	0.2

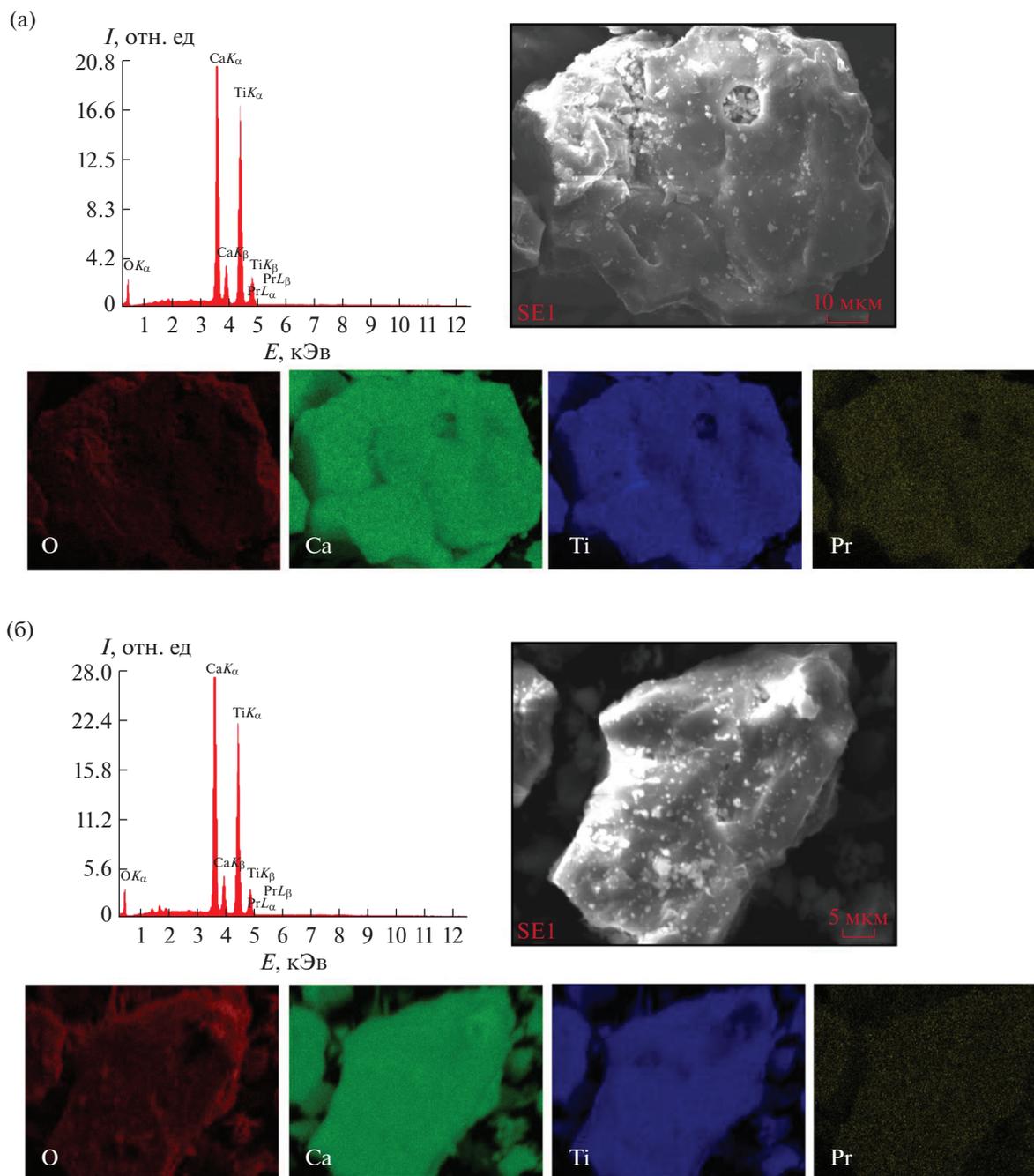


Рис. 2. Спектры EDS и элементное картирование образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания (а) и методом СВС по схеме 1 (б).

данным таблицы, содержание празеодима в люминофоре $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученном методом твердофазного спекания и методом СВС по схеме 1, составляет 0.2 мас. %, что при пересчете соответствует ~ 0.002 моль.

Для всех синтезированных образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ были сняты спектры излучения люминесценции при длине волны возбуждения

330 нм. Максимум излучения люминесценции наблюдается при длине волны 614 нм, что соответствует длине волны излучения красного люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [11].

На рис. 3 представлены спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 и 2, в зависимости от содержания празеодима в исходной шихте. Независимо

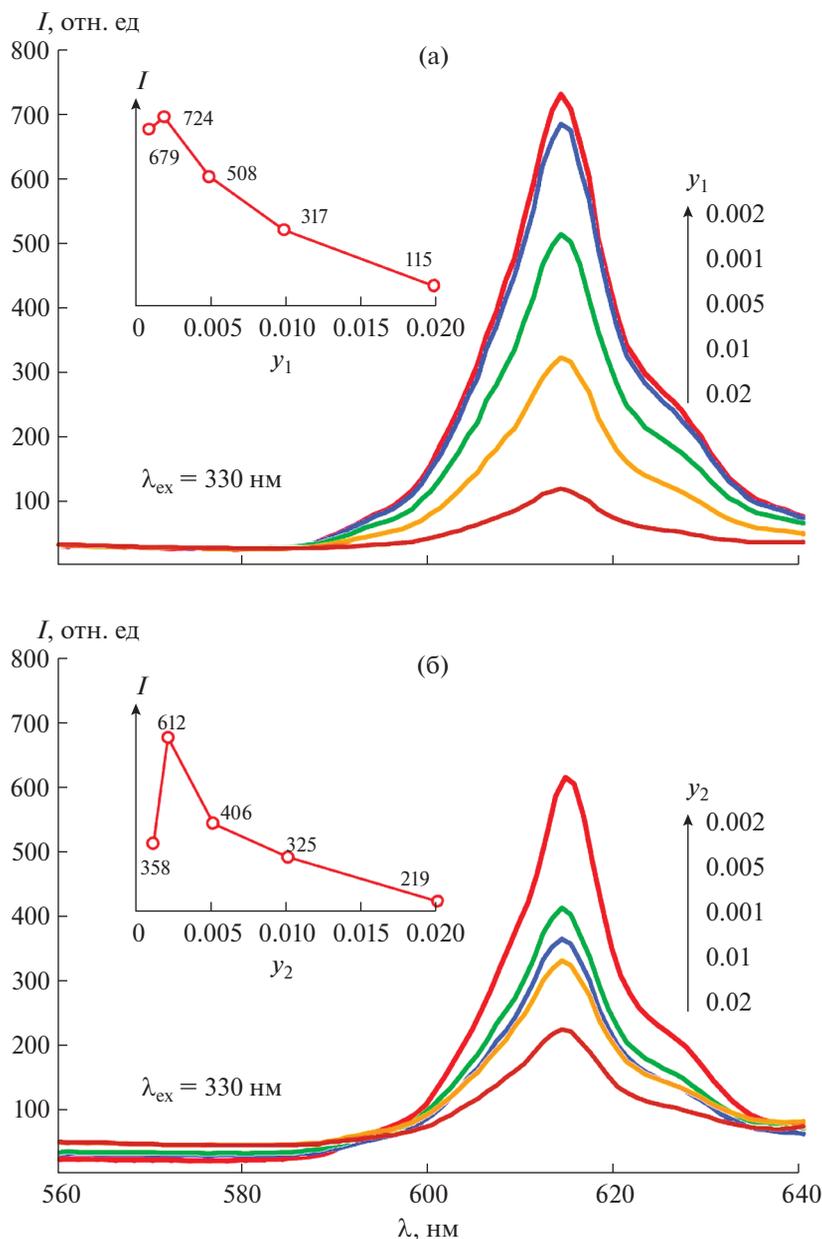


Рис. 3. Спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б) в зависимости от содержания Pr (y_1 и y_2) в исходной шихте. На вставках показана зависимость интенсивности пика излучения при 614 нм от содержания Pr (y_1 и y_2) в исходной шихте.

от источника введения кальция, максимальная интенсивность излучения соответствует количеству празеодима в шихте, равному 0.002 моль. При увеличении содержания празеодима выше указанного значения быстро происходит концентрационное тушение люминесценции. Полученный результат хорошо согласуется с выводами, сделанными в работе [12].

На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом

твердофазного спекания, а также методом СВС по схемам 1 и 2, с оптимальным содержанием празеодима 0.002 моль. Спектр возбуждения содержит два широких пика, которые располагаются при 330 (А) и 370 нм (Б). Как было показано в [10], пик А возникает вследствие перехода электронов в матрице из валентной зоны в зону проводимости ($\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$), а пик Б – в результате межвалентного переноса заряда ($\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Pr}^{4+}$). Спектр возбуждения лю-

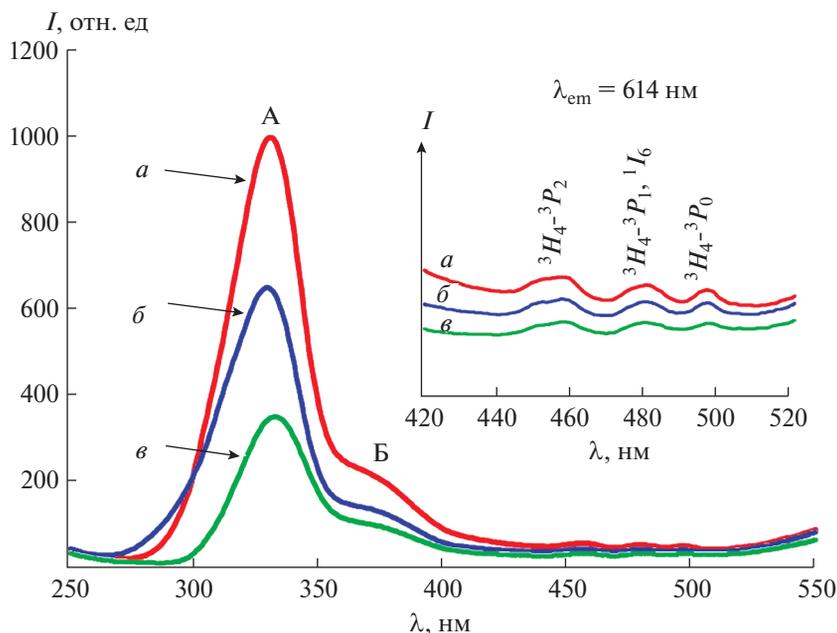


Рис. 4. Спектры возбуждения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б), а также методом твердофазного спекания (в). На вставке показан увеличенный участок спектра возбуждения в интервале от 420 до 520 нм.

минофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ также содержит группу небольших пиков (см. вставку на рис. 4) при 458, 480 и 495 нм, которые соответствуют переходам ${}^3\text{H}_4-{}^3\text{P}_2$, ${}^3\text{H}_4-{}^3\text{P}_1$, ${}^1\text{I}_6$ и ${}^3\text{H}_4-{}^3\text{P}_0$ празеодима [10].

На рис. 5 представлены спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 и 2, с различным содержанием Тi в исходной шихте, а также люминофора, полученного методом твердофазного спекания, с оптимальным содержанием празеодима 0.002 моль. Как видно из рисунка, независимо от источника введения кальция в состав синтезируемого люминофора, при увеличении содержания Тi в шихте наблюдалось уменьшение относительной интенсивности люминесценции. Максимальная интенсивность излучения люминесценции соответствовала стехиометрическому соотношению Ti/TiO_2 , равному 0.3 : 0.7 при использовании оксида кальция и 0.7 : 0.3 при использовании карбоната кальция. При дальнейшем уменьшении содержания титана в шихте процесс СВС инициировать не удалось. Интенсивность излучения образцов люминофора, полученных по схеме 1, выше, чем образцов, полученных по схеме 2. Причиной этого может быть более высокая температура, достигаемая в случае синтеза люминофора по схеме 1 сравнению с синтезом по схеме 2, а это способствует формированию более совершенной кристаллической структуры люминофора $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$. Из рис. 5 также видно, что интенсивность люминес-

ценции люминофора, полученного методом СВС, выше, чем люминофора, полученного методом твердофазного спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен люминофор $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ красного свечения. Методом РФА установлено, что однофазный продукт образуется при использовании в качестве компонента шихты оксида кальция. При введении в шихту карбоната кальция помимо основной фазы присутствует хлорид натрия. Методом EDS-анализа исследован качественный и количественный состав люминофора. Усредненное содержание празеодима в образцах люминофора, полученных методом твердофазного спекания и методом СВС при использовании в качестве компонента шихты оксида кальция, составляет 0.2 мас. %. Установлено, что максимальная интенсивность излучения соответствует концентрации празеодима в люминофоре, равной 0.002 моль. Независимо от источника кальция в шихте, при увеличении содержания Тi в шихте наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции образцов люминофора. Оптимальное стехиометрическое соотношение Ti/TiO_2 при использовании в шихте оксида кальция равно 0.3 : 0.7, а при использовании карбоната кальция – 0.7 : 0.3.

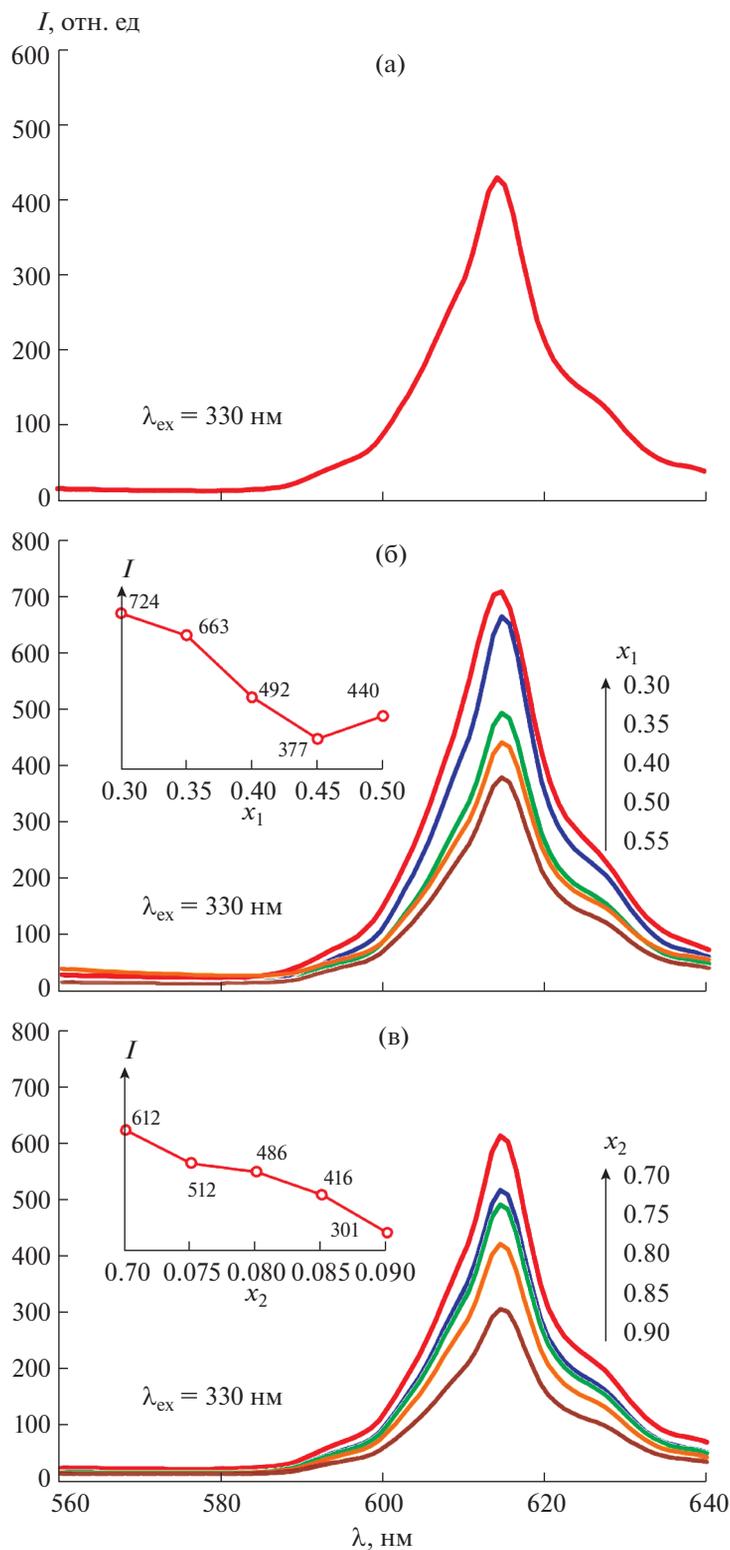


Рис. 5. Спектры излучения люминофора CaTiO₃:Pr³⁺, полученного методом твердофазного спекания (а), а также люминофора, полученного методом СВС по схемам 1 (б) и 2 (в) в зависимости от содержания Тi (x_1 и x_2) в исходной шихте. На вставках показана зависимость интенсивности пика излучения при 614 нм от содержания Тi (x_1 и x_2) в исходной шихте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Sethupathi R., Rao M.S.R.* // *Displays*. 2009. V. 30. № 4–5. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2009.08.001>
2. *Ohnishi H.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989. V. 19. P. 83. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.000503>
3. *Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Yu., Medkov M.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020219>
4. *Vecht A., Smith D.W., Chadha S.S., Gibbons C.S.* // *J. Vac. Sci. Technol.*, B. 1994. V. 12. № 2. P. 781. <https://doi.org/10.1116/1.587346>
5. *Takashima H., Shimada K., Miura N., et al.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 36. P. 3699. <https://doi.org/10.1002/adma.200900524>
6. *Haranath D., Khan A.F., Chander H.* // *J. Phys. D.* 2006. V. 39. № 23. P. 4656. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/23/009>
7. *Diallo P.T., Boutinaud P., Mahiou R., Cousseins J.C.* // *Phys. Status Solidi A: Appl. Res.* 1997. V. 160. № 1. P. 255. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199703\)160:1<255::AID-PSSA255>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199703)160:1<255::AID-PSSA255>3.0.CO;2-Y)
8. *Tang W., Chen D.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 10. P. 3156. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01929.x>
9. *Zhang X., Zhang J., Ren X., Wang X.-J.* // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 3. P. 393. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.022>
10. *Boutinaud P., Pinel E., Dubois M. et al.* // *J. Lumin.* 2005. V. 111. № 1–2. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.06.006>
11. *Zhang X., Zhang J., Wang M. et al.* // *J. Lumin.* 2008. V. 128. № 5–6. P. 818. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.12.010>
12. *Nag Bhargavi G., Khare A.* // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 118. № 6. P. 902. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15060156>
13. *Shionoya S., Yen W.M.* *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1999.
14. *Chadha S.S., Smith D.W., Vecht A., Gibbons C.S.* // *SID Digest*. 1994. V. 1. P. 51.
15. *Yu L., Xia M., Chen X. et al.* // *J. Mater. Res.* 2013. V. 28. № 18. P. 2590. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.225>
16. *Okamoto S., Yamamoto H.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 8. P. 5492. <https://doi.org/10.1063/1.1458050>
17. *Fukuda D., Takebe H., Kuwabara M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 8. P. 2670. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01811.x>
18. *Kang S.Y., Kim Y.H., Moon J. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2009. V. 48. № 5R. P. 052301. <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.052301>
19. *Wang X., Xu C.N., Yamada H. et al.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 10. P. 1254. <https://doi.org/10.1002/adma.200401406>
20. *Okamoto S., Yamamoto H.* // *J. Lumin.* 2003. V. 102–103. P. 586. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00591-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00591-4)
21. *Okamoto S., Yamamoto H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 8. № 5. P. 655. <https://doi.org/10.1063/1.1343491>
22. *Kim J.S., Choi J.H., Cheon H.C., Byun J.D.* // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 7. P. 2029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.200>
23. *Wang X., Xu C.N., Yamada H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. № 28–32. P. L912. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L912>
24. *Chen R., Gao Y., Gao Y.* // *Solid State Sci.* 2019. V. 89. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.006>
25. *Jia W., Jia D., Rodriguez T. et al.* // *J. Lumin.* 2006. V. 119–120. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.067>
26. *Yin S.Y., Chen D.H., Tang W.J.* // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 441. № 1–2. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.120>
27. *Tang J., Yu X., Yang L. et al.* // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. № 3. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.047>
28. *Zhang X.M., Zhang J.H., Zhang X. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 434. № 4–6. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.023>
29. *Yan B., Zhou K.* // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 398. № 1–2. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.109>
30. *Zhang J.C., Wang X.S., Yao Y.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 498. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.138>
31. *Kaur J., Dubey V., Parganiha Y. et al.* // *Res. Chem. Intermed.* 2015. V. 41. № 6. P. 3597. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1475-7>
32. *Diallo P.T., Jeanlouis K., Boutinaud P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 323–324. P. 218. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01115-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01115-X)
33. *Meroni D., Porati L., Demartin F., Poelman D.* // *ACS Omega*. 2017. V. 2. № 8. P. 4972. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00761>
34. Pat. US 3726643 (publ. 1973). Synthesis of refractory inorganic compounds.
35. *Chung S.-L., Huang S.-C.* // *Materials*. 2014. V. 7. № 12. P. 7828. <https://doi.org/10.3390/ma7127828>

36. *Chung S.-L., Huang S.-C.* // *Materials*. 2016. V. 9. № 3. P. 178.
<https://doi.org/10.3390/ma9030178>
37. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I. et al.* // *J. Lumin.* 2010. V. 130. № 4. P. 678.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.017>
38. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Youn J.W.* // *J. Lumin.* 2010. V. 131. № 10. P. 2174.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.029>
39. *Ohyama J., Zhu C., Saito G. et al.* // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.014>
40. *Nersisyan H.H., Won H.I., Won C.W. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 198. P. 449.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.085>
41. *Sathaporn T., Niyomwas S.* // *Energy Procedia*. 2011. V. 9. P. 410.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.045>
42. *Li S., Liang X.* // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2008. V. 19. P. 1147.
<https://doi.org/10.1007/s10854-007-9502-3>
43. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.31

**ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ
КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ОСАЖДЕННОГО В ЖЕЛЧИ**© 2022 г. С. С. Леончук^а, *, О. А. Голованова^а^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр-т Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: ssleonchuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.08.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Проведено экспериментальное моделирование процесса кристаллизации карбоната кальция в модельном растворе желчи человека. Получены образцы CaCO_3 в присутствии гистидина (His), аргинина (Arg), метионина (Met) и триптофана (Trp) при варьировании их концентраций. Методами рентгенофазового анализа и ИК-фурье-спектроскопии установлен фазовый и структурно-групповой состав синтезированных образцов. Определено содержание CaCO_3 в составе полученных порошков, их дисперсность и объемные доли размерных фракций. Максимальный выход в пересчете на беспримесный CaCO_3 имеют образцы, полученные в присутствии Arg, минимальный выход — в присутствии Met. Повышение концентрации аминокислоты приводит к росту массовой доли карбоната кальция в синтезах с His и Arg и к ее снижению в синтезах с Met и Trp. Основной компонент фазового состава всех полученных порошков представлен метастабильной модификацией CaCO_3 — ватеритом. С ростом концентрации аминокислот Arg и Met в желчи отмечено увеличение массовой доли арагонита в составе твердой фазы. Установлено, что микрочастицы карбоната кальция радиусом <10 мкм представлены тремя размерными фракциями. С ростом концентрации аминокислот His и Trp в модельном растворе желчи выявлено увеличение доли мелкогабаритной фракции и снижение доли крупногабаритных при возрастании радиусов частиц всех фракций.

Ключевые слова: ватерит, арагонит, кальцит, синтез, фазовый состав, дисперсность, кристаллизация, желчные камни

DOI: 10.31857/S0044457X22040110

ВВЕДЕНИЕ

Ионы кальция играют важную роль во многих биохимических и бионеорганических процессах в организме человека, особое место они занимают в минерализации костной и зубной тканей, а также в процессах патогенного минералообразования [1–3]. Актуальность изучения данных процессов сложно переоценить, поскольку за последние несколько десятков лет сформировалось целое направление в современной науке о материалах, связанное с патологическими кристаллами [4].

К таким кристаллам относятся, в частности, желчные камни (холелиты), образование которых в организме человека приводит к желчнокаменной болезни (холелитиазу). При этом важную роль играют состав желчи и концентрация различных ее компонентов [2, 5, 6]. Особое значение при формировании желчных камней имеет процесс образования микрочастиц карбоната кальция, свойства которых (фазовый состав, морфология, размер частиц) тесно связаны с кристаллизацией холестерина из желчи и, как след-

ствие, с ростом холелитов, что является главным фактором в определении механизма образования желчных камней [1, 2, 6]. Этот факт также подтверждается недавними исследованиями процессов кристаллизации карбоната кальция, согласно которым в отсутствие неорганических солей кальция самопроизвольная нуклеация холестерина невозможна, так как она требует пересыщения раствора $\sim 300\%$. Такая концентрация холестерина в желчи человека невозможна физиологически, поэтому нуклеация холестерина происходит в результате гетерогенной кристаллизации с участием карбоната и билирубината кальция [1, 7, 8].

В норме в состав желчи человека входят как неорганические (ионы), так и органические компоненты (желчные кислоты, лецитин, холестерин, билирубин и др.), составляющие основу сухого остатка [3, 9, 10].

Полиморфный по своей природе карбонат кальция характеризуется существованием трех различных кристаллических модификаций: кальцит (стабилен), арагонит и ватерит (метастабильны) [11].

Важно отметить, что в неорганической составляющей желчных камней преобладающей фазой является именно метастабильная модификация карбоната кальция – ватерит, а арагонит и кальцит содержатся в холелитах в примесных количествах, что непосредственно связано с условиями протекания процесса кристаллизации CaCO_3 [4–7, 12, 13].

Математическое моделирование, проведенное в исследовании [14], показывает, что аминокислоты гистидин (His), аргинин (Arg), метионин (Met) и триптофан (Trp) в составе пептида имеют сильные межфазные связи $\text{Ca}-\text{O}$, а также водородные связи $\text{O}\cdots\text{H}$ с поверхностью (001) арагонита, т.е. теоретически могут стабилизировать образование данной кристаллической модификации при осаждении CaCO_3 из раствора.

Однако теоретические расчеты требуют экспериментального подтверждения. Интерес представляет влияние данных аминокислот на карбонат кальция, осаждаемый из желчи, потому что, как было отмечено ранее, в данных условиях обычно происходит формирование ватерита. Перевод CaCO_3 в другую фазу при его кристаллизации в естественных условиях в организме человека может снизить стабильность образующихся микрочастиц, привести к ингибированию кристаллизации холестерина. Известно также, что при различных билиарных патологиях (в том числе при ЖКБ) наблюдается изменение концентрации аминокислот в желчи и крови [15].

Детальное исследование механизма и условий кристаллизации CaCO_3 , образующегося в реальных условиях в организме человека, можно проводить путем экспериментального моделирования данного процесса, а именно – синтеза и анализа получаемых образцов [2, 16–20]. Некоторые из используемых методов синтеза неорганических соединений кальция применяются и в создании современных наноматериалов [21–24].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование влияния аминокислот гистидина (His), аргинина (Arg), метионина (Met) и триптофана (Trp) при варьировании их концентраций на состав и свойства карбоната кальция, осаждаемого из желчи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подбор модельных концентраций

Модельные концентрации. Концентрация свободных аминокислот (АК) в желчи человека зависит от их концентрации в плазме крови и, как правило, имеет близкие значения [25]. В работе [26] для изучения стабилизирующей активности аминокислот по отношению к образованию ватерита из водного раствора использовали данные АК

с концентрацией 10–50 ммоль/л, что на 1–2 порядка больше концентрации АК в плазме крови.

Для повышения точности и воспроизводимости результатов экспериментального моделирования в работе при синтезе CaCO_3 использовали модельные концентрации ионов Ca^{2+} , HCO_3^- и аминокислот, в 10 раз превышающие средние концентрации этих же веществ в желчи человека. Такое пропорциональное увеличение сохраняет соотношения между концентрациями исследуемых веществ, не превышая при этом суммарную ионную силу раствора желчи, содержащего в норме и другие ионы, и позволяет проводить синтез CaCO_3 в малых объемах.

Как указано ранее, в исследовании будут рассмотрены только четыре аминокислоты, которые представляют интерес с точки зрения их влияния на кристаллизацию и фазообразование CaCO_3 . Для удобства основная информация об этих АК представлена в табл. 1.

Для синтеза карбоната кальция использовали гидрокарбонат натрия и дигидрат хлорида кальция как наиболее подходящие по химическому составу желчи человека. Информация об их концентрации с пересчетом на модельные условия представлена в табл. 2.

Синтез карбоната кальция

План эксперимента. Исследование влияния аминокислот на процесс кристаллизации CaCO_3 проводили путем варьирования модельных концентраций АК при постоянных модельных концентрациях ионов Ca^{2+} и HCO_3^- и pH в реакционной смеси. Варьирование концентраций АК осуществляли путем кратного изменения модельной концентрации в 0.5, 2 и 10 раз (табл. 3). Синтезы 2 и 3 отличались только объемами при прочих равных условиях, это необходимо для проверки воспроизводимости результатов экспериментального моделирования. Таким образом, для исследования влияния каждой из аминокислот синтезировано по пять образцов CaCO_3 . Получены также два образца CaCO_3 в отсутствие аминокислот при прочих равных условиях.

Поскольку эксперимент подразумевает получение большого числа однотипных образцов, проводили кодирование их названий. Для этого каждому синтезу (образцу) присваивали определенный порядковый номер (в порядке увеличения концентрации) и букву (однобуквенное обозначение соответствующей аминокислоты, использованной в синтезе), табл. 3.

Общая схема синтеза. Перед проведением синтеза готовили модельный раствор желчи: сухую желчь для биохимии (желчь КРС сухая, очищен-

Таблица 1. Аминокислоты, исследуемые в работах [19, 21]

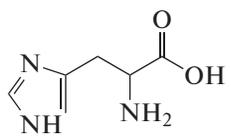
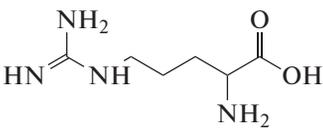
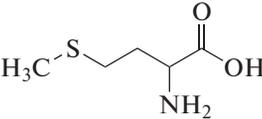
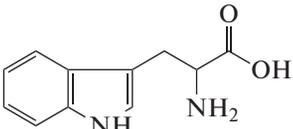
Название, сокращение	Структурная формула	M , г/моль	$C_{\text{средняя}}$, мкмоль/л	$C_{\text{модельная}}$, ммоль/л
Гистидин, His (H)		155.16	123	1.23
Аргинин, Arg (R)		174.20	132	1.32
Метионин, Met (M)		149.21	27	0.27
Триптофан, Trp (W)		204.23	60	0.60

Таблица 2. Характеристика реагентов

Реагент (формула)	Вводимый ион	M , г/моль	$C_{\text{средняя}}$ (иона), ммоль/л	$C_{\text{модельная}}$ (иона), ммоль/л
NaHCO_3	HCO_3^-	84.01	10	0.10
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca^{2+}	147.01	12	0.12

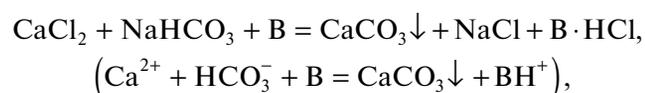
Таблица 3. Кодировка названий образцов CaCO_3 с АК

№ п/п	1	2	3	4	5
$C(\text{АК})$	$0.5C_{\text{мод}}$	$1C_{\text{мод}}$		$2C_{\text{мод}}$	$10C_{\text{мод}}$
$V(\text{синтеза}), \text{мл}$	200	200	100	200	200
Аминокислота	Название образца CaCO_3				
His (H)	H1	H2	H3	H4	H5
Arg (R)	R1	R2	R3	R4	R5
Met (M)	M1	M2	M3	M4	M5
Trp (W)	W1	W2	W3	W4	W5

Примечание. $C_{\text{мод}}$ – модельная концентрация аминокислоты.

ная, ТУ 10.02.01.112-89, Омскреактив) растворяли в дистиллированной воде в концентрации 105 г/л.

Синтез образцов CaCO_3 осуществляли по уравнению:



где B – органическое основание в составе желчи.

Основные этапы синтеза:

1. Подготовка модельного раствора желчи (200 или 100 мл).
2. Разделение его на две равные части (растворы 1 и 2).
3. Введение необходимого количества NaHCO_3 в раствор 1 и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аминокислоты в раствор 2.

4. Добавление раствора 1 из бюретки к раствору 2 на магнитной мешалке, перемешивание в течение 10 мин, доведение рН до 7.0 (с 2 М NaOH или HCl 1 : 1).

5. Введение формалина для создания 1%-ной концентрации формальдегида в полученном растворе (для консервации желчи).

6. Выдерживание полученного раствора в шкафу-термостате БИОТРОН-4 в течение 7 сут при температуре 310 ± 1 К.

7. Вакуумное фильтрование, осадок на фильтре дважды промывали дистиллированной водой по 50 мл.

8. Сушка осадка в течение 24 ч в шкафу-термостате Биотрон-4 при 310 ± 1 К, затем 24 ч в эксикаторе при комнатной температуре до постоянной массы (для удаления всей химически не связанной воды).

9. Взвешивание сухого обезвоженного порошка для определения выхода, далее его физико-химические исследования.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Россия) методом порошковой дифрактометрии в CuK_α -излучении в интервале углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.2° . Качественный и количественный анализ фазового состава образцов осуществляли в программе Match! 3 (Crystal Impact, Германия) на основе открытой кристаллографической базы данных (COD, 2020). Графическое представление дифрактограмм получено при помощи программ MS Excel 2019 и OriginPro 2021.

ИК-фурье-спектроскопию полученных порошков проводили на спектрофотометре ФСМ-2202 (Инфраспек, Россия) таблетированием с KBr с применением оригинального программного обеспечения FSPEC. Разрешение получаемых спектров – 4 см^{-1} , область сканирования – от 400 до 4000 см^{-1} . Обработку ИК-спектров выполняли в программах MS Excel 2019 и OriginPro 2021 с использованием спектральных баз данных SDBS (Aist, Япония) и ICSD (Nist, США), а также литературных источников ИК-спектров неорганических соединений [9, 28–31].

Оптическая микроскопия синтезированных образцов выполнена с помощью микроскопа XSZ-107 (Армед, Россия), оборудования TourCam (TourTek, Китай) с фотоматрицей 3.1 Мп и программы TourView.

Определение гидродинамических радиусов частиц методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) в полученных образцах осуществляли на анализаторе размера частиц Photocor Compart (Фотокор, Россия) с применением оригинального пакета программ: Photocor-FC для управления измерениями и DynaLS для последу-

ющей обработки корреляционных функций (ГОСТ Р 8.774-2011). В качестве жидкой фазы для приготовления суспензий из исследуемых порошков использовали дистиллированную воду, очищенную при помощи шприцевого фильтра Chromafil Xtra PET (Macherey-Nagel, Германия) с порами 200 нм. Концентрация анализируемых суспензий составляла 0.1 мг/мл. Порошки диспергировали в ультразвуковой ванне Ultrasonic Cleaner JP-010S (Skymen, Китай) на частоте 40 кГц в течение 10 мин.

Определение содержания ионов Ca^{2+} в пересчете на CaCO_3 в твердой фазе методом комплексонометрического титрования полученных порошков с предварительным переводом проб в раствор проводили по методике, разработанной на основе ГОСТ 21138.5-78 и ГОСТ 23268.5-78 и адаптированной под исследуемый объект. Обработка результатов выполнена с помощью программ MS Excel 2019 и OriginPro 2021.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексонометрическим методом установлено содержание кальция, пересчитанное на беспримесный стехиометрический CaCO_3 в составе синтезированных образцов. Полученные данные статистически обработаны и представлены в виде доверительных интервалов в табл. 4. Для каждой серии синтезов результаты проверены однофакторным дисперсионным анализом, достоверно установившим наличие зависимостей.

Содержание карбоната кальция варьируется. В синтезах с His и Arg наблюдается рост содержания CaCO_3 в твердой фазе при увеличении концентрации этих аминокислот в желчи. Это может быть связано с тем, что данные аминокислоты имеют основной характер. Met и Trp не имеют какого-либо сходства в своем строении и кислотно-основных свойствах, однако проявляют схожий эффект по отношению к карбонату кальция: содержание последнего в образцах уменьшается при увеличении концентрации этих аминокислот, т.е. они ингибируют кристаллизацию CaCO_3 .

Для синтезов с Met и Arg зависимости $\omega(\text{CaCO}_3)$ от концентрации АК в желчи имеют экспоненциальный вид, это видно из коэффициентов корреляции при наложении такой зависимости на имеющиеся точки (рис. 1).

Исследование образцов методом качественно-РФА показало присутствие ватерита в качестве основной фазы в составе всех образцов, пики при углах $2\theta = 24.9^\circ, 27.0^\circ, 32.7^\circ, 44.5^\circ, 50.0^\circ$ являются наиболее интенсивными и визуально различимыми. Арагонит ($2\theta = 26.3^\circ, 27.3^\circ, 38.5^\circ, 33.2^\circ, 36.2^\circ, 43.0^\circ, 46.0^\circ$ и др.) и кальцит ($2\theta = 29.4^\circ, 39.5^\circ, 43.1^\circ, 48.5^\circ$ и др.) также обнаружены во всех порошках, однако в значительно меньшем количе-

стве. Дифрактограммы всех синтезированных образцов CaCO_3 имеют почти идентичный вид, отличаясь лишь небольшим набором пиков и их относительной интенсивностью. На рис. 2 представлены дифрактограммы порошков, полученных в присутствии аргинина. Для всех линеек синтезов можно отметить смещение характеристических углов отражения в область меньших углов 2θ (максимальный сдвиг $\sim 1.5^\circ$) без изменения общего вида дифрактограмм при повышении концентрации аминокислот в желчи, что свидетельствует об увеличении межплоскостных расстояний в кристаллической структуре образующейся кристаллической фазы CaCO_3 . Это может быть вызвано внедрением в кристаллическую структуру карбоната кальция объемных анионов аминокислотных остатков.

Более подробный количественный РФА установил содержание ватерита, арагонита и кальцита в кристаллической фазе. В табл. 5 видно изменение содержания арагонита в полученных порошках.

Интерес представляет наличие зависимости (достоверно установлен дрейф) между содержанием арагонита в твердой фазе и концентрацией аминокислоты в желчи для синтезов с Met и Arg: содержание фазы арагонита увеличивается с ростом концентрации данных аминокислот. Для образцов CaCO_3 с His наблюдается обратная зависимость. Для синтезов в желчи с Tgr таковая зависимость отсутствует.

Результаты ИК-фурье-спектроскопии коррелируют с данными предыдущих анализов. ИК-спектры полученных образцов содержат все характеристические колебания треугольного аниона CO_3^{2-} : невырожденное полносимметричное валентное колебание ν_1 (ν_s) при $1040\text{--}1110\text{ см}^{-1}$; дважды вырожденное симметричное деформационное колебание ν_2 (δ_s) при $856\text{--}875\text{ см}^{-1}$; трижды вырожденное асимметричное валентное колебание ν_3 (ν_{as}) при $1408\text{--}1490\text{ см}^{-1}$; трижды вырожденное деформационное колебание ν_4 (δ_{as}) при $700\text{--}745\text{ см}^{-1}$.

Остальные полосы в ИК-спектрах характеризуют функционально-групповой состав органической составляющей полученных порошков. Для всех образцов характерно наличие пиков при $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, включающих валентные колебания связей C—H, перекрывающиеся с валентными колебаниями связи N—H, характерными для билирубина, лецитина и аминокислот. Во всех спектрах при $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса колебаний связи O—H, включенной в водородную связь, характерная для холестерина и лецитина. При 2350 см^{-1} наблюдаются паразитные пики валентных колебаний связи C=O углекислого газа воздуха. В области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$

Таблица 4. Содержание CaCO_3 в синтезированных образцах в пересчете с содержания Ca^{2+} , установленного комплексонометрически

Аминокислота	C(AK)	Образец	$\omega(\text{CaCO}_3)$, %
Без АК	$0C_{\text{мод}}$	01	42.9 ± 0.4
		02	41.2 ± 0.4
		Среднее	42.1 ± 0.7
His (H)	$0.5C_{\text{мод}}$	H1	43.6 ± 1.0
		H2	46.9 ± 0.9
		H3	46.3 ± 0.7
		Среднее	46.6 ± 0.5
	$10C_{\text{мод}}$	H4	52.2 ± 1.2
Met (M)	$0.5C_{\text{мод}}$	M1	40.1 ± 0.6
		M2	38.4 ± 0.4
		M3	39.8 ± 0.5
		Среднее	39.1 ± 0.6
	$10C_{\text{мод}}$	M4	34.3 ± 0.7
Arg (R)	$0.5C_{\text{мод}}$	R1	45.0 ± 0.6
		R2	48.2 ± 1.7
		R3	49.0 ± 0.9
		Среднее	48.6 ± 0.8
	$10C_{\text{мод}}$	R4	52.7 ± 0.8
Tgr (W)	$0.5C_{\text{мод}}$	W1	40.4 ± 0.8
		W2	35.6 ± 1.3
		W3	36.8 ± 1.4
		Среднее	36.2 ± 0.9
	$10C_{\text{мод}}$	W4	31.2 ± 1.7
	W5	32.9 ± 1.2	
Среднее содержание по всем образцам			~ 42.7

присутствует набор пиков, отвечающих валентным колебаниям карбоксилат-аниона O—C—O⁻ и деформационным колебаниям связи N—H в билирубине и группы NH_3^+ в аминокислотах.

Важно, что в сериях синтезов с Met и Tgr для полученных образцов не наблюдается каких-либо значимых качественных изменений в соответствующих ИК-спектрах. В данном случае концентрация аминокислот недостаточна для их влияния на структурно-групповой состав получаемых порошков. В синтезах с His и Arg (рис. 3) действие аминокислот более явное: с увеличением их концентрации в желчи происходит рост интен-

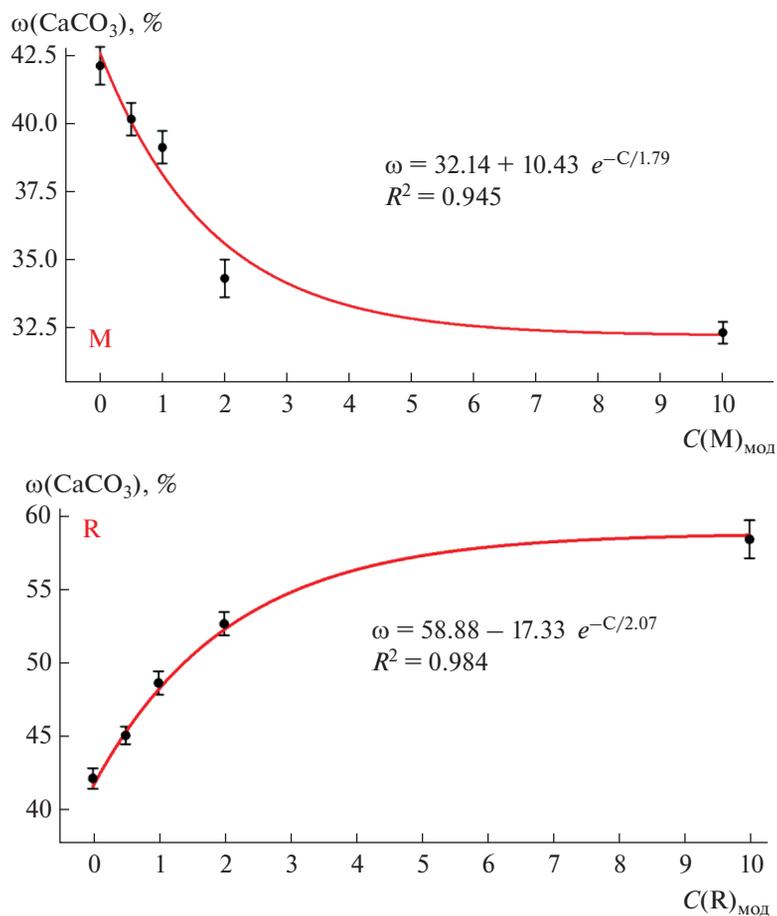


Рис. 1. Зависимости содержания CaCO_3 (в пересчете с содержания Ca^{2+}) в синтезированных образцах от концентрации Met (M) и Arg (R) в желчи.

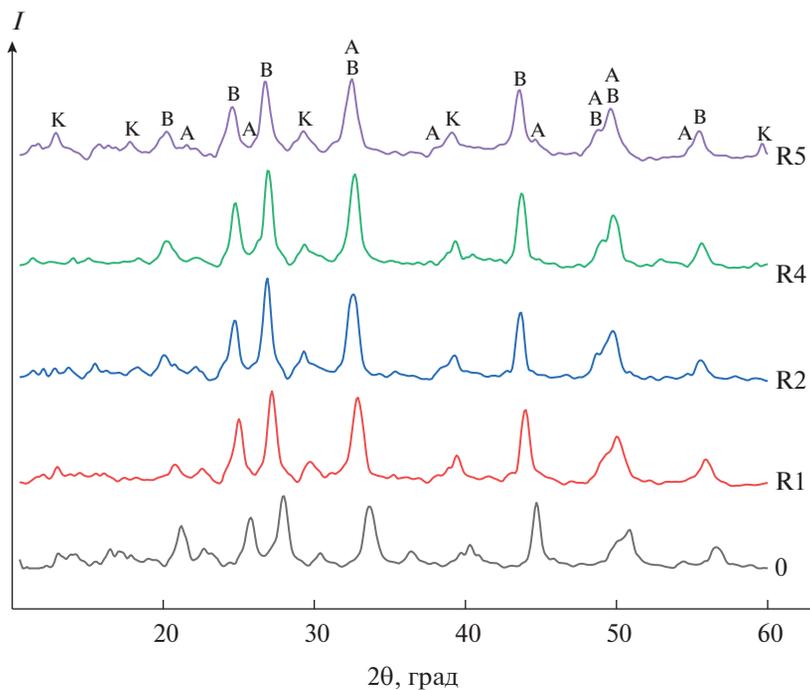


Рис. 2. Дифрактограммы образцов CaCO_3 , полученных в присутствии Arg в желчи (А – арагонит, В – ватерит, К – кальцит).

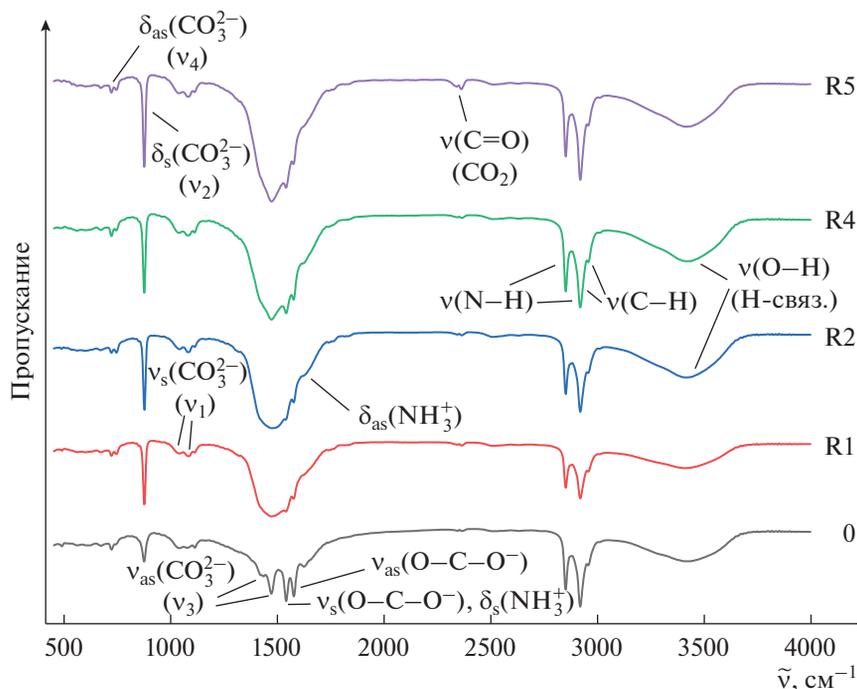
Таблица 5. Фазовый состав образцов (%), установленный методом РФА (А – арагонит, В – ватерит, К – кальцит)

$C(АК)_{\text{мод}}$		$0C_{АК}$	$0.5C_{АК}$	$1C_{АК}$			$2C_{АК}$	$10C_{АК}$
код образца		X0	X1	X2	X3	Среднее	X4	X5
Аминокислота (X)	His (H)	85.0 В 12.5 А 2.5 К	80.7 В 12.5 А 6.8 К	92.1 В 7.5 А 0.4 К	87.4 В 7.5 А 5.1 К	89.8 В 7.5 А 2.7 К	89.5 В 3.0 А 7.5 К	88.8 В 3.7 А 7.5 К
	Met (M)		82.4 В 8.5 А 9.1 К	79.3 В 8.7 А 12.0 К	80.7 В 6.6 А 12.7 К	80.0 В 7.7 А 12.3 К	83.0 В 9.2 А 7.8 К	73.2 В 19.1 А 7.7 К
	Arg (R)		82.4 В 9.8 А 7.8 К	81.3 В 10.7 А 8.0 К	86.5 В 8.9 А 4.6 К	83.9 В 9.8 А 6.3 К	78.1 В 12.8 А 9.1 К	66.0 В 23.1 А 10.9 К
	Trp (W)		78.2 В 11.3 А 10.5 К	84.7 В 11.8 А 3.5 К	89.2 В 8.0 А 2.8 К	86.9 В 9.9 А 3.2 К	79.3 В 15.0 А 5.7 К	88.1 В 9.5 А 2.4 К

сивности колебаний при 875 см^{-1} и $1480\text{--}1490\text{ см}^{-1}$, указывающий на повышение доли карбоната кальция в составе твердой фазы, причем полоса колебаний ν_3 принимает вид, характерный для арагонита, что коррелирует с данными определения $\omega(\text{CaCO}_3)$ в твердой фазе и результатами РФА. С ростом концентрации аминокислот становятся также более интенсивными пики деформационных колебаний группы NH_3^+ и валентных колебаний группы O-C-O^- при $1540\text{--}1640\text{ см}^{-1}$,

что может говорить о повышении содержания данных аминокислот в составе синтезированных порошков, где они могут присутствовать как в свободном виде в смеси с аморфной и органической фазами, так и в адсорбированном состоянии на поверхности кристаллических фаз карбоната кальция.

Данные оптической микроскопии подтверждают результаты всех предыдущих исследований: основу всех образцов составляют сферолитические микрочастицы ватерита (до $\sim 10\text{ мкм}$) [2, 5].

**Рис. 3.** ИК-спектры образцов CaCO_3 , полученных в присутствии Arg в желчи.

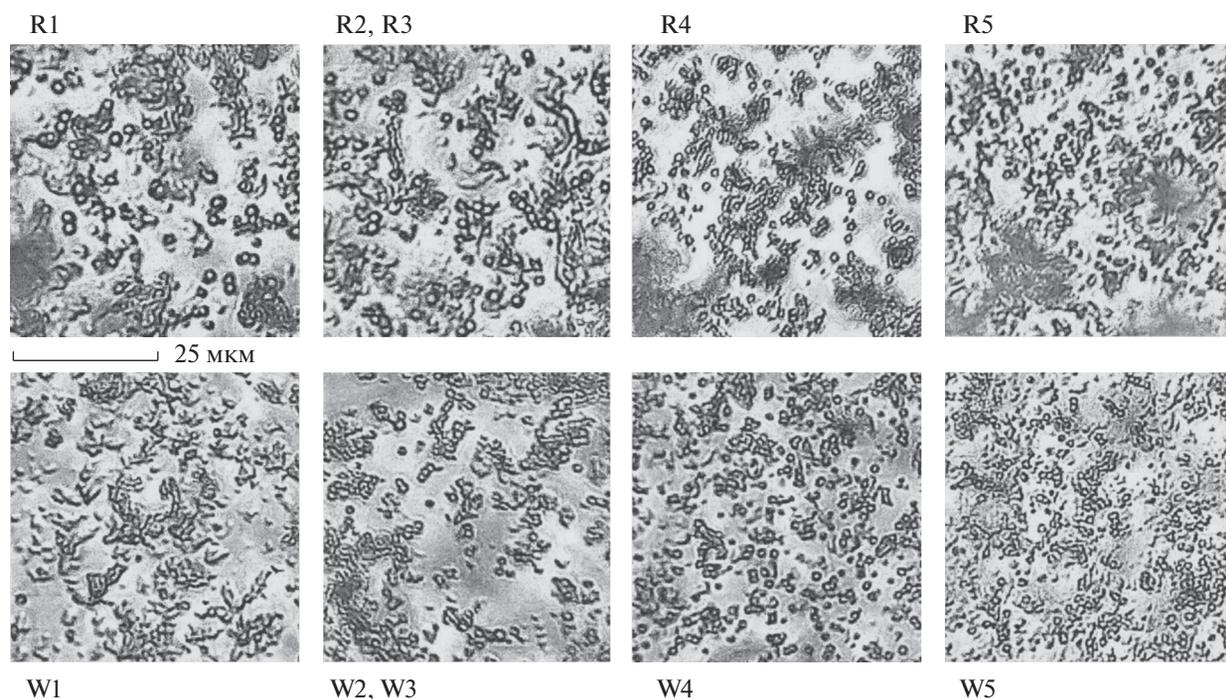


Рис. 4. Микрофотографии образцов CaCO_3 , синтезированных в присутствии Arg и Trp.

В образцах, синтезированных с His и Met, наблюдается большое количество агломерированных частиц и аморфных включений органической природы, число сферолитов ватерита уменьшается с увеличением концентрации данных аминокислот в желчи. Для образцов, полученных в присутствии Arg и Trp (рис. 4), наблюдается наибольшее число сферических частиц ватерита, причем с ростом концентрации этих аминокислот в желчи происходит увеличение числа таких частиц и уменьшение их размера.

Методом ФКС установлены размеры и объемные доли частиц во фракциях порошка размером <10 мкм для всех исследуемых образцов. Результаты измерений каждого из синтезированных порошков представлены в табл. 6 в виде доверительных интервалов. Для большинства образцов наблюдается тримодальное распределение частиц по размерам. Таким образом, порошки характеризуются наличием трех фракций: I фракция — частицы радиусом порядка сотых микрометра; II фракция — частицы радиусом порядка десятых микрометра; III фракция — частицы радиусом порядка единиц микрометра. В образцах 01, 02, Н1, Н2, Н3, М1, М4, М5) распределение частиц по размерам носит бимодальный характер.

По фракционному составу полученных образцов CaCO_3 методом однофакторного дисперсионного анализа можно определить наличие зависимостей между концентрацией аминокислот в желчи, размером частиц каждой фракции и их

объемной долей в составе общей фракции радиусом до 10 мкм.

В синтезе с His при увеличении концентрации аминокислоты в желчи происходит рост размера частиц фракций II и III, понижение их содержания и увеличение доли фракции I (ее появление в составе осадков наблюдается при увеличении $C_{\text{мод}}$ гистидина до $2C_{\text{мод}}$ и $10C_{\text{мод}}$).

В серии образцов, полученных с Met, фракция I появляется только при концентрации метионина $1C_{\text{мод}}$. Размер частиц практически не изменяется (незначительно снижается после скачкообразного увеличения при $1C_{\text{мод}}$) при увеличении концентрации Met в желчи, однако содержание фракций II и III варьируется, при $1C_{\text{мод}}$ происходит скачкообразное изменение их содержания.

Образцы, полученные в присутствии Arg, характеризуются полным набором всех трех фракций. Радиусы частиц практически не изменяются при увеличении концентрации аминокислоты в желчи, однако средний размер фракции I достоверно отличается от размера частиц, полученных в отсутствие аминокислот. Для фракций II и III наблюдается скачкообразное изменение их долей при $1C_{\text{мод}}$ аргинина с повышением доли фракции II и снижением доли фракции III при дальнейшем введении АК.

Синтезированные с Trp осадки характеризуются фракцией I, достоверно большей по размерам, чем образцы без АК, при этом с ростом кон-

Таблица 6. Радиусы частиц (r) и объемные доли (w) их фракций в образцах

АК	C(АК)	Образец	Номер фракции					
			I		II		III	
			r , мкм	w , %	r , мкм	w , %	r , мкм	w , %
Без АК	0C _{мод}	01	—	—	0.14 ± 0.02	27.8 ± 5.6	4.6 ± 0.6	72.2 ± 7.9
		02	—	—	0.16 ± 0.02	29.8 ± 2.7	4.9 ± 0.3	70.2 ± 5.1
		Среднее	—	—	0.15 ± 0.01	28.8 ± 2.8	4.7 ± 0.3	71.2 ± 3.8
His (H)	0.5C _{мод} 1C _{мод}	H1	—	—	0.19 ± 0.01	47.1 ± 7.6	5.5 ± 0.5	52.9 ± 3.0
		H2	—	—	0.19 ± 0.02	41.1 ± 5.9	4.1 ± 0.5	58.9 ± 7.3
		H3	—	—	0.19 ± 0.01	39.8 ± 6.5	3.9 ± 0.4	60.2 ± 6.6
		Среднее	—	—	0.19 ± 0.01	40.4 ± 3.7	4.0 ± 0.2	59.6 ± 4.4
	2C _{мод} 10C _{мод}	H4	0.042 ± 0.006	8.8 ± 1.1	0.28 ± 0.04	49.6 ± 6.4	3.8 ± 0.7	41.6 ± 5.0
H5	0.049 ± 0.002	23.4 ± 1.8	0.55 ± 0.05	36.9 ± 4.6	5.8 ± 0.3	39.7 ± 4.1		
Met (M)	0.5C _{мод} 1C _{мод}	M1	—	—	0.12 ± 0.02	23.7 ± 2.8	6.1 ± 0.8	76.3 ± 4.3
		M2	0.044 ± 0.011	12.9 ± 4.5	0.24 ± 0.03	47.0 ± 2.0	5.2 ± 0.8	40.1 ± 3.7
		M3	0.043 ± 0.007	12.8 ± 1.7	0.23 ± 0.03	50.9 ± 1.2	4.8 ± 0.8	36.3 ± 1.6
		Среднее	0.044 ± 0.005	12.9 ± 2.0	0.23 ± 0.02	48.9 ± 1.8	5.0 ± 0.5	38.2 ± 2.0
	2C _{мод} 10C _{мод}	M4	—	—	0.18 ± 0.02	35.3 ± 3.8	4.8 ± 0.7	64.7 ± 4.9
M5	—	—	0.15 ± 0.01	26.1 ± 2.4	4.2 ± 0.4	73.9 ± 1.8		
Arg (R)	0.5C _{мод} 1C _{мод}	R1	0.055 ± 0.009	4.4 ± 0.9	0.24 ± 0.03	49.8 ± 4.5	4.8 ± 0.6	45.8 ± 2.9
		R2	0.039 ± 0.003	2.4 ± 0.4	0.21 ± 0.01	59.7 ± 1.4	3.5 ± 0.3	37.9 ± 1.9
		R3	0.031 ± 0.009	3.2 ± 0.8	0.22 ± 0.03	57.0 ± 3.0	3.7 ± 0.4	39.8 ± 2.1
		Среднее	0.034 ± 0.006	2.3 ± 0.3	0.22 ± 0.01	58.4 ± 2.3	3.6 ± 0.2	38.8 ± 1.2
	2C _{мод} 10C _{мод}	R4	0.035 ± 0.007	1.8 ± 0.4	0.21 ± 0.03	40.3 ± 4.1	4.6 ± 0.5	57.9 ± 2.4
R5	0.039 ± 0.004	6.0 ± 1.5	0.23 ± 0.04	36.4 ± 4.5	4.1 ± 0.4	57.7 ± 3.5		
Тгр (W)	0.5C _{мод} 1C _{мод}	W1	0.036 ± 0.003	8.3 ± 1.1	0.27 ± 0.03	36.9 ± 3.4	7.0 ± 0.4	54.8 ± 2.8
		W2	0.053 ± 0.006	2.3 ± 0.7	0.22 ± 0.01	43.3 ± 3.8	7.8 ± 1.3	54.4 ± 6.4
		W3	0.045 ± 0.005	1.8 ± 0.4	0.24 ± 0.01	46.1 ± 5.2	7.0 ± 0.9	52.1 ± 3.4
		Среднее	0.049 ± 0.004	2.1 ± 0.4	0.23 ± 0.01	44.7 ± 2.8	7.4 ± 0.7	53.2 ± 3.1
	2C _{мод} 10C _{мод}	W4	0.042 ± 0.001	1.8 ± 0.6	0.25 ± 0.03	38.6 ± 4.5	7.1 ± 1.1	59.6 ± 4.9
W5	0.042 ± 0.004	16.2 ± 1.7	0.26 ± 0.02	46.7 ± 1.7	9.1 ± 1.3	37.1 ± 2.6		

центрации Тгр размеры фракций I и II практически не изменяются, а размер фракции III возрастает. Доля фракций I и II снижается, а III — увеличивается при повышении концентрации Тгр в желчи. Такой эффект снижения доли “крупных” частиц и повышения доли “малых” может иметь ингибирующее действие на рост и агрегацию образующихся холелитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезировано 22 образца карбоната кальция в желчи при варьировании концентрации аминокислот His, Met, Arg и Тгр.

Комплексонометрическим титрованием установлено содержание кальция в пересчете на CaCO₃ в составе твердой фазы всех синтезированных образцов. Максимальный выход по CaCO₃ имеют образцы, полученные с Arg, минимальный — с

Met. Повышение концентрации аминокислоты приводит к росту массовой доли карбоната кальция в случае с His и Arg и к ее снижению в синтезах с Met и Тгр. Замечено ингибирующее действие Met на кристаллизацию CaCO₃ и образование осадка в желчи в целом.

С помощью РФА установлено, что основным компонентом фазового состава всех полученных порошков является ватерит. Для аминокислот Met и Arg доказан их стабилизирующий эффект по отношению к метастабильному арагониту: с ростом их концентрации в желчи происходит увеличение массовой доли арагонита в составе твердой фазы. Это может иметь ингибирующий эффект на дальнейший рост и агрегацию желчных камней, так как арагонит отличается от ватерита своей морфологией, дзета-потенциалом и, как следствие, адгезией к холестерину. Результаты

ИК-фурье-спектроскопии коррелируют с данными РФА.

Оптическая микроскопия показала присутствие сферолитов ватерита во всех полученных порошках. Методом ФКС установлено, что микрочастицы карбоната кальция радиусом <10 мкм представлены тремя фракциями. Наибольший интерес представляют синтезы с His и Trp, в которых с ростом концентрации аминокислот наблюдается увеличение доли мелкоразмерной фракции и снижение доли крупноразмерных фракций. Радиус частиц всех фракций при этом возрастает.

Полученные результаты указывают на необходимость дальнейшего исследования минералообразования в желчи человека на модельных системах с целью выявления механизмов, установления функциональных зависимостей и определения причин образования зародышей желчных камней. В дальнейшем планируется исследование влияния рассмотренных в работе аминокислот на состав и свойства CaCO₃ в иной области концентраций и при их совместном присутствии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов Д.Г. // Якутский медицинский журн. 2015. № 4. С. 91.
2. Golovanova O.A., Leonchuk S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 449. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040063>
3. Guyton A.C., Hall J.E. Textbook of Medical Physiology. Elsevier Inc., 2006. 1152 p.
4. Poloni L.N., Ward M.D. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 477. <https://doi.org/10.1021/cm402552v>
5. Пальчик Н.А., Столтовская В.Н., Мороз Т.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 12. С. 2080.
6. Машина Е.В., Макеев Б.А., Филиппов В.Н. // Изв. Томск. политех. ун-та. 2015. Т. 326. № 1. С. 34.
7. Голованова О.А., Леончук С.С. // Вестник ОмГУ. 2019. Т. 24. № 2. С. 66. [https://doi.org/10.25513/1812-3996.2019.24\(2\).66-73](https://doi.org/10.25513/1812-3996.2019.24(2).66-73)
8. Neubrand M.W., Carey M.C., Laue T.M. // Biochemistry. 2015. V. 54. № 45. P. 6783. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.5b00874>
9. Саблин О.А., Гриневиц В.Б., Успенский Ю.П. и др. Функциональная диагностика в гастроэнтерологии. СПб: ВМедА, 2002 г.
10. Cheng C.-Y., Oh H., Wang T.-Y. et al. // Langmuir. 2014. V. 30. № 34. P. 10221. <https://doi.org/10.1021/la502380q>
11. Al Otari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A. et al. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. V. 41. Burlington: Academic Press, 2016. 132 p. <https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003>
12. Ros E., Navarro S., Fernandez I. et al. // Gastroenterology. 1986. V. 91. № 3. P. 703. [https://doi.org/10.1016/0016-5085\(86\)90642-6](https://doi.org/10.1016/0016-5085(86)90642-6)
13. Yu J.-K., Pan H., Huang S.-M. et al. // Asian J. Surgery. 2013. V. 36. № 1. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.asjsur.2012.06.001>
14. Poudel L., Tamerler C., Misra A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 51. P. 28354. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10004>
15. Климович И.И., Дорошенко Е.М., Странко В.П. и др. // Журн. ГрГМУ. 2008. № 1. С. 14.
16. Evans D., Webb P. B., Penkman K. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 8. P. 4300. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00003>
17. Lee S.W., Choi C.S. // Cryst. Growth Des. 2007. V. 7. № 8. P. 1463. <https://doi.org/10.1021/cg0700420>
18. Trubitsyn M.A., Hung H.V., Furda L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 654. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050211>
19. Zakharov N.A., Koval E.M., Aliev A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 305. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030219>
20. Golovanova O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 65. № 3. P. 305. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030043>
21. Fakhrullin R.F., Bikmullin A.G., Nurgaliev D.K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 9. P. 1847. <https://doi.org/10.1021/am9003864>
22. Serov N., Darmoroz D., Lokteva A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 11969. <https://doi.org/10.1039/D0CC05502F>
23. Hou W.-T., Feng Q.-L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 5. P. 1086. <https://doi.org/10.1021/cg0504861>
24. Lauth V., Loretz B., Lehr C.-M. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 11. P. 3796. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00769>
25. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
26. Hood M.A., Landfester K., Munoz-Espi R. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 3. P. 1077. <https://doi.org/10.1021/cg401580y>
27. Марри Р., Греннер Д., Мейес П. и др. Биохимия человека. Пер. с англ. М.: Мир; Бином, 2009. 797 с.
28. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley Online Library, 2008. 419 p. <https://doi.org/10.1002/9780470405840>
29. Егоров Н.Б., Шагалов В.В. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов. Томск: Изд-во ТПУ, 2012. 20 с.
30. Silverstein R.M., Webster F.X., David J.K. et al. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley, 2014. 464 p.
31. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов. М.: Геологический факультет МГУ, 2008. 98 с.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.631+544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СТАННАТА
ГАДОЛИНИЯ В ОБЛАСТИ 0–350 К© 2022 г. К. И. Печковская^а*, Г. Е. Никифорова^а, А. В. Тюрин^а, О. Н. Кондратьева^а,
А. В. Гуськов^а, М. А. Рюмин^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

Теплоемкость поликристаллического станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$ впервые экспериментально изучена методами релаксационной и адиабатической калориметрии в интервале 2.35–350.35 К. Значения теплоемкости, полученные двумя независимыми методами, в перекрывающемся интервале практически совпадают и хорошо согласуются с литературными данными по теплоемкости станната гадолия ниже 7 К. Показано, что низкотемпературная аномалия теплоемкости, обусловленная магнитным переходом из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при $T_N = 1.015$ К, продолжается до 21 К. На основе полученных значений теплоемкости $C_p^\circ(T)$ рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $Gd_2Sn_2O_7$ в интервале 0–350 К. Определена энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К), энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ (298.15 К) и характеристическая температура Дебая Θ_D станната гадолия.

Ключевые слова: $Gd_2Sn_2O_7$, структура пироксала, термодинамика, калориметрия

DOI: 10.31857/S0044457X22040158

ВВЕДЕНИЕ

Соединения состава $RE_2X_2O_7$ ($RE = R3Э$, $X = Zr, Hf, Sn, Ti$) со структурой пироксала вызывают повышенный исследовательский интерес, связанный с их уникальными характеристиками: высокими температурами плавления, отсутствием фазовых превращений в широком температурном диапазоне, низкой теплопроводностью, высокой ионной проводимостью, химической инертностью, а также высокими параметрами прочности. Перспективные свойства станнатов редкоземельных элементов позволяют использовать керамику на основе этих соединений в качестве электрохимических сенсоров [1], кислород-ионных проводников [2], катализаторов [3], матриц для утилизации радиоактивных отходов (поскольку ионный радиус гадолия близок к радиусу амриция) [4].

В структуре пироксала атомы редкоземельного элемента образуют подрешетку, состоящую из связанных вершинами тетраэдров, для которой характерно возникновение геометрической магнитной фрустрации при понижении температуры. Спин-спиновые корреляции и другие обменные и дипольные взаимодействия, возникающие при охлаждении из парамагнитного состояния,

способствуют возникновению нестандартных низкотемпературных термодинамических свойств и магнитных состояний, таких как спиновые стекла, спиновый лед [5–8]. Поэтому большое внимание уделяется изучению магнитных свойств и структурных искажений геометрически фрустрированного антиферромагнетика $Gd_2Sn_2O_7$ в области экстремально низких температур [9–11].

Теплоемкость станната гадолия ранее была изучена в интервалах 0.1–0.8 [9] и 0.35–7.0 К [12]. На температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ было обнаружено широкое гало, на которое накладывается острый пик с максимумом при 1.015 К и амплитудой 120 Дж/(К моль Gd). Такая высокая амплитуда пика позволила авторам [12] утверждать, что данный переход относится к переходам первого рода. Однако при температуре фазового перехода T_N реализуется лишь 40% магнитной энтропии, т.е. аномалия теплоемкости должна наблюдаться и при более высоких температурах. Отметим, что данные по теплоемкости $Gd_2Sn_2O_7$ выше 7 К в литературе не найдены.

Целью настоящей работы является исследование теплоемкости $Gd_2Sn_2O_7$ в интервале 0–350 К, согласование полученных данных с литературными значениями в области магнитного перехода и

расчет термодинамических характеристик станната гадолия в изучаемом температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация образцов

В качестве исходных реагентов использовали оксид олова SnO_2 (чистота 99.0%, Русхим) и предварительно прокаленный при 1000°C оксид гадолия Gd_2O_3 (чистота 99.9%, Химмед).

Образец станната гадолия $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ получали постадийно методом твердофазного синтеза при температурах 1000, 1200 и 1400°C . Смесь оксидов первоначально гомогенизировали в агатовой ступке под слоем ацетона. После каждой стадии отжига проводили дополнительную гомогенизацию смеси без добавления растворителей. На первых двух стадиях отжиг проводили 24 ч, на последней стадии – 4 ч.

Фазовый состав полученных порошков на всех стадиях синтеза изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре фирмы Bruker Advance D8 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, никелевый фильтр, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}65^\circ$ с шагом 0.0133° и временем накопления сигнала 0.3 с. Для интерпретации данных РФА использовали программу Bruker Diffrac.Eva и базу данных ICDD PDF-2. Кристаллографические параметры определяли с использованием программного обеспечения TOPAS-R (Bruker).

Химическую чистоту однофазного образца и соотношение катионов контролировали с помощью ретгенофлуоресцентного спектрометра Bruker M4 TORNADO, оснащенного трубкой с родиевым анодом и поликапиллярной линзой. Точность анализа составляет 5% от измеряемой величины.

Форма и размер частиц оценены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) фирмы JEOL JCM-7000 NeoScope.

Измерение теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора

Измерение теплоемкости в температурном диапазоне 2.35–35.04 К выполнено методом релаксационной калориметрии на установке PPM-9 Quantum Design по методике, описанной ранее в [13]. В диапазоне 5.11–350.35 К измерения проводили с помощью адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, Россия) в атмосфере гелия ($p = 30 \text{ кПа}$). В качестве эталонных образцов использовали бензойную кислоту марки “К-2” (99.99%), медь (99.999%), синтетический сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99.999%). Установлено, что погрешность измерений достигает 2% ниже 15 К, 0.8% – в диапазоне температур 15–

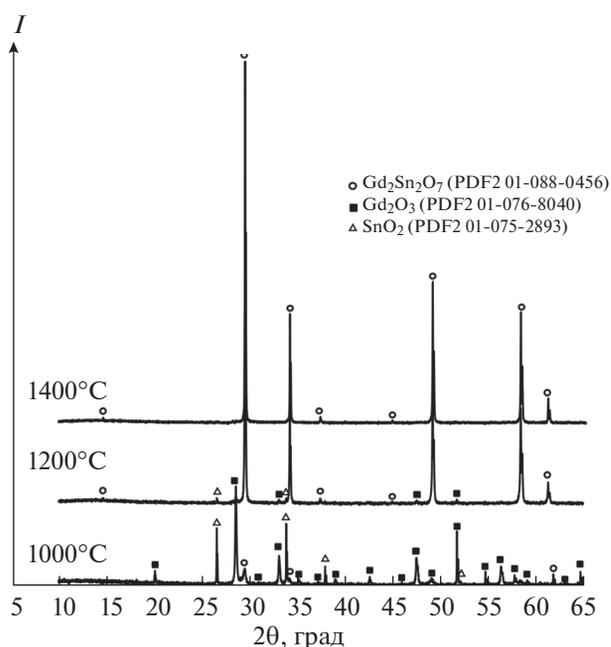


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных в результате постадийной термической обработки стехиометрической смеси Gd_2O_3 и SnO_2 .

50 К, 0.2% – выше 50 К. Более детальное описание установок и методик измерения теплоемкости приведено в [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и исследование образца $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Согласно литературным данным, твердофазный синтез пирохлоров состава $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ требует продолжительного высокотемпературного отжига (например, при $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ 5 сут [15], 1600°C 10 ч [16], 1400°C 24 ч [17], 1700°C 10 ч [18]). Для определения оптимальной температуры синтеза и снижения времени отжига при высоких температурах была проведена постадийная термическая обработка стехиометрической смеси исходных оксидов при температурах 1000, 1200 и 1400°C . Динамику превращения простых оксидов в $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ прослеживали методом РФА после каждого этапа отжига смеси. Рентгенограммы образцов $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, синтезированных при указанных температурах, представлены на рис. 1. Видно, что взаимодействие компонентов начинается уже при 1000°C , однако после отжига в течение 24 ч количество целевой фазы составляло лишь 7%. Как и для ранее изученного станната лантана [14], формирование $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ начинается при 1200°C , но длительности отжига оказалось недостаточно для получения однофазного образца. В результате дополнительного отжига при 1400°C

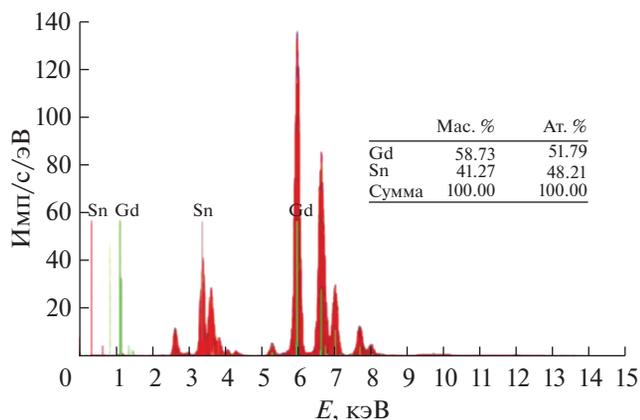


Рис. 2. μ -XRF спектр $Gd_2Sn_2O_7$.

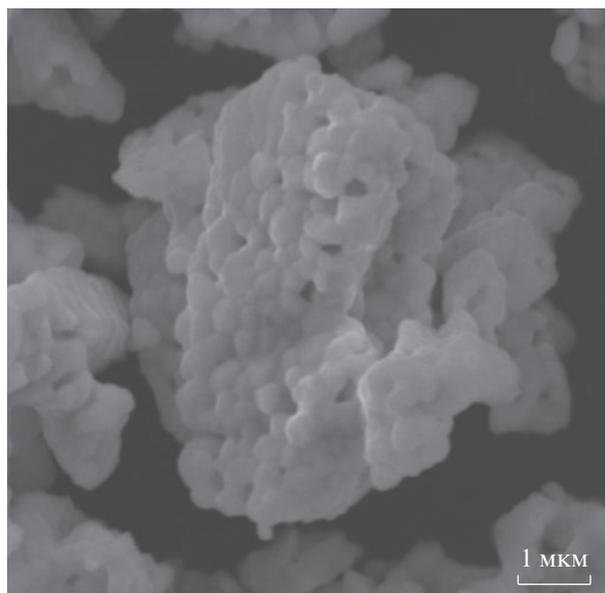


Рис. 3. Микрофотография станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$.

в течение 4 ч был получен поликристаллический порошок станната гадолия бежевого цвета.

На дифрактограмме полученного образца все дифракционные рефлексы соответствуют кубической структуре пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a = 10.459(1)$ Å и объемом $V = 1144.2(1)$ Å³, что хорошо согласуется с литературными данными [15, 19–21].

Результаты элементного анализа образца $Gd_2Sn_2O_7$, выполненного методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, представлены на рис. 2. Среднее соотношение Gd к Sn, вычисленное на основании 10 точек, близко к 1 : 1. Небольшое отклонение от стехиометрии лежит в пределах погрешности метода анализа.

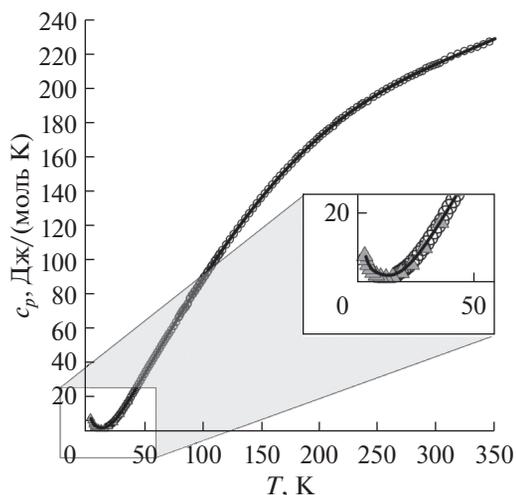


Рис. 4. Экспериментальные значения теплоемкости $Gd_2Sn_2O_7$, полученные методами релаксационной (треугольники) и адиабатической (кружки) калориметрии, и температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$, рассчитанная по уравнению (1) (сплошная линия), в интервале 0–350 К.

Микрофотографии полученного станната гадолия представлены на рис. 3. Поликристаллический образец $Gd_2Sn_2O_7$ представляет собой совокупность ограненных частиц округлой формы, связанных в агломераты. Следует отметить узкое распределение частиц по размерам, средний диаметр составляет ~ 400 нм.

Теплоемкость $Gd_2Sn_2O_7$

На рис. 4 приведены экспериментальные значения молярной теплоемкости $Gd_2Sn_2O_7$ в области низких температур, полученные методом релаксационной (2.35–35.04 К, 50 экспериментальных точек) и адиабатической калориметрии (5.11–350.35 К, 141 экспериментальная точка), а также сглаженные значения теплоемкости в области 3–350 К. На вставке видно, что в интервале температур 6–35 К данные, полученные двумя различными методами, совпадают в пределах точности экспериментов. Поэтому весь набор экспериментальных точек был аппроксимирован единым уравнением, представляющим собой линейную комбинацию ортонормированных полиномов [22]:

$$C_p = \sum_0^m A_j U^j, \quad \text{где } U = \ln\left(\frac{T}{400}\right). \quad (1)$$

Значения полиномиального множителя A_j приведены в табл. 1.

Выше 15 К теплоемкость станната гадолия закономерно увеличивается с ростом температуры без каких-либо аномалий на зависимости

$C_p(T)$. При этом ниже 15 К наблюдается увеличение теплоемкости с понижением температуры, связанное с антиферромагнитным упорядочением ионов Gd^{3+} . В данной работе мы зафиксировали нисходящую ветвь низкотемпературной аномалии теплоемкости, обусловленной магнитным фазовым переходом первого рода при температуре 1.015 К, изученным ранее Бонвиллем [12]. Сопоставление результатов настоящей работы с литературными данными приведено на рис. 5. Небольшое расхождение кривых теплоемкости в области 2.5–3 К (не более 6%) не внесет дополнительной неопределенности в дальнейшие термодинамические расчеты.

Для корректного расчета термодинамических функций необходимо экстраполировать температурную зависимость теплоемкости к 0 К. Поэтому в области магнитного фазового перехода решеточную составляющую теплоемкости станната гадолиния принимали пропорциональной кубу температуры и рассчитывали по формуле:

$$C_p^\circ(T) = aT^3 = 0.00051T^3. \quad (2)$$

Температуру возникновения спин-спиновых корреляций при охлаждении парамагнитного $Gd_2Sn_2O_7$ определяли по разности значений теплоемкости, рассчитанных по уравнениям (1) и (2). Эта разница принимает нулевое значение при ~21 К.

На основе сглаженных значений теплоемкости $C_p^\circ(T)$ с учетом низкотемпературных данных работ [9, 12] рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций станната гадолиния (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и приведенной энергии Гиббса

Таблица 1. Коэффициенты A_j в уравнении (1)

j	A_j , Дж/(К моль)
0	246.6459
1	158.8691
2	313.7606
3	674.342815399
4	704.91285256
5	423.0413224
6	157.89121773
7	37.288063114
8	5.418519916
9	0.4420608898
10	0.01549398577
σ^2	0.041099

$\Phi^\circ(T) = (H^\circ(T) - H^\circ(0))/T - S^\circ(T)$) (табл. 2). Молярная магнитная энтропия фазового перехода ΔS^{mag} при 21 К составила 35.07 Дж/(К моль), что сопоставимо с величиной максимальной энтропии магнитной подсистемы, определяемой как $R \ln(2J + 1) = R \ln 8 = 17.3$ Дж/(К моль Gd), т.е. 34.6 Дж/(К моль $Gd_2Sn_2O_7$).

По коэффициенту a уравнения (2) было рассчитано значение характеристической температуры Дебая Θ_D станната гадолиния, равное 347 К. Это значение сопоставимо с величиной Θ_D для $La_2Sn_2O_7$ ($\Theta_D = 339$ К), рассчитанной по коэффициенту a решеточного вклада, приведенному в работе [14].

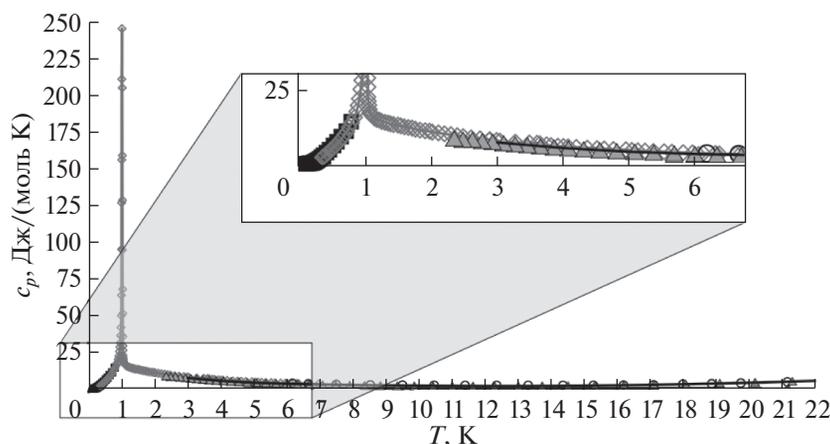


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости $Gd_2Sn_2O_7$ в интервале 0–22 К. Квадраты – данные [9]; серые линия и ромбы – данные [12]; сплошная черная линия – зависимость $C_p^\circ(T)$, рассчитанная по уравнению (1); треугольники и круги – наши экспериментальные данные.

Таблица 2. Сглаженные термодинамические функции $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтропия $S^\circ(T)$, приращение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T) = (H^\circ(T) - H^\circ(0))/T - S^\circ(T)$) в интервале температур 2–350 К, рассчитанные с учетом низкотемпературного магнитного перехода [12]

T , К	C_p° , Дж/(К моль)	S° , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$-\Phi^\circ$, Дж/(К моль)
2	10.87	26.40	27.24	12.78
3	7.801	30.10	36.24	18.02
4	5.304	31.90	42.46	21.29
5	4.095	32.95	47.12	23.52
6	3.258	33.62	50.77	25.16
7	2.683	34.07	53.71	26.40
8	2.288	34.40	56.19	27.38
9	2.005	34.66	58.33	28.18
10	1.812	34.86	60.22	28.83
12	1.684	35.17	63.67	29.87
14	1.869	35.44	67.17	30.64
16	2.357	35.72	71.34	31.26
18	3.142	36.04	76.80	31.77
20	4.183	36.42	84.12	32.22
21	4.777	36.64	88.59	32.42
25	7.617	37.69	112.8	33.18
30	12.26	39.48	162.2	34.07
35	17.49	41.75	236.4	35.00
40	23.05	44.45	337.6	36.01
45	28.77	47.49	467.1	37.11
50	34.54	50.82	625.4	38.31
55	40.33	54.39	812.6	39.61
60	46.09	58.14	1029	41.00
65	51.81	62.06	1273	42.47
70	57.48	66.10	1547	44.01
75	63.08	70.26	1848	45.62
80	68.63	74.51	2177	47.29
85	74.10	78.84	2534	49.02
90	79.50	83.22	2918	50.80
95	84.82	87.66	3329	52.62
100	90.06	92.15	3766	54.49
110	100.3	101.2	4718	58.32
120	110.1	110.4	5771	62.28
130	119.5	119.6	6919	66.33
140	128.5	128.7	8160	70.46
150	137.0	137.9	9488	74.65
160	145.1	147.0	10898	78.89
170	152.7	156.0	12388	83.16
180	159.8	165.0	13951	87.45
190	166.5	173.8	15582	91.77
200	172.7	182.5	17278	96.09
210	178.4	191.1	19034	100.4

Таблица 2. Окончание

T , К	C_p° , Дж/(К моль)	S° , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$-\Phi^\circ$, Дж/(К моль)
220	183.7	199.5	20845	104.7
230	188.7	207.8	22707	109.0
240	193.3	215.9	24617	113.3
250	197.5	223.9	26571	117.6
260	201.4	231.7	28566	121.8
270	205.1	239.4	30599	126.0
280	208.6	246.9	32668	130.2
290	211.8	254.3	34770	134.4
300	214.9	261.5	36904	138.5
310	217.9	268.6	39068	142.6
320	220.9	275.5	41262	146.6
330	223.8	282.4	43485	150.6
340	226.7	289.1	45737	154.6
350	229.6	295.7	48019	158.5

Оценка энергии Гиббса образования $Gd_2Sn_2O_7$

Энергию Гиббса образования станната гадолиния можно рассчитать исходя из величины абсолютной энтропии S° (298.15 К), определенной в данной работе, значений стандартных энтропий простых веществ (Gd, Sn, O_2) и величины энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$ $Gd_2Sn_2O_7$, информация о которой в литературе отсутствует. Для оценки энтальпии образования станната гадолиния был использован подход, предложенный в работе [23], который основан на корреляционной зависимости энтальпии образования $\Delta_f^{\text{ox}} H$ соединений лантаноидов со структурой пирохлора от ионного радиуса лантаноида Ln^{3+} [24]. Экспериментальные значения $\Delta_f^{\text{ox}} H$, полученные в работе [19] для станнатов РЗЭ (РЗЭ = La, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb) со структурой пирохлора, были описаны следующей зависимостью:

$$D_f^{\text{ox}} H(R_i) = -1652275 + 3528519R_i - 1919038R_i^2 \quad (3)$$

Ионный радиус Gd^{3+} с координационным числом 8 равен 1.053 Å [25], в этом случае величина $\Delta_f^{\text{ox}} H(R_i)(Gd_2Sn_2O_7)$ составляет -64.6 кДж/моль. Исходя из полученной величины и значений энтальпии образования оксидов Gd_2O_3 ($\Delta_f H^\circ(Gd_2O_3, 298.15 \text{ К}) = -1819.7$ кДж/моль) [26] и SnO_2 ($\Delta_f H^\circ(SnO_2, 298.15 \text{ К}) = -577.6$ кДж/моль) [19] можно оценить величину энтальпии образования станната гадолиния из простых веществ: $\Delta_f H^\circ(Gd_2Sn_2O_7) = -3039.5$ кДж/моль. Энергия Гиббса образования, рассчитанная с учетом пара-

Таблица 3. Термодинамические свойства $Gd_2Sn_2O_7$ со структурой пирохлора при $T = 298.15 \text{ К}$

Соединение	$Gd_2Sn_2O_7$
$C_p^\circ(298.15 \text{ К})$, Дж/(К моль)	214.4
$S^\circ(298.15 \text{ К})$, Дж/(К моль)	260.2
$H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	36.51
$\Delta_f^{\text{ox}} H(298.15 \text{ К})$, кДж/моль	-64.6
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$, кДж/моль	-3039.5
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$, кДж/моль	-2836.3
Θ_D , К	347

метров низкотемпературного магнитного фазового перехода, составила $\Delta_f G^\circ(Gd_2Sn_2O_7, 298.15 \text{ К}) = -2836.3$ кДж/моль.

Значения термодинамических функций станната гадолиния при 298.15 К представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликристаллический станнат гадолиния со структурой пирохлора получен твердофазным методом синтеза и охарактеризован с помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Морфология и размер частиц определены с помощью РЭМ. Теплоемкость полученного образца $Gd_2Sn_2O_7$ изучена методами релаксаци-

онной и адиабатической калориметрии в интервале температур 2.35–350.35 К. Полученные экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с литературными данными по теплоемкости станната гадолия в области ниже 7 К. По аппроксимированным значениям теплоемкости $C_p^{\circ}(T)$ рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале 0–350 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balamurugan K., Rajakumaran R., Chen S.M. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2021. V. 16. P. 210368-1. <https://doi.org/10.20964/2021.03.20>
2. *Srinivasan N., Kiruthika G.V.M.* // Solid State Sci. 2019. V. 96. P. 105957. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105957>
3. *Xu J., Zhang Y., Xu X. et al.* // ACS Catalysis. 2019. V. 9. P. 4030. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00022>
4. *Lang M., Zhang F., Zhang J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2010. V. 268. P. 2951. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.016>
5. *Zhou H.D., Wiebe C.R., Janik J.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 227204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.227204>
6. *Fennell T., Kenzelmann M., Roessli B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 017201-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.017201>
7. *Paddison J.A.M., Ehlers G., Petrenko O.A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 144001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa5d2e>
8. *Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E.* // Rev. Modern Phys. 2010. V. 82. P. 53. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.53>
9. *Quilliam J.A., Ross K.A., Del Maestro A.G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 097201-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.097201>
10. *Freitas R.S., Gardner J.S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 164215. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/16/164215>
11. *Wills A.S., Zhitomirsky M.E., Canals B. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. L37. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/3/L02>
12. *Bonville P., Hodges J.A., Ocio M. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 7777. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/45/016>
13. *Rosen P.F., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974>
14. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 1. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>
15. *Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 58. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277>
16. *Zhao M., Ren X., Yang J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 293. <https://doi.org/10.1111/jace.13979>
17. *Turner K.M., Tracy C.L., Mao W.L. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 504005. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9960>
18. *Xia X.-L., Ouyang J.-H., Liu Z.-G.* // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 888. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.136>
19. *Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343. <https://doi.org/10.1021/jp055266c>
20. *Feng J., Xiao B., Qu Z.X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 201909. <https://doi.org/10.1063/1.365948>
21. *Zhao J., Liu Y., Fan Y. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 73. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.033>
22. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* // Геохимия. 1979. № 6. С. 829.
23. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1891. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120207>
24. *Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.009>
25. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. A32 P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101-1. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.27

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ НА НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ
КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА TiC_x © 2022 г. И. Хидиров^а, *, А. С. Парпиев^а, В. В. Гетманский^а, Ш. А. Махмудов^а^аИнститут ядерной физики АН Республики Узбекистан, ул. Хуросон, 10А, Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

*e-mail: khidirovi@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 15.09.2021 г.

Принята к публикации 22.09.2021 г.

Проведено нейтронографическое исследование фазовых превращений в кубическом карбиде титана TiC_x на нижней границе области гомогенности $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$. Установлено, что нижняя граница области гомогенности неупорядоченной гранецентрированной кубической δ -фазы карбида титана при температуре 1475 К лежит при составе $TiC_{0.33}$. Высокотемпературная метастабильная δ -фаза в интервале составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ сохраняет структурную стабильность при температурах $T \leq 800$ К. Показано, что нижняя граница области гомогенности стабильной однофазной упорядоченной кубической δ' -фазы лежит при составе $Ti_2C_{0.98}$. Ниже этого состава стабильная δ' -фаза в интервале составов $Ti_2C_{0.66}$ – $Ti_2C_{0.94}$ наблюдается в равновесии с α -Ti, что позволяет сделать вывод о том, что нижняя граница области гомогенности стабильной δ' -фазы лежит при составе $Ti_2C_{0.66}$. В равновесном состоянии степень дальнего порядка и размер антифазных доменов в δ' -фазе растут с уменьшением содержания углерода.

Ключевые слова: нестехиометрия, нейтронограмма, нижняя граница, степень дальнего порядка, антифазные домены

DOI: 10.31857/S0044457X22040109

ВВЕДЕНИЕ

Гранецентрированный кубический (ГЦК) карбид титана TiC_x со структурой типа NaCl (δ -фаза) имеет широкую область гомогенности, большую твердость, температуру плавления, коррозионную стойкость в агрессивных средах. Благодаря уникальным свойствам карбид титана TiC_x широко применяется в различных областях техники, промышленности и медицине как самостоятельно, так и в качестве добавки в различные конструкционные сплавы уже более ста лет [1–6]. В последнее время сильно нестехиометрический ГЦК карбид титана TiC_x (δ -фаза) на нижней границе области гомогенности нашел широкое применение в медицине из-за устойчивости к воздействию биологической среды, отсутствия токсичности и канцерогенности, стойкости к усталостным разрушениям, возможности получения модуля упругости, близкого к модулю упругости костной ткани, невысокой себестоимости [7]. Нестехиометрический ГЦК карбид титана TiC_x способен длительно “сосуществовать” совместно с живым организмом — биосовместаться, поэтому он используется в медицине для изготовления имплантатов для лечения различного вида травм [7].

В последнее время ведутся интенсивные исследования кристаллической структуры, фазовых превращений и физико-химических свойств карбида титана TiC_x при различных внешних воздействиях [4, 8–13]. Однако некоторые вопросы остаются открытыми. Так, данные о нижней границе области гомогенности ГЦК δ -фазы карбида титана TiC_x сильно расходятся и лежат в интервале содержания углерода от $x = 0.33$ до 0.52 [14–18]. Не установлено влияние структурных вакансий на особенности структурных фазовых превращений на нижней границе области гомогенности δ -фазы TiC_x .

Для решения этих вопросов целесообразно проводить исследования на нижней границе области гомогенности карбида титана методом нейтронографии. Благодаря хорошему разрешению и высокой интенсивности дифракционных максимумов рентгенография часто используется для фазового анализа и определения параметров решетки кристалла [12, 13, 19]. Помимо рентгенографии для исследования мы также применяли дифракцию нейтронов из-за ряда преимуществ при локализации легких элементов (неметаллов)

на фоне тяжелых элементов (металлов) в кристаллических решетках порошковых образцов [20].

Цель настоящей работы – определение нижней границы области гомогенности и установление влияния структурных вакансий на особенности структурных фазовых превращений на нижней границе области гомогенности ГЦК δ -фазы TiC_x методом нейтронографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы карбида титана на нижней границе области гомогенности TiC_x готовили методом порошковой металлургии (спекания) [21] из порошка Ti марки ПТЭМ с чистотой 99.76 мас. % и мелкодисперсного порошка углерода марки “ос. ч.”. Для получения конкретного состава образцов порошки компонентов брали в соответствующих пропорциях, взвешивая их на аналитических весах. Смесь тщательно перемешивали в агатовой ступке в течение 4 ч. Средний размер зерна порошка Ti составлял 30 мкм. Из тщательно перемешанной смеси порошков титана и углерода готовили брикет цилиндрической формы под давлением 10 МПа. Далее образцы отжигали в вакуумной высокотемпературной печи СШВЛ-0.6.2 в интервале температур 1375–1475 К в вакууме не менее 1.33×10^{-3} Па в течение 24 ч с резким отключением нагрева и последующим охлаждением образцов вместе с печью. Общее содержание углерода в конечном продукте определяли методом химического анализа в Институте общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан. Для определения содержания углерода навески образца сжигали в токе кислорода с последующим взвешиванием образовавшегося при сжигании CO_2 . Точность химического анализа составляет 0.3%. На нейтронограммах всех образцов не обнаружено даже очень слабого рефлекса дифракции от кристалла свободного углерода несмотря на большее абсолютное значение амплитуды когерентного рассеяния нейтронов на ядрах углерода ($b_C = 6.65 \times 10^{-12}$ см [20]).

Термообработку образцов проводили в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле в печи типа SNOL с дальнейшей закалкой в воду для замораживания фазового состава, соответствующего определенной температуре. Ошибка определения температуры составляла $\pm 3^\circ C$. Нейтронограммы образцов снимали при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ($\lambda = 1.085 \text{ \AA}$) [22]. Исследуемый образец помещали во вращающуюся цилиндрическую ванадиевую кассету с толщиной стенок 0.1 мм, диаметром 6 мм и высотой 60 мм. Ванадий для кассеты был выбран из-за малой величины амплитуды когерентного рассея-

ния нейтронов ($b_V = -0.38 \times 10^{-12}$ см [20]), поэтому на нейтронограмме практически отсутствуют дифракционные максимумы от кассеты. Обработку нейтронограмм проводили методом Ритвельда с помощью программных пакетов FullProf-2013 с использованием профильной функции псевдо-Войта [23]. При обработке нейтронограммы уточняли следующие параметры: параметр решетки, позицию заселения атомов, координаты атомов, содержание атомов углерода, эффективный тепловой фактор и R_i -факторы недостоверности определения кристаллической структуры. Рентгенограмму снимали на дифрактометре ДРОН-М с использованием $CuK\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$, скорость вращения детектора 1 град/мин (Ni-фильтр, $\lambda_{cp} = 1.5418 \text{ \AA}$). Для определения параметров решетки съемку проводили в узком интервале углов $2\theta > 101^\circ$ вблизи дифракционного максимума при скорости вращения детектора 0.25 град/мин.

Однородность фаз по составу оценивали по расщеплению α_1 - и α_2 -дублета $CuK\alpha$ -излучения при больших углах ($2\theta > 70^\circ$). На рис. 1 приведена рентгенограмма образца $TiC_{0.47}$. Рентгенограмма индицируется в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (δ -фаза). Расщепление α_1 - и α_2 -дублета при $2\theta > 60^\circ$ свидетельствует об однородности δ -фазы по составу [24].

Химический и фазовый состав полученных образцов после закалки от 1475 К приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгено- и нейтронограммам, образцы карбиды титана, полученные путем закалки от 1475 К, кроме образца $TiC_{0.28}$, являются однофазными с ГЦК-структурой (δ -фазы). Образец $TiC_{0.28}$ является двухфазным и состоит из δ -фазы и α -Ti. Таким образом, после закалки получены δ -фазы карбида титана TiC_x в однофазном виде при $x \geq 0.33$ и в двухфазном состоянии (α -Ti + δ -фаза) при $x < 0.33$. На рис. 2 представлены нейтронограммы образцов $TiC_{0.47}$ и $TiC_{0.28}$. Однофазные образцы состава $TiC_{0.42}$ и $TiC_{0.33}$ имеют нейтронограммы, аналогичные нейтронограмме образца $TiC_{0.47}$ (рис. 2, кривая а). Обработка нейтронограмм всех однофазных образцов $TiC_{0.47}$ – $TiC_{0.33}$ методом полнопрофильного анализа показывает, что их кристаллическая структура описывается в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$, в которой атомы титана расположены в позициях $4b$, а атомы углерода статистически – в октаэдрических междоузлиях $4a$. На рис. 3 представлены экспериментальная, расчетная и разностная нейтронограммы карбида титана состава $TiC_{0.42}$, закаленного от температуры 1475 К. В табл. 2 приведены экспериментально наблюдаемые и расчетные интегральные интен-

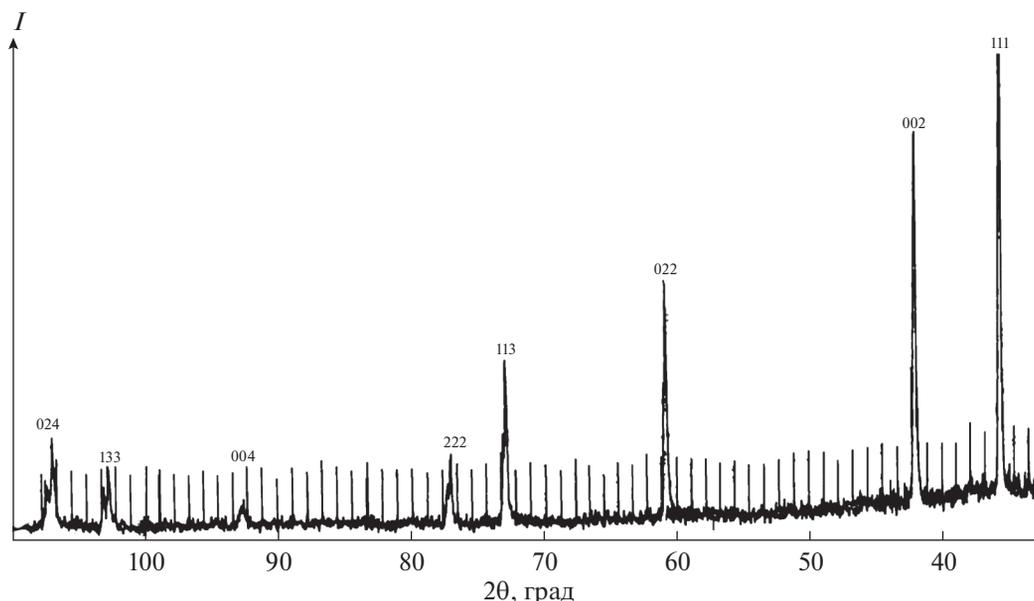


Рис. 1. Рентгенограмма образца $TiC_{0.47}$ после закалки от температуры 1475 К. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

сивности дифракционных максимумов данного образца в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Абсолютная интенсивность пиков дифракции от плоскостей с четными индексами Миллера по сравнению с интенсивностью пиков от плоскостей с нечетными индексами Миллера настолько мала (например, $I(002)/I(111) = 0.000$), что они практически не видны на нейтронограмме. Эти результаты соответствуют данным работы [18], где после закалки от 1475 К карбид титана состава $TiC_{0.33}$ является δ -фазой с аналогичным распределением атомов Ti и C в решетке. Отметим, что фазовый состав образца $TiC_{0.28}$ после закалки не соответствует температуре 1475 К, так как, согласно равновесной фазовой диаграмме системы Ti–C, приведенной в работах [1–3, 17], при данной температуре

$TiC_{0.28}$ должен иметь фазовый состав β -Ti + δ -фаза. Такое несоответствие объясняется аллотропным превращением титана β -Ti $\xrightarrow{1160\text{K}}$ α -Ti [25] в ходе охлаждения образца от температуры 1470 К.

Представляло интерес оценить минимальное количество титана, обнаруживаемое на нейтронограмме. Для этой цели в цилиндрическую ванадиевую кассету размером 6×60 мм² засыпали 6 г порошка однофазного карбида титана δ -фазы состава $TiC_{0.33}$, добавляя в него последовательно по 0.25 до 3 мас. % порошка чистого α -Ti марки ПТЭМ и каждый раз снимая нейтронограмму. При этом начиная с 2 мас. % Ti на нейтронограмме при угле Брэгга $2\theta = 27^\circ 52'$ появляется намек на дифракционный максимум с индексами Мил-

Таблица 1. Химический и фазовый состав исследуемых образцов после резкого охлаждения от 1475 К и ступенчатого отжига

№	Химический состав, x	После закалки от 1475 К		После ступенчатого отжига			
		фазовый состав	параметр решетки, a, Å; $\Delta a = \pm 0.002$	фазовый состав	состав образовавшейся δ' -фазы, x'	структурная формула δ' -фазы	параметр решетки δ' -фазы
1	$TiC_{0.47}$	δ	4.316	α -Ti + δ'	0.49 ± 0.02	$Ti_2C_{0.98}$	8.632
2	$TiC_{0.42}$	δ	4.320	α -Ti + δ'	0.44 ± 0.03	$Ti_2C_{0.88}$	8.646
3	$TiC_{0.33}$	δ	4.325	α -Ti + δ'	0.38 ± 0.03	$Ti_2C_{0.76}$	8.648
4	$TiC_{0.28}$	$\delta + \alpha$ -Ti	4.328 a = 2.950, c = 4.679 [25]	α -Ti + δ'	0.33 ± 0.03	$Ti_2C_{0.66}$	8.654

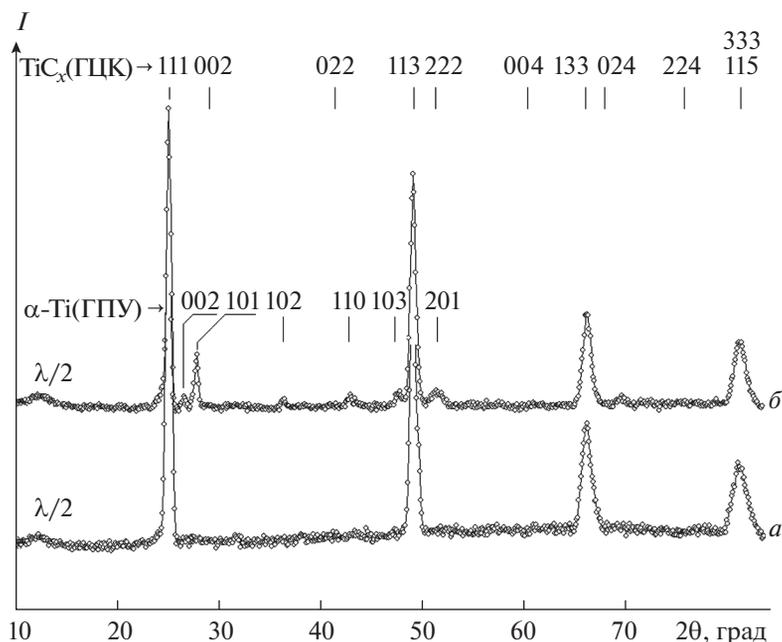


Рис. 2. Нейтронограммы образцов $\text{TiC}_{0.47}$ (а) и $\text{TiC}_{0.28}$ (б) после закалки от температуры 1475 К. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей, соответствующих δ -фазе и α -Ti. $\lambda/2$ – отражение второго порядка от плоскости (111), которое составляет 1.5% от интенсивности основного максимума.

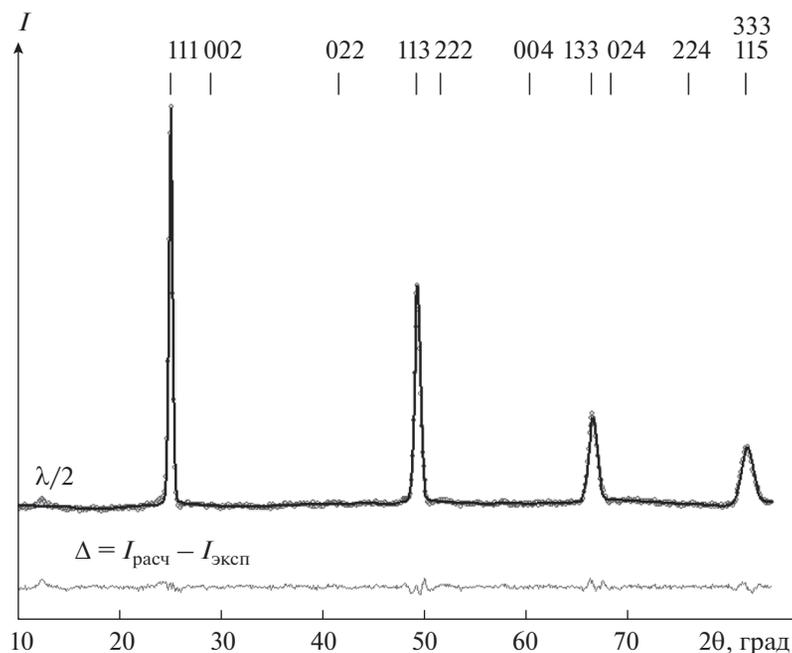


Рис. 3. Нейтронограммы карбида титана $\text{TiC}_{0.42}$, закаленного от температуры 1470 К: точки – экспериментальная, сплошная линия – расчетная в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера hkl в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

лера (101) от гексагональной решетки α -Ti, который при содержании 3 мас. % приобретает вид явного дифракционного максимума. Можно сделать

вывод о том, что нижний предел обнаружения α -Ti составляет менее 3 мас. %. Следовательно, нижняя граница области гомогенности ГЦК δ -фазы TiC_x ,

закаленного от температуры 1475 К, лежит при составе $x = 0.33$ с ошибкой обнаружения чистого α -Ti менее 3 мас. %.

Полученный результат и его сравнение с данными работы [1] позволяют сделать вывод о том, что если для получения ГЦК карбида титана TiC_x стехиометрического или вблизи стехиометрического состава методом спекания необходима температура $T \geq 1775$ К, то для получения ГЦК δ -фазы TiC_x на нижней границе области гомогенности достаточно температуры 1475 К.

Возникает вопрос стабильна ли высокотемпературная ГЦК δ -фаза TiC_x на нижней границе области гомогенности в термодинамически равновесном состоянии? Для ответа на данный вопрос образцы $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ подвергали гомогенизирующему ступенчатому отжигу при температурах 1270 + 1170 + 1070 + 970 + 870 + 770 К в течение 144 по 24 ч при каждой температуре. Индексирование нейтронограмм показывает, что после такого равновесного отжига δ -фаза образцов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ распадается на чистый α -Ti (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) с параметрами решетки $a = 2.950$, $c = 4.679$ Å [25] и упорядоченную кубическую фазу δ' - Ti_2C_{2x} , описываемую в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$, с параметром решетки $a \approx 2a_0$, где a_0 – параметр решетки исходной δ -фазы, $x' > x$ (рис. 4, табл. 1). Следовательно, однофазная кубическая неупорядоченная δ -фаза (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбида титана составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ является высокотемпературной, а при комнатной температуре после закалки от температуры 1475 К находится в метастабильном состоянии. В то же время следует отметить, что отжиг метастабильных δ -фаз составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ при температурах 875 \rightarrow 725 \rightarrow 675 \rightarrow 625 К в течение 60 ч (по 15 ч при каждой температуре) не приводит к их распаду. Следовательно, метастабильная δ -фаза в интервале составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ устойчива при температурах $T \leq 800$ К и может быть использована для практических целей при этих температурах. Фазовый состав образцов после равновесного отжига также приведен в табл. 1. Как показывает нейтроно структурный анализ нейтронограммы образца $TiC_{0.33}$, после равновесного отжига с вычетом дифракционных отражений от α -Ti (рис. 5) кристаллической структуре упорядоченной ГЦК фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) соответствует структурная формула δ' - $Ti_2C_{0.76}$ (химический состав $TiC_{0.38}$). В табл. 3 представлены структурные характеристики фазы δ' - $Ti_2C_{0.76}$. Согласно нейтронограммам, после равновесного отжига с уменьшением валового содержания углерода в исходной δ -фазе TiC_x количество выделившейся фазы α -Ti увеличивается (рис. 3). Судя по результатам обработки нейтронограмм образцов после равновесного отжига, содержание углерода в об-

Таблица 2. Экспериментально наблюдаемые и расчетные интегральные абсолютные интенсивности (в имп.) дифракционных максимумов в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ на нейтронограмме карбида титана $TiC_{0.42}$, закаленного от температуры 1475 К

№	<i>hkl</i>	2 θ , град	$I_{\text{выч}}$	$I_{\text{эксп}}$
1	111	25.1	19221	19402
2	002	29.09	19	0.0
3	022	41.6	19	0.0
4	113	49.2	15634	15394
5	222	51.5	9	156
6	004	60.3	5	22
7	133	66.3	9130	9249
8	024	68.3	16	92
9	224	75.9	13	10
10	115	81.47	2174	2173
11	333	81.47	6523	6520

разовавшейся упорядоченной δ' -фазе уменьшается с уменьшением валового содержания углерода в исходной δ -фазе TiC_x (табл. 1). Согласно равновесной фазовой диаграмме системы Ti–C [17], это соответствует тому, что с понижением температуры и увеличением валового содержания углерода в образце также увеличивается содержание углерода в δ' -фазе и уменьшается количество α -Ti. Данный факт свидетельствует о том, что при понижении (изменении) температуры в режиме отжига 1270 + 1170 + 1070 + 970 + 870 + 770 К в течение 144 по 24 ч при каждой температуре равновесное массовое соотношение α -Ti и δ' -фазы устанавливается при различных температурах. Как показывает нейтроноструктурный анализ нейтронограмм образцов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$, после равновесного отжига с вычетом дифракционных отражений от α -Ti (рис. 5) кристаллической структуре упорядоченной ГЦК δ' -фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) соответствует структурная формула δ' - Ti_2C_{2x} ($x' > x$), так как выделение α -Ti приводит к увеличению содержания углерода в карбидной фазе. На нейтронограммах δ' -фаз образцов (рис. 4) обращает на себя внимание увеличение интенсивности и уменьшение полуширины сверхструктурного отражения (111) от δ' -фазы с уменьшением содержания углерода в образцах. Это свидетельствует о том, что δ' -фазы, находящиеся в равновесии с α -Ti, имеют различный состав, разную степень дальнего порядка и различный размер антифазных доменов. Степень дальнего порядка в δ' -фазах определяли по формуле [26]:

$$\eta = \frac{p - x'}{1 - v}, \tag{1}$$

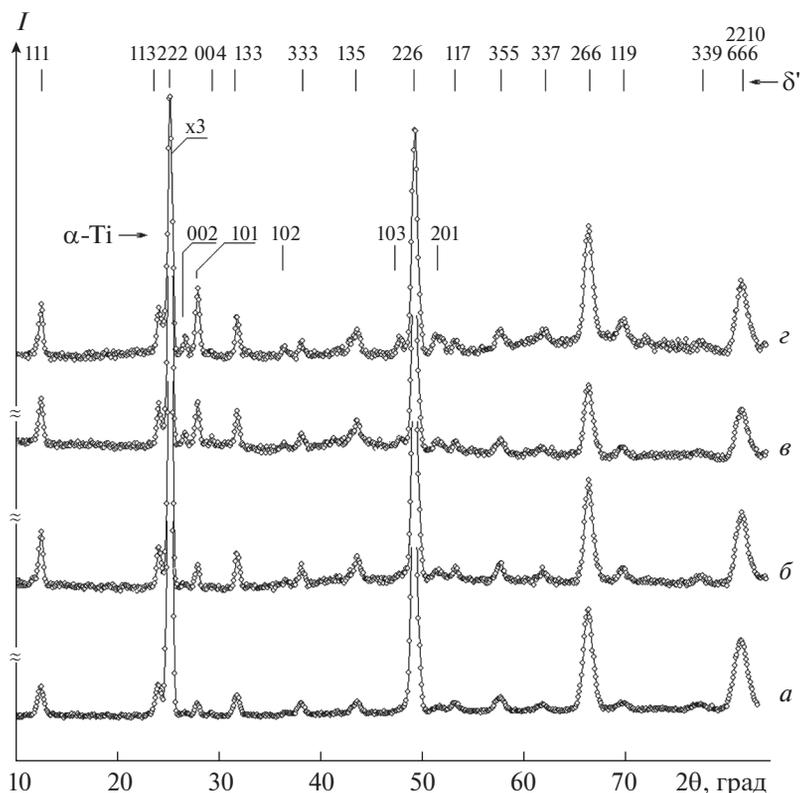


Рис. 4. Нейтронограммы после ступенчатого равновесного отжига при температурах 1375 + 1275 + 1175 + 975 + 875 + 775 К (по 24 ч при каждой температуре): а – $\text{TiC}_{0.47}$; б – $\text{TiC}_{0.42}$; в – $\text{TiC}_{0.33}$; г – $\text{TiC}_{0.28}$.

где x' – содержание углерода в атомном отношении в δ' -фазе, v – относительная доля узлов подрешетки 16c: $v = N_1/(N_1 + N_2)$, N_1 и N_2 – число (кратность) узлов подрешеток 16c и 16d соответственно; $p = n/N_1$ – степень заполнения октаэдрических междоузлий 16c с количеством атомов n в данных октаэдрических междоузлиях. Степени дальнего порядка δ' -фаз, наблюдаемые после равновесного отжига, и ожидаемые максимально возможные значения представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, при большом содержании углерода в стабильной δ' -фазе экспериментально наблюдаемая степень дальнего порядка значительно меньше, чем ожидаемая максимальная. Это расхождение, уменьшаясь с понижением содержания углерода в δ' -фазе, при $x = 0.33$ исчезает. По-видимому, чем больше углеродных вакансий в октаэдрических междоузлиях карбида титана TiC_x , тем больше диффузионная подвижность атомов углерода. Это приводит к тому, что чем меньше содержание углерода (больше углеродных вакансий) в TiC_x , тем быстрее наступает упорядоченное состояние с максимальной степенью дальнего порядка при отжиге.

По полуширине на половине сверхструктурного максимума (111) определили также размеры

антифазных доменов (АФД) в δ' -фазах по формуле Шеррера [27]:

$$D = 0.94\lambda/b \cos \theta, \quad (2)$$

где λ – длина волны нейтронов, β – полуширина на половине сверхструктурного максимума (111) с учетом аппаратного уширения в радианах, θ – угол Брэгга.

Величину β определяли согласно [27] по формуле:

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}), \quad (3)$$

где B – полуширина на половине сверхструктурного максимума, b – инструментальное уширение, которое находят экстраполяцией к угловому положению сверхструктурного максимума (111) полуширин структурных отражений отожженных образцов. Инструментальное уширение $b = 8.5 \times 10^{-3}$ рад. Результаты определения размеров АФД в зависимости от содержания углерода в δ' -фазе представлены на рис. 7, из которого видно, что с уменьшением содержания углерода в δ' -фазе размер АФД нелинейно увеличивается. Это, по-видимому, связано с увеличением степени дальнего порядка с уменьшением содержания углерода в δ' -фазе. Установленная температурная зависимость нижней границы области гомогенности

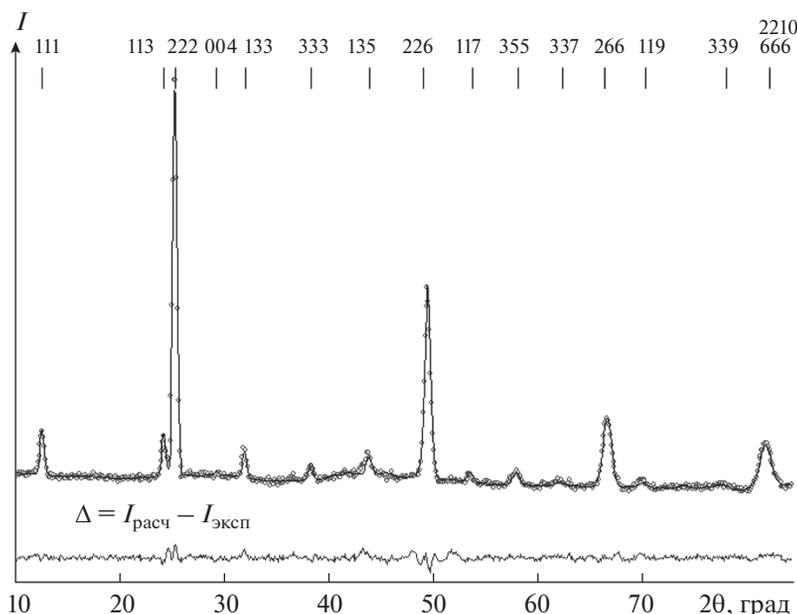
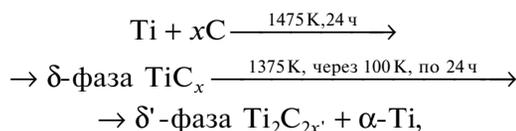


Рис. 5. Нейтронограмма карбида титана состава $TiC_{0.38}$ после вычета дифракционных отражений от чистого α -Ti (δ' - $Ti_2C_{0.76}$ фазы) после ступенчатого отжига при температурах 1070 + 970 + 870 + 770 K (по 24 ч при каждой температуре).

равновесной упорядоченной ГЦК фазы δ' - Ti_2C_{2x} близка к данным о температурной зависимости состава нижней границы δ' -фазы на равновесной фазовой диаграмме системы Ti–C, построенной на основе расчетов методом функционала параметров порядка [17].

Следует отметить, что в исследованном интервале концентраций нестехиометрической ГЦК фазы δ - TiC_x ($x = 0.33–0.42$) при ступенчатом равновесном отжиге наблюдается ее распад на упорядоченную фазу δ' - Ti_2C_{2x} (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и α -Ti (пр. гр. $P6_3/mmc$), который сопровождается расслоением фаз в образце цилиндрической формы. При этом наблюдается образование чистой тонкой пленки α -Ti с металлическим блеском на поверхности образца цилиндрической формы. На

торцах образцов не наблюдалось образования чистого титана. Образование δ -фазы TiC_x с содержанием углерода $x = 0.33–0.47$ и распад после ступенчатого отжига можно представить следующей схемой:



где $x' > x$. Толщина слоя Ti на поверхности цилиндрического образца зависит от общего количества образца, и при количестве образца $TiC_{0.33}$ 10 г она составляет 200 мкм. Наблюдаемый эффект разделения фаз хорошо известен в металлургии под названием “зональная ликвация” [28].

Таблица 3. Структурные характеристики кубической упорядоченной δ' - $Ti_2C_{0.76}$ фазы карбида титана $TiC_{0.38}$ в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$

Атом	Позиция	Координаты			Заселенная атомами часть позиций, n	Δn
		x	y	z		
Ti	32e	0.248	0.248	0.248	32	
C	16c	0	0	0	11.4	0.06
C	16d	1/2	1/2	1/2	1.1	0.06

$$B_{эф} = 0.88 \pm 0.06 \text{ \AA}^2; R_p = 3.2; R_{wp} = 4.1; R_{Br} = 4.9\%; \chi^2 = 5.5$$

Примечание. B – тепловой фактор, обусловленный тепловыми колебаниями атомов. $R_p, R_{wp}, R_{Br}, \chi^2$ – факторы недовольности определения кристаллической структуры по полному профилю, по весам каждой точки, по интенсивностям брэгговских максимумов, качество подгонки соответственно.

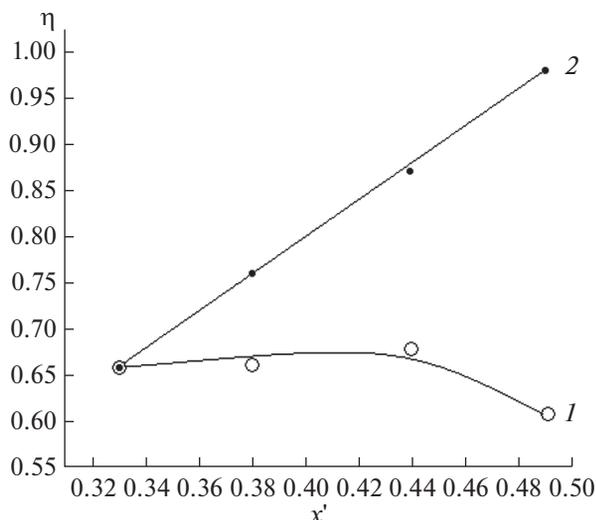


Рис. 6. Зависимости степени дальнего порядка от содержания углерода в δ' -фазе: 1 – степень дальнего порядка, определенного по нейтронограмме, 2 – ожидаемая максимальная степень дальнего порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен ряд составов карбида титана TiC_x на нижней границе области гомогенности ($TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$) методом порошковой металлургии при температуре 1475 К, которая гораздо ниже температуры образования стехиометрического ГЦК карбида титана (1775 К).

Проведено нейтронографическое исследование фазовых превращений на нижней границе области гомогенности кубического карбида титана TiC_x . Показано, что путем закалки от температуры 1475 К можно получить метастабильную неупорядоченную ГЦК δ' -фазу карбида титана в интервале составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$. Установлено, что кристаллическая структура высокотемпературной метастабильной δ' -фазы в интервале составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ стабильна при температурах $T \leq 800$ К, что позволяет использовать ее на практике при этих температурах. Нижняя граница области гомогенности стабильной однофазной упорядоченной кубической δ' -фазы лежит при составе $TiC_{0.49 \pm 0.02}$ (структурная формула δ' - $Ti_2C_{0.98}$). Ниже этого состава стабильная упорядоченная δ' -фаза составов $Ti_2C_{0.88}$, $Ti_2C_{0.76}$ и $Ti_2C_{0.66}$ наблюдается в равновесии с чистым α -Ti. Следовательно, нижняя граница области гомогенности упорядоченной стабильной δ' -фазы лежит при составе $Ti_2C_{0.66}$.

Обнаружено, что ступенчатый равновесный отжиг на нижней границе области гомогенности неупорядоченной ГЦК δ' -фазы карбида титана TiC_x в интервале составов $x = 0.28$ – 0.47 при температурах 1270 + 1170 + 1070 + 970 + 870 + 770 К (по 24 ч при каждой температуре) приводит к рас-

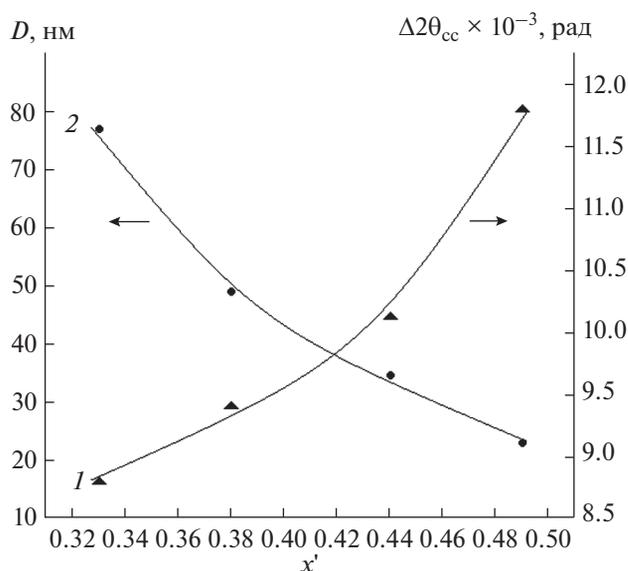


Рис. 7. Зависимости полуширины сверхструктурного отражения (111) на нейтронограмме δ' -фазы (1) и размера АФД от содержания углерода в δ' -фазе (2).

паду с образованием упорядоченной ГЦК δ' -фазы со структурной формулой δ' - Ti_2C_{2x} , где $x' > x$, и чистого α -Ti. При этом на боковой поверхности образцов цилиндрической формы образуется чистая пленка α -Ti.

Впервые структурные характеристики упорядоченной δ' -фазы наблюдали и изучали при составах δ' - $Ti_2C_{0.98}$, δ' - $Ti_2C_{0.88}$, δ' - $Ti_2C_{0.76}$ и δ' - $Ti_2C_{0.66}$. В данной фазе степень дальнего порядка и размер АФД в равновесном состоянии увеличиваются с отклонением состава от стехиометрии Ti_2C .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта № Ф2-ФА-Ф119 фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Пер. с англ. под ред. Гельда П.В. М.: Мир, 1974. 296 с.
2. Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.В. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
3. Peterson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, processing and Applications. Noyes publications Westwood. New Jersey, 1996. 360 p.

4. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.В. Формирование износостойких композитных покрытий при электродуговой обработке в водных электролитах. М.: РИОР ИНФРА, 2018. 156 с.
5. Xiaoge G., Yong Zh., Guotao Zh. et al. // Int. J. Refrac. Met. Hard Mat. 2020. V. 93. P. 105342. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105342>
6. Yansheng G., Rong Tu., Takashi G. // Mater. Res. Bull. 2013. № 48. P. 2766. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.039>
7. Байриков И.М., Амосов А.П., Тюмина О.В. и др. // Вопросы челюстно-лицевой, пластической хирургии, имплантологии и клинической стоматологии. 2011. № 1–2. С. 23.
8. Björn W., Erick A.J.-A., Alexandra F. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 479. P. 392.
9. Yu X.X., Weinberger C.R., Thompson G.B. // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 112. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.10.038>
10. Fu Z., Koc R. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 17233. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.050>
11. Andrievski R.A. // Phys. Usp. 2017. V. 60. № 3. P. 276. [Андриевский Р.А. // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 296.] <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037972>
12. Li H., Ma Sh., Yu Zh. // Front. Phys. 2020. V. 8. P. 364. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00364>
13. Kvashina T., Uvarov N., Ukhina A. // Ceramics. 2020. № 3. P. 306. <https://doi.org/10.3390/ceramics3030028>
14. Lipatnikov V.N., Gusev A.I. // Phys. Status Solidi B. 1999. V. 212. P. R11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199903\)212:1<R11::AID-PSSB999911>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199903)212:1<R11::AID-PSSB999911>3.0.CO;2-T)
15. Zueva L.V., Gusev A.I. // Phys. Status Solidi. 1999. V. 41. № 7. P. 1032. [Зуева Л.В., Гусев А.И. // Физика тв. тела. 1999. Т. 41. Вып. 7. С. 1134.] <https://doi.org/10.1134/1.1130931>
16. Victor M. das Ch., Matheus P.P., Renan da S. G. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 438.
17. Gusev A.I. // Phys. Usp. 2000. V. 43. № 1. P. 1. [Гусев А.И. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 1. С. 3.] <https://doi.org/10.1070/PU2000v043n01ABEH000647>
18. Хидиров И., Парниев А.С., Гетманский В.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 2/2. С. 42.
19. Serebrennikova P.C., Komarov V.Yu., Sukhikh A.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 682. [Серебренникова П.С., Комаров В.Ю., Сухих А.С. и др. // Журн. структур. химии. 2021. V. 62. № 5. С. 734.] <https://doi.org/10.1134/S0022476621050048>
20. Dawidowski J., Granada J.R., Santisteban J.R. et al. // Experimental Methods in the Physical Sciences. 2013. V. 44. P. 471. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398374-9.09989-7>
21. Цукерман С.А. Порошковые и композиционные материалы. М.: Наука, 1975. 128 с.
22. Шоюсунов Ш., Гетманский В.В., Хидиров И. и др. // Проблем энергетика и информатики. 2002. № 2. С. 11.
23. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. СПб.: СПбГУ, 2016. 67 с.
24. Линсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
25. Корнилов И.И. Титан. М.: Наука, 1975. 308 с.
26. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 312 с.
27. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 358 с.
28. Сапунов С.В. Основы материаловедения. СПб.: СПбГИЭУ, 2010. 155 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 541.123.3

**ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**© 2022 г. В. А. Шестаков^а, *, **Е. В. Грачев^а**^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 24.08.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Описанный ранее алгоритм построения изобарно-изотермических субсолидусных сечений четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями был использован как основа для разработки подхода, позволяющего решить задачу перечисления диаграмм плавкости таких систем. Суть подхода заключается в размещении невариантных точек разного вида по элементам тетраэдра фазовой диаграммы. Далее смежные невариантные точки соединяются линиями, на которых размещаются стрелки, отражающие направление уменьшения температуры. Эта процедура осуществляется в рамках ограничений, накладываемых свойствами фазовых диаграмм. Приведены примеры схем диаграмм плавкости, полученных с использованием описанного подхода. Результаты работы могут быть использованы для создания алгоритма оптимизации экспериментального исследования фазовых диаграмм, а также разработки баз данных по таким диаграммам.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22040171

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев новые вещества и материалы получают в гетерогенных системах в условиях, близких к равновесным. Для определения способа их получения необходима информация о фазовых диаграммах соответствующих химических систем. В настоящее время наблюдается тенденция к усложнению состава ингредиентов, используемых для решения задач в материаловедении, химической технологии и других областях. Увеличение числа компонентов химической системы и количества варьируемых термодинамических параметров приводит к возрастанию сложности строения диаграмм, увеличению трудностей их визуализации, качественного и количественного описания. Без знания закономерностей строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем невозможно предсказать эволюцию таких систем при изменении их состава и параметров состояния, что очень важно при прогнозе совместности материалов и устойчивости композитов, проектировании сплавов, определении условий получения однофазных и многофазных пленок и покрытий и т.д. Поэтому развитие эффективных методов описания строения диаграмм, прогноз их возможных видов, разработка алгоритмов их

экспериментального исследования и реализация этих алгоритмов в виде пакетов программ представляют собой комплекс важнейших задач на современном этапе развития теории фазовых диаграмм.

Метод геометрической термодинамики позволяет рассчитать фазовую диаграмму конкретной системы, если известна термодинамическая модель системы, т.е. заданы зависимости $G_i(x, T, P)$ энергии Гиббса всех фаз системы от состава, температуры и давления в виде таблиц, аналитических выражений или графиков. По известной модели несложно построить сечение фазовой диаграммы при $p, T = \text{const}$, а по набору таких сечений сконструировать фазовую диаграмму, отвечающую этой конкретной модели. Однако этот метод сложно использовать при отсутствии полных исходных данных, а также для выявления общих закономерностей выделенных классов диаграмм, которые можно было бы применять, например, для их классификации или оптимизации экспериментальных исследований. Для решения подобных задач необходимо развитие топологии фазовых диаграмм многокомпонентных систем с привлечением теории графов и многомерной геометрии. Изучение топологии фазовых

диаграмм многокомпонентных систем считается важным направлением исследований, необходимых для понимания особенностей их строения [1]. Системные исследования в этой области позволяют получать новые фундаментальные знания о свойствах фазовых диаграмм многокомпонентных систем, которые невозможно получить, опираясь только на законы термодинамики [2]. В ряде работ изучаются отдельные аспекты топологии фазовых диаграмм [3–11].

Так, в работе [10] предложено описывать топологию изобарно-изотермической фазовой диаграммы пятикомпонентной системы двумя графами. Вершины графа диаграммы помечаются символами компонентов и соединений, а его ребра указывают, какие из этих фаз находятся в термодинамическом равновесии. Вершины графа смежности пентатопов символизируют пентатопы, ребро соединяет два соседних пентатоба с общей тетраэдрической гипергранью. Знание графа смежности позволяет перечислить все элементы диаграммы и определить их взаимное расположение в 4D-пространстве. В [11] разработан алгоритм топологической коррекции списков разноразмерных симплексов, который может использоваться для полиэдризации фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

Разнообразную полезную информацию можно получить при исследовании топологии конкретных систем [12–27]. В частности, топологический анализ диаграммы плавкости системы Cu–Fe–S позволил автору работы [16] определить уравнения 13 инвариантных реакций и далее использовать схему этих реакций для построения схемы поверхности ликвидуса и двух неизученных изотермических сечений этой диаграммы. В работе [27] была исследована эволюция топологии фазовой диаграммы B–BN до 24 ГПа с использованием моделей феноменологической термодинамики с параметрами взаимодействия, полученными из экспериментальных данных о фазовых равновесиях при высоких давлениях и температурах.

Особое место занимают системные исследования топологии фазовых диаграмм, описывающие свойства диаграмм определенных классов многокомпонентных систем с заданным числом компонентов, позволяющие решать задачи из перечисления, классификации и оптимизации экспериментального исследования. Примерами таких работ, кроме настоящей работы, являются [2, 28–30].

Цель работы – разработка алгоритма и создание на его основе программы, позволяющей осуществлять перечисление и визуализацию фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем, отвечающих заданным классификационным признакам.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Алгоритм построения изобарно-изотермических субсолидусных сечений четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями¹ рассмотрен в работе [27]. Там же проведена классификация всевозможных тетраэдрических фазовой диаграммы произвольной четырехкомпонентной системы без непрерывных твердых растворов и изучен алгоритм их построения. По указанному алгоритму строятся описанные выше возможные неизоморфные сечения.

Далее для каждой построенной тетраэдрической строятся все возможные диаграммы плавкости. При их построении в тетраэдре составов размещаются все двойные, тройные и четверные невариантные точки: двойные – на ребрах тетраэдра между точками, отвечающими двойным соединениям или компонентам; тройные – в треугольниках триангуляции всех трехкомпонентных систем; четверные – в элементарных тетраэдрах тетраэдрической. Далее смежные невариантные точки соединяются линиями. После этого на линиях расставляются одна или две разнонаправленные стрелки, указывающие направление понижения температуры таким образом, чтобы полученный ориентированный граф диаграммы плавкости не содержал контуров, а в каждой тройной подсистеме была хотя бы одна невариантная точка, отвечающая тройной эвтектике. При этом в тетраэдре должна быть хотя бы одна точка, отвечающая четверной эвтектике. Линии с двумя стрелками будут содержать точку Ван Рейна, находящуюся на пересечении этой линии с треугольником или конодой тетраэдрической. После такой процедуры невариантные точки, не отвечающие эвтектикам, выносятся за пределы соответствующих треугольников или тетраэдров. Далее осуществляется перебор всех возможных вариантов расстановки стрелок. Количество неизоморфных вариантов расстановки стрелок определяет число возможных диаграмм плавкости, отвечающее заданным классификационным признакам данной тетраэдрической. По этому алгоритму была создана программа, позволяющая осуществлять перечисление таких диаграмм². На рис. 1 приведен пример схемы диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы, содержащей одно двойное (А в подсистеме K₁–K₂), одно тройное (В в подсистеме K₁–K₃–K₄) и одно четверное (С) соединения. Моновариантные равновесия, показанные обычными линия-

¹ В [27], как и в настоящей работе, предполагалось, что область гомогенности этих фаз мала, поэтому они могут рассматриваться как стехиометрические.

² Программа позволяет визуализировать результаты расчетов в виде WRL файлов.

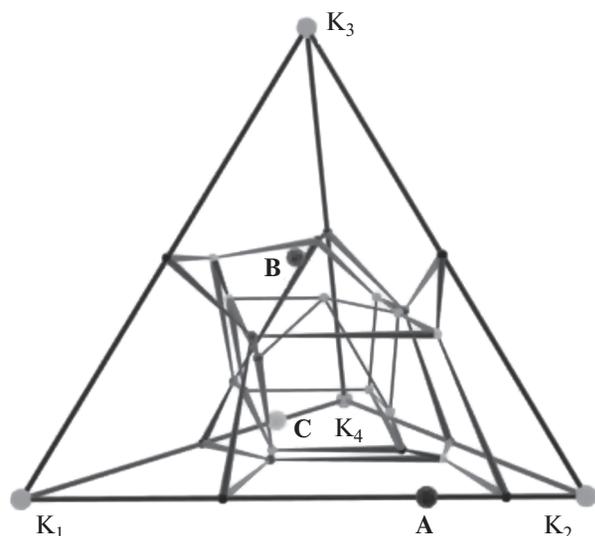


Рис. 1. Пример схемы диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы, содержащей одно двойное (А), одно тройное (В) и одно четверное (С) соединения.

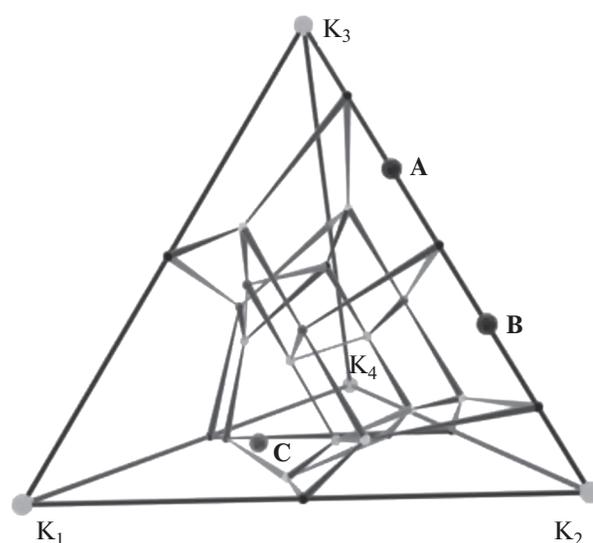


Рис. 2. Пример схемы диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы, содержащей два двойных (А, В) и одно тройное (С) соединения.

ми, имеют точки Ван Рейна. Остальные моновариантные линии показаны стрелками (в виде линий переменной толщины), указывающими направление понижения температуры³. Данная схема диаграммы плавкости содержит семь эвтектических точек в двойных подсистемах, одну диотектическую⁴, три перитектические и четыре эвтектические точки в тройных подсистемах и одну тритектическую⁴, одну диотектическую, две перитектические и шесть эвтектических точек в четверной системе. На рис. 2 представлен пример схемы диаграммы с двумя двойными (А, В в подсистеме K_2-K_3) и одним тройным (С в подсистеме $K_1-K_2-K_4$) соединениями. Эта схема диаграммы плавкости содержит семь эвтектических точек в двойных подсистемах, одну диотектическую, пять перитектических и четыре эвтектические точки в тройных подсистемах и одну тритектическую, одну диотектическую, одну перитектическую и четыре эвтектические точки в четверной системе.

В табл. 1 показана зависимость неизоморфных тетраэдраций и диаграмм плавкости в зависимости от типа и количества соединений.

³ Температура вдоль линии моновариантного равновесия уменьшается с уменьшением толщины линии.

⁴ Диотектической называется неинвариантная точка, из которой с понижением температуры выходят две моновариантные линии, тритектической – неинвариантная точка, из которой с понижением температуры выходят три моновариантные линии.

Таблица 1. Зависимость числа неизоморфных тетраэдраций и диаграмм плавкости от типа и количества соединений, M – число двойных, N – тройных, P – четверных соединений

M	N	P	Число тетраэдраций	Число диаграмм
0	0	1	1	31
0	1	0	1	109
1	0	0	1	10
0	0	2	2	410607
0	1	1	3	1803107
0	2	0	9	2489658
1	0	1	2	42460
1	1	0	9	117363
2	0	0	4	2607
0	0	3	12	$>2 \times 10^7$
0	1	2	29	$>7 \times 10^7$
0	2	1	42	$>8 \times 10^7$
0	3	0	25	$>25 \times 10^7$
1	0	2	15	$>7 \times 10^7$
1	1	1	41	$>46 \times 10^5$
1	2	0	50	$>1 \times 10^8$
2	0	1	16	$>12 \times 10^6$
2	1	0	33	$>11 \times 10^6$
3	0	0	13	917331

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем являются необходимым компонентом дизайна многих современных функциональных материалов. Информация об их строении широко используется при анализе процессов фракционной кристаллизации, открытого испарения, зонной плавки и т.д. Важной составляющей таких исследований является изучение топологии фазовых диаграмм многокомпонентных систем, позволяющее, в частности, предсказывать их эволюцию при изменении состава и параметров состояния. В настоящей работе рассмотрена роль топологического направления в развитии теории строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем, приведены примеры использования топологии при исследовании конкретных систем. Здесь же представлен алгоритм решения задачи перечисления диаграмм плавкости четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями. На основе подобного алгоритма может быть разработан подход для решения аналогичной задачи для пятикомпонентной системы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем признательность В.И. Косякову за постановку задачи и ценные замечания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y. // Therm. Acta. 2013. V. 555. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.12.022>
2. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 4. P. 611. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 662.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610040194>
3. Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 12. P. 1933. [Федоров П.П. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 12. С. 2059.]
4. Kosyakov V.I. // Dokl. Chem. 2000. V. 374. № 3. P. 199. [Косяков В.И. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 358.]
5. Lutsyk V., Vorob'eva V. // Abstracts of the Intern. Conf. on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry (Calphad XXXVIII). Prague, 2009. P. 66.
6. Serafimov L.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 8. P. 1211. [Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.]
7. Charykov N.A., Rutyantsev A.V., Charykova M.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 11. P. 1761. [Чарыков Н.А., Рутянтсев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1936.]
8. Khaldoyanidi K.A. // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. № 1. P. 116. [Халдояниди К.А. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 139.]
9. Palatnik L.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1991. V. 65. № 12. P. 3208. [Палатник Л.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3200.]
10. Kosyakov V.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 93. № 9. P. 1635. [Косяков В.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1283. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090085>]
11. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 956. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1187.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X14090128>
12. Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 407. <https://doi.org/10.1134/S0040579520020049>
13. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1123. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1360. <https://doi.org/10.1134/S0036023614100106>]
14. Kosyakov V.I., Pylneva N.A., Bazarova Z.G., Yurkin A.M. // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 3. P. 573. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00519-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00519-0)
15. Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y., Bekova D.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 7. P. 1080. [Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Бекова Д.Э. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1169.]
16. Kosyakov V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 6. P. 946. [Косяков В.И. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 1020.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608060223>
17. Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu., Gasanaliyev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 779. [Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 838.] <https://doi.org/10.1134/S0036023609050179>
18. Kochkarov Zh.A., Shogenov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1517. [Кочкаров Ж.А., Шогенов И.А. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1619.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608090283>
19. Cherkasov D.G., Kurskii V.F., Il'in K.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 1. P. 139. [Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 146.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
20. Cherkasov D.G., Kurskii V.F., Sinigubova S.I., Il'in K.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 6. P. 969. [Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Синегубова С.И., Ильин К.К. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 1032.] <https://doi.org/10.1134/S0036023609060217>
21. Cherkasov D.G., Smotrov M.P., Il'in K.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 6. P. 922. [Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К. // Журн. физ. химии.

2010. Т. 84. № 6. С. 1030.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024410060063>
22. *Cherkasov D.G., Il'in K.K., Kurskii V.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 787. [*Черкасов Д.Г., Ильин К.К., Курский В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 838.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023611050068>
23. *Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.* // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т. 6. № 1/2. С. 9.
24. *Smirnov A., Samarov A., Toikka M.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 3. P. 1466.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01066>
25. *Martinez A.F., Sanchez C.A., Orjuela A., Rodriguez G.* // Fluid Phase Equil. 2020. V. 516. P. 112612.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112612>
26. *Basko A.V., Pochivalov K.V., Bazanov A.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 684. P. 178499.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178499>
27. *Solozhenko V.L., Turkevich V.Z.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 15. P. 8505.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00102>
28. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V., Komarov V.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1274. [*Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100119>
29. *Shestakov V.A., Grachev E.V., Kosyakov V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 6. P. 1083. [*Шестаков В.А., Грачев Е.В., Косяков В.И.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 807.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024420060205>
30. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 401. [*Шестаков В.А., Косяков В.И.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 377.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030165>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.19.24+763.24

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ © 2022 г. И. И. Алиев^а, *, С. Ш. Исмаилова^а, К. Н. Бабанлы^а, С. Т. Мехтиева^б^аИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
ул. Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан^бГянджинский государственный университет, ул. Хатаи, 187, Гянджа, AZ2003 Азербайджан

*e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 14.09.2021 г.

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерение микротвердости и определение плотности) изучены химические взаимодействия между As_2Te_3 и Cr_2Te_3 в системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ и построена ее $T\text{—}x$ -фазовая диаграмма, которая является квазибинарным сечением тройной системы As—Cr—Te . В системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ образуется одно химическое соединение состава CrAsTe_3 , инконгруэнтно плавящееся при 375°C . Микроструктурный анализ показал, что при комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Te_3 простираются до 3.5 мол. % Cr_2Te_3 , а на основе Cr_2Te_3 — до 5 мол. % As_2Te_3 . В системе α -фаза (твердые растворы на основе As_2Te_3) и CrAsTe_3 при температуре 335°C образуют эвтектику состава 15 мол. % Cr_2Te_3 . В результате рентгенографического анализа установлено, что соединение CrAsTe_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной решетки: $a = 14.246$, $c = 5.993 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{пикн}} = 6.57 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рентг}} = 6.96 \text{ г/см}^3$.

Ключевые слова: система, эвтектика, сингония, солидус, ликвидус

DOI: 10.31857/S0044457X22040031

ВВЕДЕНИЕ

Стеклообразные халькогениды мышьяка и сплавы на их основе являются полупроводниками, которые обладают фоточувствительными [1–7], акустооптическими [8–10] и люминесцентными [11–13] свойствами и используются в ИК-оптике, цветном телевидении и ячейках памяти.

Волокна, изготовленные на основе халькогенидных соединений мышьяка As_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), нашли применение в качестве компактной нелинейной среды, позволяющей осуществлять романовское усиление и оптическую генерацию [14–17]. Соединение As_2Te_3 также обладает фото- и термоэлектрическими свойствами [18–22].

Халькогениды хрома и тройные соединения на его основе обладают сильными магнитными свойствами [22–29]. Последние годы халькогениды хрома и полученные на их основе шпинели привлекают к себе пристальное внимание исследователей, поэтому изучение фазовых равновесий в системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$, а также физико-химических свойств образующихся фаз весьма актуально.

Цель настоящей работы — физико-химическое исследование системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$, поиск новых фаз и твердых растворов.

Соединение As_2Te_3 плавится с открытым максимумом при 381°C и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 14.339$, $b = 4.006$, $c = 9.873 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$, пр. гр. $C2/m$, $\rho = 6.23 \text{ г/см}^3$ [1].

Исходное соединение Cr_2Te_3 плавится конгруэнтно при 1283°C [27] и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной решетки: $a = 6.811$, $c = 12.062 \text{ \AA}$, пр. гр. $hP20$, $P31c$ [30]. Однако в работах [31, 32] указывается, что соединение Cr_2Te_3 плавится инконгруэнтно при 461°C . Такие низкие температуры плавления соответствуют температуре конгруэнтного плавления CrTe_3 . Результаты работы [27] хорошо согласуются с нашими данными о плавлении соединения Cr_2Te_3 при 1280°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные компоненты As_2Te_3 и Cr_2Te_3 синтезировали из элементного мышьяка марки В-4 (99.9999%), Cr (99.98%) и Te (99.9998%). При синтезе соединения Cr_2Te_3 из элементов получают неоднородные слитки. Поэтому после синтеза полученный слиток измельчали до порошка и далее прессовали при давлении 200 атм. виде таб-

Таблица 1. Кристаллографические данные соединения CrAsTe_3 , интенсивности (I), межплоскостные расстояния (d) и индексы решетки (hkl)

I	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	$1/d_{\text{эксп}}^2$	$1/d_{\text{выч}}^2$	hkl
5	7.1228	7.1228	0.0197	0.0197	100
9	5.9931	5.9931	0.0278	0.0278	001
24	3.2625	3.3300	0.0939	0.0918	321
100	2.9996	2.9961	0.1111	0.1114	002
38	2.9497	2.9299	0.1149	0.1165	331
5	2.7738	2.7618	0.1300	0.1311	202
6	2.5369	2.5343	0.1554	0.1557	302
21	2.3251	2.3218	0.1850	0.1855	441
14	2.2471	2.2524	0.1980	0.1971	620
9	2.0693	2.0646	0.2335	0.2346	501
7	2.0041	2.0020	0.2490	0.2495	631
14	1.9738	1.9757	0.2541	0.2562	640
12	1.9559	1.9570	0.2614	0.2611	720
5	1.8359	1.8343	0.2967	0.2972	732
5	1.8266	1.8260	0.2997	0.2999	313
5	1.7841	1.7863	0.3142	0.3134	541
5	1.7616	1.7669	0.3222	0.3203	810
10	1.7226	1.7277	0.3370	0.3350	820
7	1.6703	1.6674	0.3584	0.3597	630
14	1.6311	1.6356	0.3758	0.3738	503
24	1.4983	1.4982	0.4454	0.4455	004
4	1.4821	1.4820	0.4552	0.4553	114
5	1.4425	1.4390	0.4806	0.4829	770

летки. Полученные таблетки подвергали твердофазному синтезу при 700°C в течение 5 сут.

Тройные сплавы системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ синтезировали ампульным методом из компонентов As_2Te_3 и Cr_2Te_3 в интервале температур $800\text{—}1200^\circ\text{C}$ в зависимости от состава. Температурный режим сплавления определяли по снятым термограммам. После синтеза проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 330°C в течение 250 ч. Отожженные сплавы системы исследовали методами физико-химического анализа.

Термический анализ сплавов системы проводили на приборе Termoskan-2 в интервале температур от комнатной до 1100°C со скоростью нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Погрешность измерения составляла $2^\circ\text{—}3^\circ$. Микроструктуру исследовали на микроскопе МИМ-8 на предварительно отшлифованных и полированных образцах. Для выявления микроструктуры в качестве травителя использовали смесь $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$, время травления составляло 20 с.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре D2 Phaser (CuK_α -излучение) в интервале углов $0^\circ\text{—}70^\circ$. Параметры кристаллических решеток рассчитывали с помощью компьютерной программы TOPAS 3.0. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Погрешность измерения составляла $3\text{—}5\%$. Плотность полученных сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы, богатые As_2Te_3 , в интервале концентраций $0\text{—}50$ мол. % Cr_2Te_3 компактные, серого цвета, остальные сплавы тугоплавкие, в виде спека темно-серого цвета. Сплавы системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ при комнатной температуре устойчивы, не взаимодействуют с водой и органическими растворителями, минеральные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) сильно разлагают их с выделением H_2Te .

Согласно результатам термического анализа сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$, на термограммах сплавов имеется два и три эндотермических эффекта.

Микроструктурный анализ (МСА) сплавов системы проводили после отжига при 330°C в течение 250 ч. В результате изучения микроструктуры сплавов установлено, что, кроме сплавов из области концентраций $0\text{—}3.5$, 50 и $95\text{—}100$ мол. % Cr_2Te_3 , все сплавы двухфазные.

В системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ на основе исходных компонентов обнаружены ограниченные области твердых растворов. При комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Te_3 составляют 3.5 мол. %, а на основе $\text{Cr}_2\text{Te}_3\text{—}4$ мол. %.

Для подтверждения существования соединения CrAsTe_3 проводили рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 30 , 50 и 80 мол. % Cr_2Te_3 . Установлено, что дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния, обнаруженные на дифрактограмме 50 мол. % Cr_2Te_3 , отличаются от исходных соединений (рис. 1). Это доказывает, что в системе образуется новое соединение состава CrAsTe_3 .

Рентгенографический анализ показал, что соединение CrAsTe_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии. С помощью компьютерной программы TOPAS 3.0 рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a = 14.246$, $c = 5.993 \text{ Å}$, $\rho_{\text{пикн}} = 6.57 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рентг}} = 6.96 \text{ г/см}^3$. В табл. 1 приведены кристаллографические данные для сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$.

На основании результатов физико-химического анализа была построена $T\text{—}x$ -фазовая диаграмма системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ (рис. 2). Диаграм-

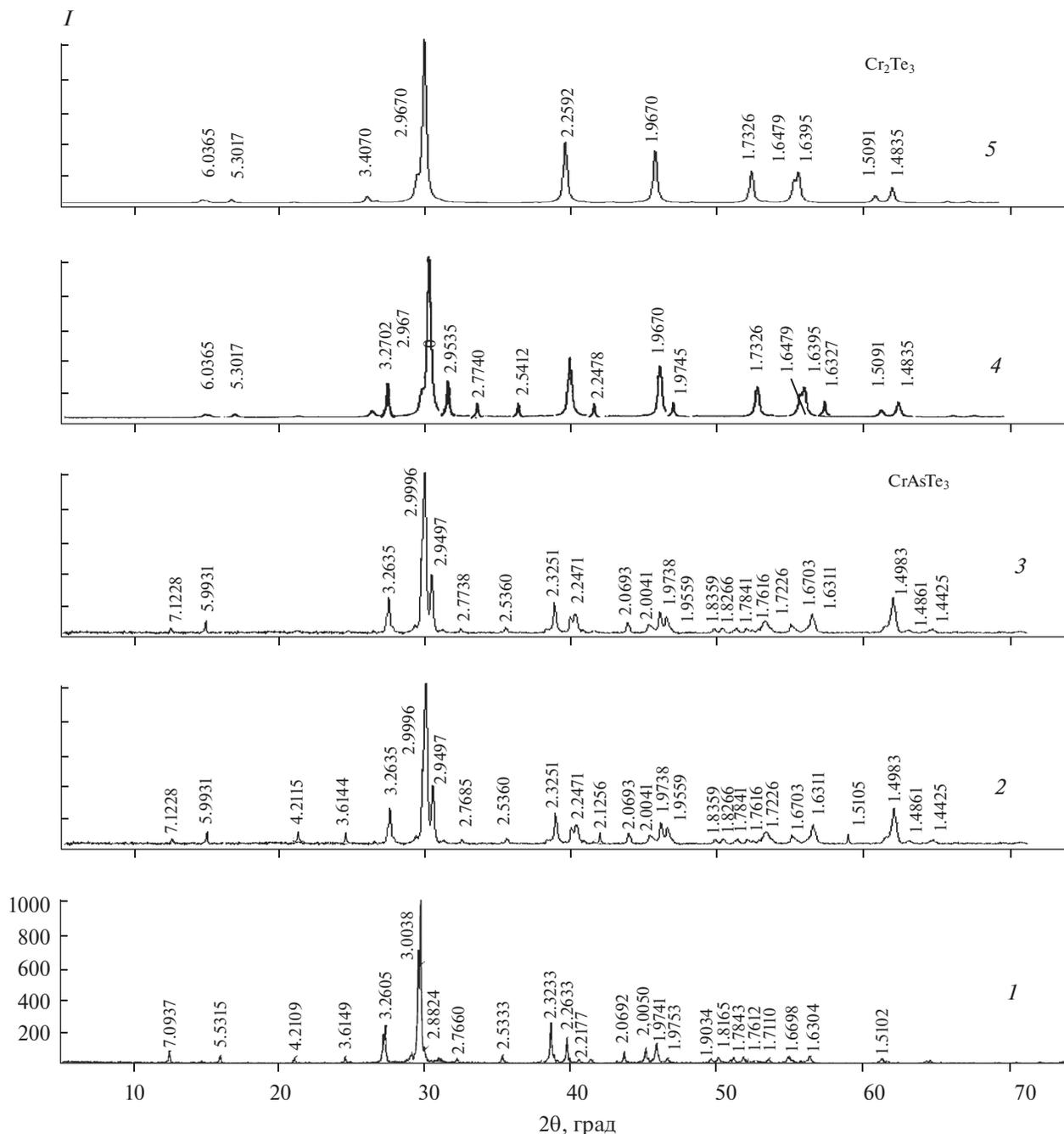


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-Cr}_2\text{Te}_3$: 1 – As_2Te_3 , 2 – 30, 3 – 50 (CrAsTe_3), 4 – 80, 5 – 100 мол. % Cr_2Te_3 .

ма состояния системы характеризуется наличием одного химического соединения CrAsTe_3 , плавящегося инконгруэнтно при 375°C .

Ликвидус системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-Cr}_2\text{Te}_3$ состоит из кривых моновариантных равновесий α -фазы (твердые растворы на основе As_2Te_3), CrAsTe_3 и β -фазы (твердые растворы на основе Cr_2Te_3). α -Фаза и CrAsTe_3 совместно кристаллизуются в эвтектической точке с координатами 15 мол. % Cr_2Te_3 ,

$t_{\text{пл}} = 335^\circ\text{C}$. В области концентраций 3.5–50 мол. % Cr_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\alpha + \text{CrAsTe}_3$), а в области 50–96 мол. % – $\text{Cr}_2\text{Te}_3\text{-(}\beta + \text{CrAsTe}_3\text{)}$. В системе обнаружено три ряда значений микротвердости: 1650–1760 МПа соответствуют микротвердости α -фазы, т.е. твердым растворам на основе As_2Te_3 , 800–850 МПа – новой фазе CrAsTe_3 , 3250 МПа – β -твердым растворам на основе Cr_2Te_3 .

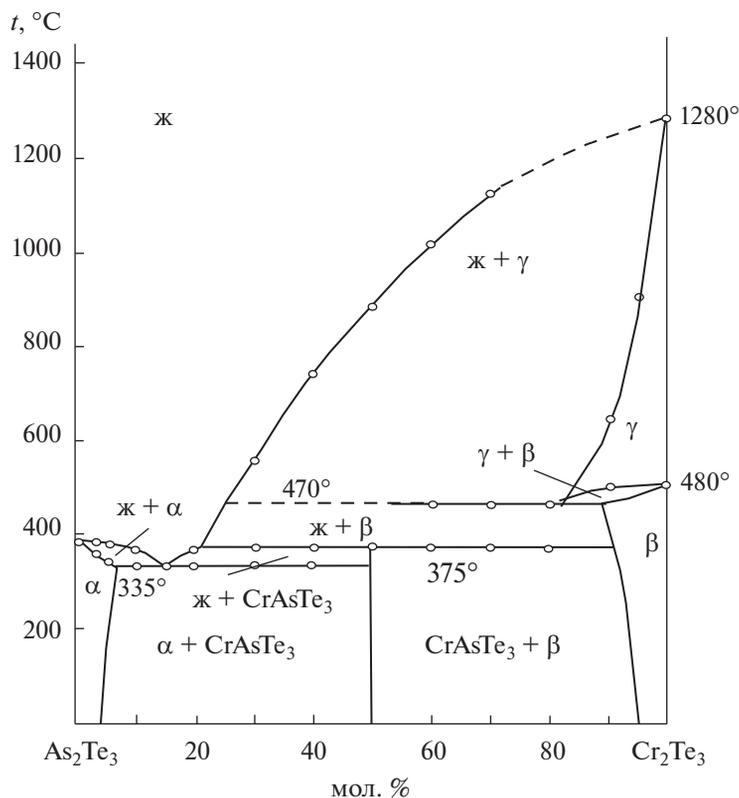


Рис. 2. T - x -фазовая диаграмма системы As_2Te_3 - Cr_2Te_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выяснения химического взаимодействия между As_2Te_3 и Cr_2Te_3 в широком интервале концентраций исследована система As_2Te_3 - Cr_2Te_3 и построена T - x -фазовая диаграмма. Установлено, что система As_2Te_3 - Cr_2Te_3 квазибинарная, эвтектического типа. В системе при соотношении компонентов 1 : 1 по перитектической реакции $\text{ж} + \text{Cr}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{CrAsTe}_3$ при 375°C образуется одно новое химическое соединение состава CrAsTe_3 . МСА показал наличие ограниченных областей твердых растворов на основе исходных компонентов, которые на основе As_2Te_3 составляют 3.5 мол. % Cr_2Te_3 , а на основе Cr_2Te_3 – 5 мол. % As_2Te_3 . α -Фаза и CrAsTe_3 образуют между собой эвтектику с координатами 15 мол. % Cr_2Te_3 и 335°C . В системе As_2Te_3 - Cr_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\alpha + \text{CrAsTe}_3$) и ($\beta + \text{CrAsTe}_3$). Рентгенографические данные показали, что соединение CrAsTe_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 14.246$, $c = 5.993$ Å, плотность $\rho_{\text{пикн}} = 6.57$ г/см³, $\rho_{\text{рентг}} = 6.96$ г/см³.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хворестанко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии “Физические и химические свойства твердого тела”. М., 1972. 92 с.
2. Sati D.C., Kumar R., Mehra R.M. // Turk. J. Phys. 2006. V. 30. P. 519.
3. Hineva T., Petkova T., Popov C. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. № 2. February. P. 326.
4. Kandpal S., Kushwaha R.P.S. // Indian Academy of Sciences. Pramana J. Phys. 2007. V. 69. № 3. P. 481.
5. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С., Пушкин А.А. др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 501. [Churbanov M.F., Shiryaev V.S., Pushkin A.A. et al. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 4. P. 436.]
6. Алиев И.И., Багиева М.Р., Бабанлы М.Б. и др. // Журн. неорган химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 498. [Aliiev I.I., Bagieva M.R., Babanly M.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 3. P. 478.]
7. Kassem M., Le Coq D., Fourmentina M. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 2. P. 210.
8. Lee S.S., Kim H.S., Hwang I.K. et al. // Electron. Lett. 2003. V. 39. P. 1309.

9. *Engan H.E.* // IEEE Ultrasonics Symposium. 2000. V. 1. P. 625.
10. *Diez A., Birks T.A., Reeves W.H. et al.* // Optics Lett. 2000. V. 25. P. 1499.
11. *Любин В.М., Коломиец В.Т.* // ФТТ. 1962. Т. 4. № 2. С. 401.
12. *Алиев И.И., Магаммедрагимова Р.С., Алиев О.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 421. [*Aliiev I.I., Magammedragimova R.S., Aliev O.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 527. <https://doi.org/10.1134/S003602361904003X>]
13. *Алиев И.И., Мамедова Н.А., Садыгов Ф.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1386. [*Aliiev I.I., Mamedova N.A., Sadygov F.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100010>]
14. *Hari P., Cheney C., Luepkea G. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 270. P. 265.
15. *Bhawana Dabas, Sinha R.K.* // ICOP 2009 – International Conference on Optics and Photonics Chandigarh. 2009. P. 386.
16. *Moon J.A., Schaafsma D.T.* // Optics. 2000. V. 19. P. 201.
17. *Slusher R.E., Lenz G., Hodelin J. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. V. 21. P. 1146.
18. *Fu L.B., Rochette M., Ta'eed V. et al.* // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 7637.
19. *Scheidemantela T.J., Badding J.V.* // Solid State Commun. 2003. V. 127. P. 667.
20. *Mahan G.D.* // San Diego: Academic Press, 1998. P. 82.
21. *Vaney J.B., Carreaud J., Delaizir G. et al.* // J. Electron Mater. 2016. V. 45. P. 1447. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4063-3>
22. *Aliyev I.I., Ismailova S.Sh., Kuluzade E.S., Gashimov Kh.M.* // Res. Dev. Material Sci. 2020. V. 14 № 4. RDMS. 000844. <https://doi.org/10.31031/RDMS.2020.14.000844>
23. *Globus T.R., Gaskill D.K., Groshens T.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 486. P. 391.
24. *Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В. и др.* // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 3106.
25. *Кунькова З.Э.* Оптические и магнитооптические свойства магнитных полупроводников ACr_2X_4 (A = Cd, Hg; X = Se, S). Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. М., 1985. 21 с.
26. *Север Г.Н.* // ФТП. 1983. Т. 17. № 8. С. 1505.
27. *Шумилкин Н.С.* Взаимодействие в системах Cu–In–Cr–Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (Tc). Дис. ... канд. хим. наук. М., 2002. 121 с.
28. *Аминов Т.Г.* Синтез и магнитные свойства сложных халькогенидов хрома. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2002. 421 с.
29. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1047. [*Aminov T.G., Busheva E.V., Shabunina G.G. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 10. P. 993. <https://doi.org/10.1134/S0020168520100015>]
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. Т. 3. 1023 с.
31. *Venkatraman M., Neumann J.P.* // J. Less-Comm. Met. 1983. V. 19. P. 473.
32. *Ispier H., Komarek K., Klepp K.O.* // J. Less-Comm. Met. 1983. V. 92. P. 265.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ–ХЛОРИД НАТРИЯ–ВОДА© 2022 г. Ф. Э. Умиров^а *, Г. Р. Номозова^а, Ж. М. Шодикулов^а^аНавоийский государственный горный институт, ул. Галаба шох, 127, Навои, 210100 Узбекистан

*e-mail: Umirov3@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.07.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Показаны результаты изучения процесса растворимости в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода. На основании экспериментальных данных о бинарных системах и восьми внутренних разрезах построена диаграмма растворимости системы NaClO–NaCl–H₂O в интервале температур от –38.0 до 65.4°C. Из них разрезы I–IV проведены со стороны NaClO–H₂O к полюсу NaCl–H₂O, а разрезы V–VIII – со стороны NaCl–H₂O к вершине NaClO–H₂O, на которой разграничены поля кристаллизации льда, NaCl · 2H₂O, NaCl, NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O и кристаллы безводного NaClO. Установлено, что в этой системе с участием водных растворов NaClO и NaCl образуется новое соединение NaClO₃, идентифицированное с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: NaClO₃, политермический метод, трехкомпонентная система

DOI: 10.31857/S0044457X22040201

ВВЕДЕНИЕ

Дефолиация хлопчатника является агротехническим приемом для подготовки хлопчатника к своевременной уборке накопленного урожая хлопка-сырца. Дефолиация – это искусственное удаление листьев, которое обычно производится с помощью химических веществ, вызывающих в растениях процессы, аналогичные происходящим при естественном старении и опадении листьев [1–6].

В настоящее время в Узбекистане и других республиках в хлопководстве в качестве дефолиантов применяются хлораты натрия, магния и трикарбамидохлорат натрия [7–9]. Поэтому получение такого рода дефолиантов с привлечением соединений хлора на основе местного сырья или отходов производства химической промышленности является важнейшей задачей, определенной стратегией развития Республики Узбекистан [10–13].

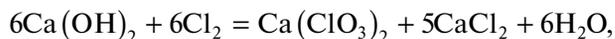
Известно, что при производстве каустической соды в АО “Навоизазот” образуется до 6500–7000 т/год гипохлорита натрия и более 20000 т/год хлора. На сегодняшний день это вторичное сырье используется не в полном объеме. Если его переработать до хлората натрия, то можно одновременно решить две проблемы: экологическую и получить дешевую продукцию на основе отходов производства каустической соды [14–17].

Хлораты натрия, магния и кальция – основные хлоратсодержащие дефолианты. Существуют различные способы их получения.

В лабораторных условиях хлорат натрия получают хлорированием растворов соды, едкого натрия и диспропорционированием гипохлорита натрия:



В основе промышленного производства хлората натрия ранее лежало хлорирование известкового молока с частичным выделением избытка хлорида кальция в процессе охлаждения с последующей обработкой хлораткальциевого раствора сульфатом натрия [18–21]:



Описанным способом в промышленном масштабе хлорат натрия был впервые получен во Франции [11].

В настоящее время в промышленности хлорат натрия получают преимущественно электрохимическим окислением хлорида натрия. Известны варианты получения целевого продукта указан-

ным способом как в кристаллическом виде, так и в виде водного раствора [11].

В основе промышленного производства хлората натрия лежит электрохимическое окисление поваренной соли (АО “ФерганаАзот”, Узбекистан). Однако этот процесс является дорогостоящим, так как требует высоких затрат электроэнергии. Поэтому представляет интерес получение гипохлорита натрия из вторичного сырья при производстве каустической соды и изучение диаграммы растворимости системы гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода визуально–политермическим методом. На основании результатов изучения системы будет рекомендован процесс получения хлората натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрена растворимость в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода визуально–политермическим методом в широком интервале температур и концентраций. ИК–спектры регистрировали на спектрометре Itracser 100 (Shimadzu, Япония) в области частот 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием с KBr [22]. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН–УМ1 с двумя щелями Соллера (фильтрованное CoK_α–излучение, скорость съемки 1 град./мин). Натрий определяли пламенно–фотометрическим методом [23]. Объемный метод определения хлоридов (метод Мора) состоял в осаждении хлора азотно–кислым серебром в присутствии индикатора хромовокислого калия [24, 25]. Хлорат–ионы определяли потенциометрическим методом, основанным на их взаимодействии с восстановителями [26].

Для выяснения поведения хлорида натрия с гипохлоритом натрия при их совместном присутствии в водном растворе, а также для обоснования процесса получения эффективных дефолиантов на их основе впервые растворимость в системе NaClO–NaCl–H₂O изучена визуально–политермическим методом в интервале температур от –38.0 до 65.4°C. Измерение температуры проводили термометром ТЛ–15 с ценой деления 0.1°C.

На политермической диаграмме растворимости системы NaClO–H₂O, изученной в интервале температур от –16.5 до 60°C, установлены ветви кристаллизации льда, NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O и безводного NaClO, пересекающиеся в эвтектической точке с координатами: 19.2% гипохлорита натрия, температура –16.5°C.

Система гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода изучена в диапазоне температур от –38.0 до 65.4°C с помощью восьми внутренних разрезов. Из них разрезы I–IV проведены со стороны

NaClO–H₂O к полюсу NaCl–H₂O, а разрезы V–VIII – со стороны NaCl–H₂O к вершине NaClO–H₂O. На основании политерм боковых бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода, на которой разграничены поля кристаллизации льда, NaCl · 2H₂O, NaCl, NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O, а также новое соединение NaClO₃ (рис. 1).

Указанные поля сходятся в пяти тройных невариантных точках совместного существования трех твердых фаз. Для этих точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 1).

При изучении системы NaClO–NaCl–H₂O по причине испарения воды при высоких температурах точных результатов получить не удалось, поэтому данная система до конца не изучена. На ее диаграмме растворимости при температуре 65°C и выше границы фазовых областей показаны пунктирными линиями.

Известно, что использованное сырье (гипохлорит натрия–хлорид натрия) в растворе имеет щелочную среду, поэтому молекулярный хлор не выделяется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На политермической диаграмме через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Построена проекция политермической кривой растворимости на боковые водные стороны системы. Поле кристаллизации соединения NaClO₃, образованного взаимодействием исходных компонентов, занимает значительную часть диаграммы. По занимаемой площади кристаллизации можно судить о том, что соединение NaClO₃ малорастворимо в данной системе по сравнению с другими компонентами.

Таким образом, в результате исследования гетерогенного равновесия в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода установлены температурные и концентрационные пределы выделения соединения NaClO₃, идентифицированного методами химического и рентгенофазового анализа, а также ИК–спектроскопии и масс–спектрометрии (рис. 2, 3, табл. 2).

Химический анализ твердой фазы, выделенной из предполагаемой области кристаллизации соединения NaClO₃, дал следующие результаты:

	Na ⁺	ClO ₃ ⁻	Cl ⁻
Найдено, мас. %:	22;	76.6;	1.4.
Для NaClO ₃			
вычислено, мас. %:	21.60;	78.4%.	–

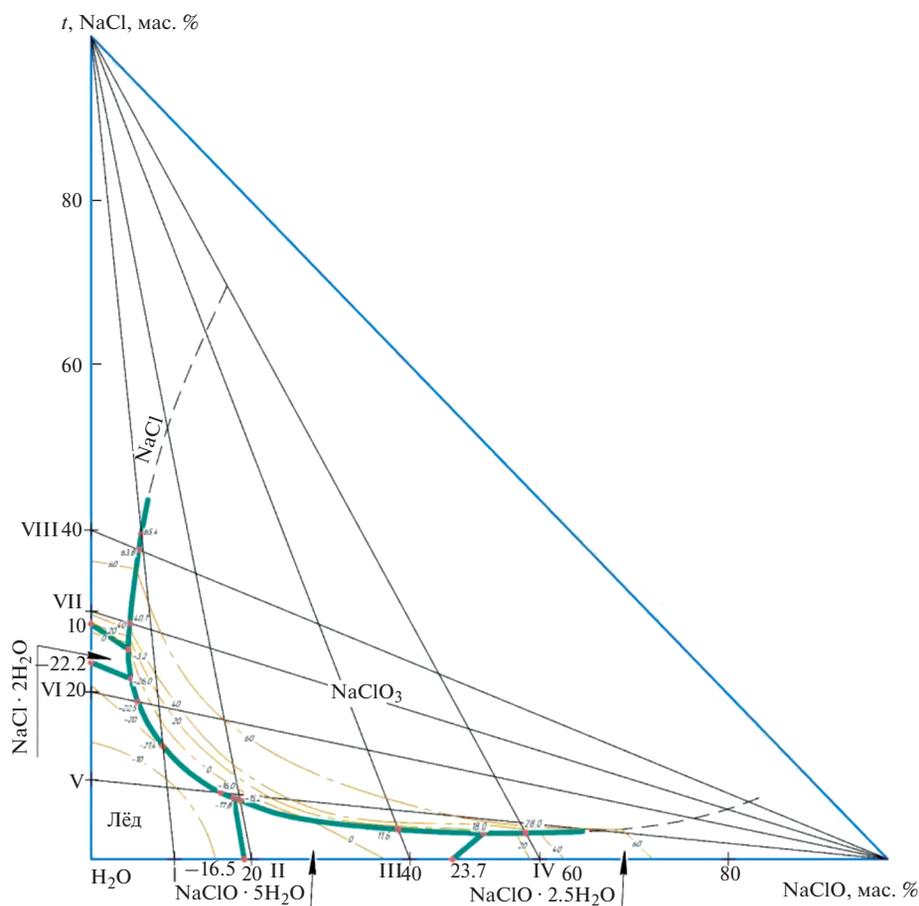


Рис. 1. Политермическая диаграмма растворимости системы гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода.

ИК-спектроскопия является одним из методов, применяемых для качественного определения структуры и идентификации новых соединений. В связи с этим для выяснения типов химической связи, места и способа координации исходных молекул NaClO и NaCl, а также выделенного в твердом виде соединения NaClO₃ сняты его ИК-спектры и составляющих его компонентов (рис. 2).

В ИК-спектрах NaClO (гипохлорита натрия) присутствуют полосы поглощения в области 3200–3650 см⁻¹, связанные с деформационными колебаниями кристаллизационной воды и гипохлорита натрия (3626 см⁻¹). Деформационные колебания воды наблюдаются в области 1633 см⁻¹. Характерные для NaClO полосы фиксируются при 3630 см⁻¹, симметричные и асимметричные валентные колебания ионов ClO⁻ – при 671–700 см⁻¹ (рис. 2б).

Полосы поглощения ионов ClO₃⁻ наблюдаются в спектрах при 991.4, 964.4, 937, 790.8, 624.9 и

482.2 см⁻¹. Полосы при 991.4, 964.4 и 937 см⁻¹ отвечают симметричным валентным (рис. 2а), при 482.2 см⁻¹ – деформационному, а при 624.9 см⁻¹ – асимметричному деформационному колебаниям ионов ClO₃⁻, что согласуется с данными [22, 23].

На основании данных ИК-спектров можно предположить, что в системе гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода образуется соединение NaClO₃.

Таким образом, в системе с участием водных растворов NaClO и NaCl образуется новое соединение – NaClO₃, идентифицированное методами химического анализа и ИК-спектроскопии. Соединение NaClO₃ представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде при температуре 20–36.5°C, его удельная масса составляет 1.970 г/см³.

Для подтверждения состава полученного соединения выполнен рентгенофазовый анализ. Дифрактограмма представлена на рис. 3. Все рефлексы на дифрактограмме характеризуются собственными углами отражения и набором меж-

Таблица 1. Двойные и тройные точки системы хлорид натрия–гипохлорит натрия–вода

№	Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
	NaClO	NaCl	H ₂ O		
1	19.2	—	80.8	–16.5	Лед + NaClO · 5H ₂ O
2	18.4	8.4	73.2	–18.0	Лед + NaClO · 5H ₂ O + NaClO ₃
3	16.0	8.3	75.7	–19.5	Лед + NaClO ₃
4	9.2	13.1	77.7	–21.4	Лед + NaClO ₃
5	6.0	18.8	75.2	–22.5	Лед + NaClO ₃
6	5.1	21.5	73.4	–26.0	Лед + NaCl · 2H ₂ O + NaClO ₃
7	—	23.5	77.1	–22.2	Лед + NaCl · 2H ₂ O
8	5.8	25.1	70.1	–3.2	NaCl · 2H ₂ O + NaClO ₃ + NaCl
9	—	28.4	71.6	1.0	NaCl · 2H ₂ O + NaCl
10	5.0	28.5	66.5	40.1	NaCl + NaClO ₃
11	6.2	37.5	56.3	63.8	NaCl + NaClO ₃
12	6.5	39.6	53.9	65.4	NaCl + NaClO ₃
13	18.8	7.2	74.0	–15.2	NaClO · 5H ₂ O + NaClO ₃
14	39.0	3.8	57.2	11.6	NaClO · 5H ₂ O + NaClO ₃
15	50.1	3.2	46.7	18.0	NaClO · 5H ₂ O + NaClO · 2.5H ₂ O + NaClO ₃
16	46.0	—	54.0	23.7	NaClO · 5H ₂ O + NaClO · 2.5H ₂ O
17	55.5	3.3	41.2	28.0	NaClO · 2.5H ₂ O + NaClO ₃

плоскостных расстояний, что свидетельствует об индивидуальности полученного хлората натрия и его кристаллической решетки. Идентификация фазового состава проведена в соответствии с карточкой ASTM.

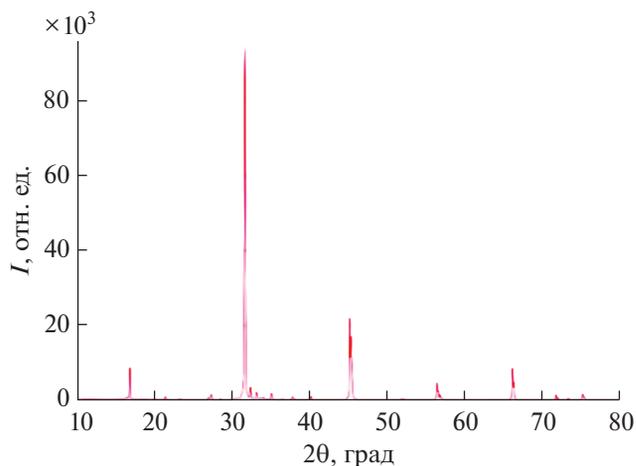
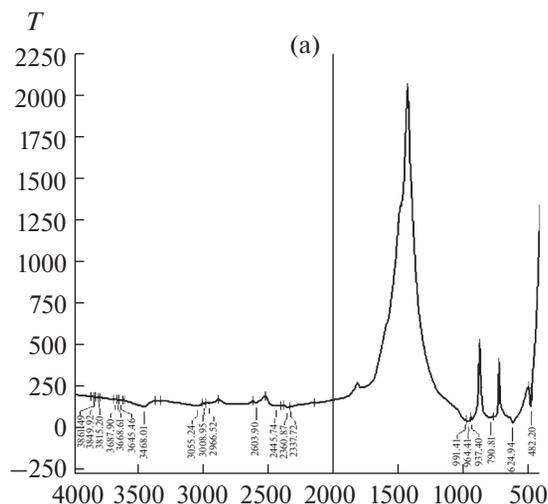
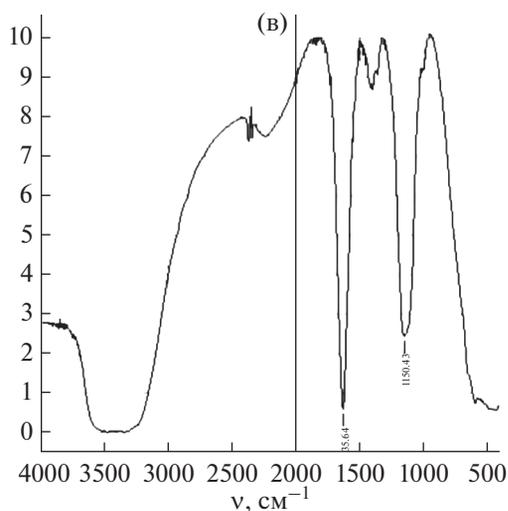
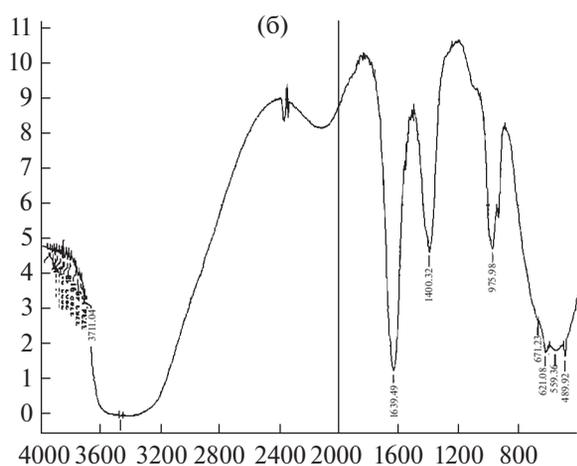
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная в растворе система гипохлорит натрия–хлорид натрия–вода впервые изучена визуально-политермическим методом, разграничены поля кристаллизации льда, NaCl · 2H₂O, NaCl,

NaClO · 5H₂O, NaClO · 2.5H₂O, а также соединения NaClO₃.

В системе NaClO–NaCl–H₂O обнаружено новое соединение NaClO₃, которое удалось выделить в кристаллическом виде и идентифицировать с помощью химического, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Полученные результаты в будущем могут способствовать созданию новой технологической схемы получения дефолиантов из отходов химического производства.

Рис. 3. Рентгенограмма NaClO_3 .Рис. 2. ИК-спектры NaClO_3 (а), NaClO (б) и NaCl (в).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажиметова Г.Н. // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 1. С. 53.
2. Умиров Ф.Э. Получение дефолианта на основе хлоратов и органических соединений. Бухара, 2019. 139 с.
3. Тешаев Ш. // Ўзбекистон кишлок хўжалиги журна-ли. 2006. № 1. С. 14.
4. Girenko D.V., Gyrenko A.A., Nikolenko N.V. // Int. J. Analyt. Chem. 2019. Art. 2360420. <https://doi.org/10.1155/2019/2360420>
5. Тогашиаров А.С., Шукуров Ж.С., Тухтаев С. Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов. Навруз, 2019. 156 с.
6. Raghavendra T., Rama Reddy Y. // Ind. J. Agrico. Res. 2020. V. 54. P. 404. <https://doi.org/10.18805/IJArE.A-5288>
7. Умиров Ф.Э., Закиров Б.С., Номозова Г.Р., Худойбердиев Ф.И. // Наманган давлат университети илмий ахборотномаси. 2019. № 3. С. 46.
8. Шукуров Ж.С., Тогашиаров А.С., Аскарлова М.К. и др. Комплексно действующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Навруз, 2019. 136 с.
9. El-Sherbeni A.E.H.ED., Khaleid M.S., AbdAllah S.A.E.A. et al. // Bull. Natl. Res. Cent. 2019. V. 63. P. 57. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0103-0>
10. Boyd C.E. // Solubility Chem. Equilibrium. 2020. V. 1. P. 66. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_4
11. Адиллов З.Х., Эргашев Д.А., Тожиёв Р.Р., Хамдамова Ш.Ш. Получение хлоратсодержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами. Фергана, 2021. 133 с. <https://doi.org/10.36074/ad-er-to-kha.monograph>
12. Kossev K., Tsvetanova L., Dimowa L. et al. // Bulgarian Chem. Commun. 2013. № 4. P. 543.
13. Хамдамова Ш.Ш. // Universum: технические науки. 2019. № 67. С. 10.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

14. Якименко Л.Н., Пасманник М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. М.: Химия, 1976. 440 с.
15. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р. // Наманган давлат университети илмий ахборотномаси. 2021. № 5. С. 88.
16. *Umirov F.E., Namazova G.R., Majidov H.* // J. Critical Rev. 2020. V. 7. P. 2577.
17. *Хамдамова Ш., Аскарлова М., Тухтаев С.* // Int. Scientific Rev. 2017. V. 35. № 4. P. 14.
18. *Набиев М.Н., Шаммасов Р., Тухтаев С. и др.* // Пат. СССР № 1143691. 1985. № 9. С. 84.
19. *Шукуров Ж.С., Хусанов Э.С., Мухитдинова М.Ш., Тогаширов А.С.* // Журн. неорганич. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 807.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21060179>
20. *Sidikov A.A., Toghasharov A.S., Shukurov J.S. et al.* // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Tech. 2020. V. 7. № 5. P. 13619.
21. *Умиров Ф.Э., Шодиккулов Ж.М., Умиров У.Ф.* // Путь науки. 2020. № 10(80). С. 19.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11645.90082>
22. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
23. *Недома И.* Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. 424 с.
24. *Кочеров В.И., Сараева С.Ю., Алямовская И.С. и др.* Химические и физико-химические методы анализа. Челябинск: Изд-во Уральского ун-та, 2016. 104 с.
25. *Харитонов Ю.Я.* Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 2001. 252 с.
26. *Serikov U.A., Serkova N.V.* // J. Siberian Federal University. 2018. V. 3. P. 361.

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8+537.226.2

РАДИОЯРКОСТНЫЕ КОНТРАСТЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА© 2022 г. А. К. Лященко^а, *, А. Ю. Ефимов^а, В. С. Дуняшев^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

С помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц (миллиметровая область спектра) в лабораторных условиях изучены радиояркостные характеристики водных растворов нитратов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+). Показаны разнознаковые радиояркостные эффекты для растворов со слабо гидратирующимися (Cs^+ , K^+) и более сильно гидратирующимися (Li^+ , Na^+) ионами. Параметры радиояркости сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой области спектра. Показано, что излучение растворов связано с гидратационными дипольными и ионными вкладами в диэлектрические потери, причем учет последних необходим даже в миллиметровой области. Для изученных систем установлено согласие экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров в начальной области концентраций.

Ключевые слова: излучение, радиометрический сигнал, электролиты, гидратация, диэлектрические потери

DOI: 10.31857/S0044457X22040122

ВВЕДЕНИЕ

Радиометрические приемники успешно используются в экспериментах по дистанционной диагностике поверхности Земли (с использованием авиации и спутников [1–3]). Разные интенсивности сигналов радиотеплового излучения объектов обусловлены различием их собственной излучательной способности. Эти различия при одинаковой термодинамической температуре объектов можно охарактеризовать как радиояркостные контрасты. Такие же контрасты могут быть получены для образцов воды и водных растворов разного состава и концентраций в лабораторных условиях. Параметры излучения (радиояркости) водных систем, полученные экспериментальным методом в нашей лаборатории, относятся к области крайне высоких частот (в настоящей работе 61.2 ГГц или 4.9 мм).

В наших предыдущих работах сопоставление расчетных диэлектрических параметров с радиояркостными подробно рассматривалось для водных систем 2 : 1 и 3 : 1 электролитов [4–7].

Цель настоящей работы – исследование радиояркостных характеристик водных растворов 1 : 1 электролитов и их связь с расчетными диэлектрическими параметрами в миллиметровой области спектра. В качестве модельных систем выбрана группа солей с фиксированным анионом

и различными катионами – это нитраты щелочных металлов (лития, натрия, калия, цезия). Дифференциация параметров радиояркости для систем с сильно гидратированными (Li^+ , Na^+) и слабо гидратированными катионами (Cs^+ , K^+) была показана ранее на примере рядов сульфатов [4]. В рассматриваемом случае анион NO_3^- является сильным нарушителем структуры воды и способен нивелировать различия в действии катионов щелочных металлов [8]. Характерные изменения излучения в ряду систем с разной гидратацией катиона могут быть установлены на основе измерений собственного излучения растворов.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Оптические и диэлектрические свойства растворов связаны друг с другом посредством соотношения коэффициента отражения $R(\nu)$ и комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\nu)$ (формула Френеля, случай нормально падающей волны) [9]:

$$R(\nu) = \frac{\left| \sqrt{\epsilon^*(\nu)} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\epsilon^*(\nu)} + 1 \right|^2}. \quad (1)$$

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^*(\nu)$ определяется с помощью экспери-

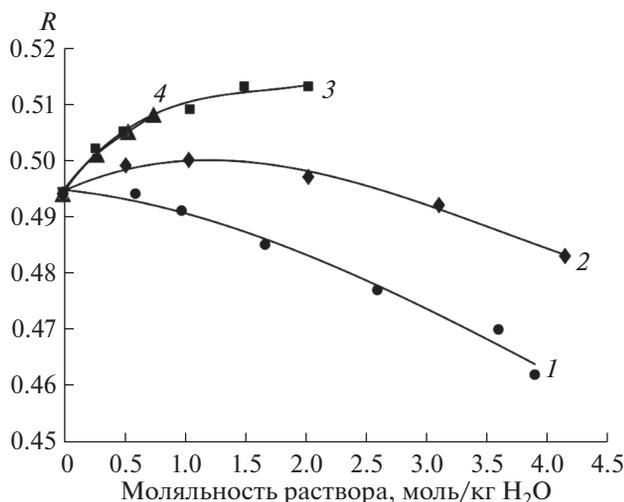


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов отражения R по расчетным диэлектрическим данным. Растворы: 1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – CsNO_3 .

ментально измеряемых диэлектрической проницаемости $\epsilon'(v)$ и диэлектрических потерь $\epsilon''(v)$ [10]:

$$\epsilon^*(v) = \epsilon'(v) - i\epsilon''(v), \quad i = \sqrt{-1}. \quad (2)$$

Для определения значений ϵ' и ϵ'' для иной частоты ν (в данном случае для $\nu = 61.2$ ГГц) требуется аппроксимировать диэлектрические данные, полученные для других частот в рамках заданной релаксационной модели спектра комплексной диэлектрической проницаемости. В настоящей работе диэлектрические данные ϵ' и ϵ'' в области максимума дисперсии воды в диапазоне частот 7–25 ГГц для водных растворов нитратов щелочных металлов [8] были аппроксимированы функциями вида:

$$\epsilon(v) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (2\pi i\nu\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где ϵ_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии, ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, τ – время релаксации, α – параметр распределения времени релаксации [9, 11].

Диэлектрические потери электролитов (ϵ'') складываются из двух составляющих – дипольных и ионных потерь:

$$\epsilon''(v) = \epsilon''(v)_d + \epsilon''(v)_i. \quad (4)$$

Дипольные потери связаны с поглощением излучения из-за переориентации дипольных молекул. В растворах электролитов в дополнение к дипольной составляющей потерь присутствуют движения заряженных ионов под действием излучения (ионный вклад в потери). Частотная за-

висимость ионного вклада выражается формулой [9, 12]:

$$\epsilon''(v)_i = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu}, \quad (5)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, σ – электропроводность раствора, См м^{-1} [13, 14].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости коэффициентов отражения R , рассчитанные для частоты 61.2 ГГц для всех изученных систем. Разнознаковость изменений величин R позволяет дифференцировать системы с разной гидратацией катиона. Коэффициент отражения R связан с измеряемым в радиометрическом эксперименте коэффициентом излучения χ простым соотношением:

$$\chi = 1 - R.$$

Радиояркостьная температура T_y находится из выражения:

$$T_y = (1 - R) * T = \chi * T,$$

(в настоящей работе термодинамическая температура $T = 298.15$ К).

Значения χ и T_y представлены в табл. 1. Сопоставлены два варианта рассчитанных параметров. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери (χ , T_y), а в другом – только дипольный вклад в ϵ'' ($\chi(d)$, $T_y(d)$).

В настоящее время пересчет диэлектрических и оптических свойств растворов максимально ускорен и упрощен благодаря компьютерной программе, разработанной в нашей лаборатории [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью высокочувствительного радиометра с фиксированной рабочей частотой 61.2 ГГц (ИРЭ РАН, НПО “Исток”, Фрязино) были изучены радиояркостьные характеристики образцов воды и водных растворов солей в широкой области концентраций. Растворы солей для исследования готовили весовым методом с использованием бидистиллированной воды. Относительно небольшой интервал концентраций для CsNO_3 и KNO_3 связан с их малой растворимостью в воде.

Радиометр включает в себя антенну, приемник и регистрирующее устройство (персональный компьютер) с установленной на него специальной программой, где ведется запись регистрируемого сигнала в виде зависимостей уровня напряжения (U) от времени (в часах, минутах и секундах) [16]. Более подробное описание устройства радиометра и методики проведения измерений приведено в работе [17], а градуировки шкалы – в

[4]. Градуировку шкалы прибора осуществляли с помощью медной пластины. Нулевой уровень сигнала медной поверхности лежит намного выше сигналов для воды и растворов, но отвечает минимальному значению (обратная шкала). Перед измерениями прибор прогревали в течение 1–1.5 ч после включения питания установки, таким образом обеспечивалась стабилизация режима работы радиометра. Для предотвращения перегрева радиометра использовали два небольших вентилятора. Во время измерений сигнал от радиометра может достаточно сильно флуктуировать, поэтому отклонения, связанные с нестабильностью внешних условий, отбрасывали. Для повышения точности и достоверности результатов эксперимента проводили парные измерения уровней напряжения для воды и растворов солей. Пример участка зависимости уровня напряжения от времени для воды и 0.5 моль/кг раствора нитрата цезия представлен на рис. 2. Среднее значение этих величин использовали для расчета $\Delta U = U_{\text{воды}} - U_{\text{раствора}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были сопоставлены расчетные и экспериментальные данные для всех изученных систем. На рис. 3 видно, что для них наблюдаются одинаковые закономерности. В то же время более детальное количественное сопоставление моделей вряд ли возможно, так как расчетные данные требуют значительно большей детализации экспериментальных спектров в области максимума дисперсии, это связано с выбранной релаксационной моделью и ее параметрами. Они могут несколько отличаться у разных авторов. Например, по данным Бартеля с соавт. [9], значения высокочастотного предела диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} являются переменными. Время релаксации τ в случае растворов разных солей может несколько отличаться в релаксационных моделях разных авторов. Например, по данным [8], разброс значений τ для 3.11 моль/кг H_2O нитрата натрия составляет 5.7–7.1 пс, для того же раствора с концентрацией 4.15 моль/кг H_2O – 4.7–7.3 пс и т.д. Таким образом, согласие определяется не только точностью эксперимента и расчета радиоярких характеристик, но и выбранными параметрами исходной релаксационной модели для описания главного максимума дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости раствора.

В целом ряд изменений коэффициентов излучения соответствует изменению гидратации катионов в ряду их кристаллохимических радиусов. В то же время изменения гидратации влияют как на структурно-кинетическую подвижность воды, так и на подвижность самих ионов и связанные с ней процессы электропроводности. Из табл. 1 следует, что суммарное излучение определяется

Таблица 1. Радиояркие параметры воды и растворов солей на частоте 61.2 ГГц, рассчитанные из диэлектрических данных

Соль	m , моль/кг	$\chi(d)$	χ	$T_{\text{я}}(d)$, К	$T_{\text{я}}$, К
H_2O	0	0.506	0.506	150.8	150.8
CsNO_3	0.28	0.505	0.499	150.5	148.7
	0.54	0.507	0.495	151.1	147.5
	0.75	0.509	0.492	151.7	146.7
KNO_3	0.27	0.505	0.498	150.5	148.4
	0.5	0.506	0.495	150.8	147.5
	1.05	0.511	0.491	152.3	146.4
	1.5	0.513	0.487	152.9	145.2
NaNO_3	2.03	0.518	0.487	154.4	145.2
	0.52	0.512	0.501	152.6	149.3
	1.04	0.518	0.5	154.4	149
LiNO_3	2.03	0.53	0.503	158	149.9
	3.11	0.541	0.508	161.3	151.4
	4.15	0.555	0.517	165.4	154.1
	1.67	0.541	0.515	161.3	153.5
	2.6	0.556	0.523	165.7	155.9
	3.6	0.567	0.53	169	158
	3.9	0.576	0.538	171.7	160.4

суммой двух вкладов, связанных с гидратационными дипольными и ионными потерями. Оба вклада на миллиметровых волнах дают сопоставимые вклады в суммарную величину эффекта (при разных для различных ионов доминирующих вкладах). Динамика молекул воды под действием разных катионов в рассматриваемом случае меняется не сильно, однако этот вклад, несомненно, присутствует (рис. 4). Роль второй составляющей, связанной с влиянием динамики самих ионов и связанными с ней электропроводностью и ионными потерями на высоких частотах, также необходимо учитывать. Как видно из рисунков, этот вклад может определять знак концентрационного изменения коэффициентов излучения и радиояркости рассматриваемых систем. Все это определяет наличие радиоярких контрастов в многокомпонентных растворах и более сложных водных системах и может влиять на другие свойства растворов.

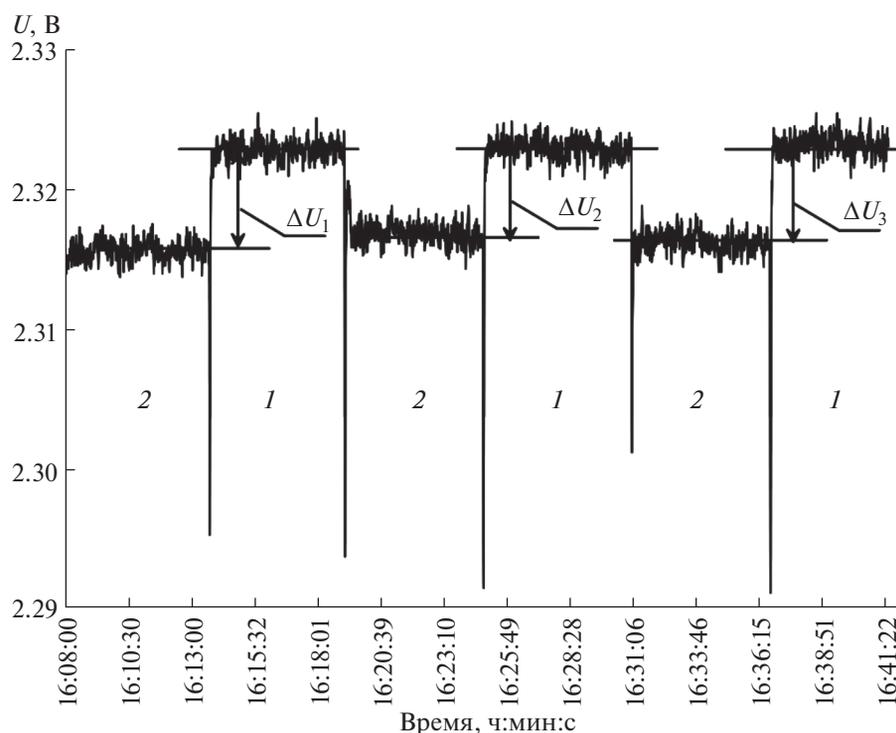


Рис. 2. Участок радиометрических измерений излучения чистой воды и раствора CsNO_3 с концентрацией 0.5 моль/кг H_2O : 1 – вода, 2 – раствор.

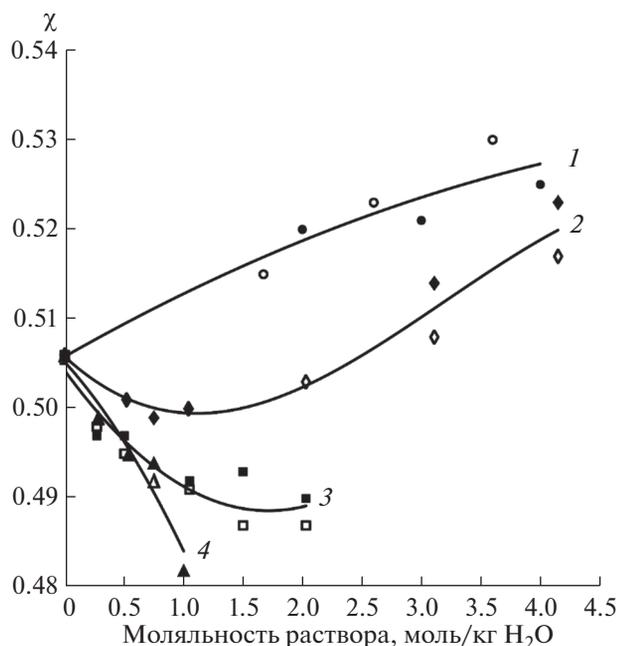


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов излучения χ по расчетным диэлектрическим (светлые символы) и радиометрическим (темные символы) данным. Растворы: 1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – CsNO_3 .

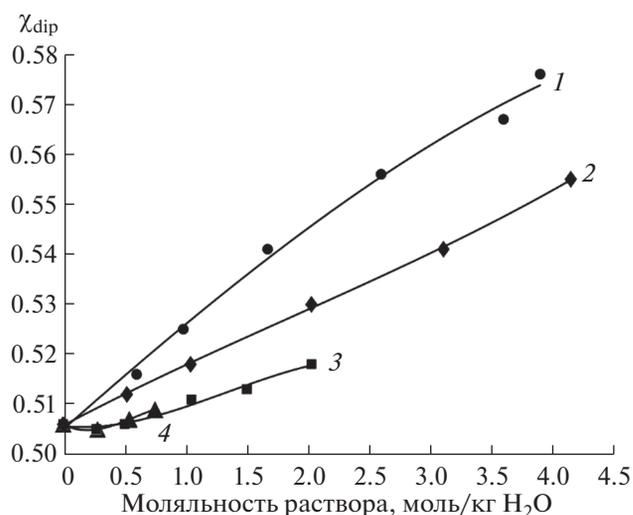


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов излучения χ , рассчитанные из диэлектрических данных без учета ионной составляющей потерь ϵ'' : 1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – CsNO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены радиояркие контрасты водных растворов 1 : 1 электролитов на примере нитратов щелочных металлов с разной гидратацией ионов. Экспресс-методом радиометрии установлены разнознаковые изменения излучения рас-

творов по сравнению с водой. Эти эффекты связаны с разной гидратацией сильно или слабо (отрицательная гидратация) гидратирующихся ионов. Растворы нитратов представляют практический интерес в связи с проблемами нитратного солевого загрязнения водоемов и биологических объектов [18–20]. Характеристики излучения и наличие радиоярких контрастов растворов в сложных многокомпонентных системах могут иметь значение в биологических жидкостях и использоваться в химико-технологических процессах [21–24].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шутко А.М. СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
2. Кортаев Г.К., Пустовойтенко В.В., Радайкина Л.Н. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2004. Т. 11. С. 198.
3. Садовский И.Н., Шарков Е.А., Кузьмин А.В. и др. // Исследование земли из космоса. 2014. № 6. С. 79. <https://doi.org/10.7868/S0205961414060050>
4. Лященко А.К., Каратаева И.М., Дунышев В.С. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Duniyashev V.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 4. P. 682.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419040204>
5. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 127. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 128.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617010107>
6. Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дунышев В.С., Каратаева И.М. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. [Lyashchenko A.K., Efimov A.Yu., Duniyashev V.S., Karataeva I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 241. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020096>]
7. Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дунышев В.С., Ефименко И.А. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1565. [Lyashchenko A.K., Efimov A. Yu., Duniyashev V.S., Efimenko I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1776. <https://doi.org/10.1134/S003602362011011X>]
8. Филимонова З.А., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2055. [Filimonova Z.A., Lileev A.S., Lyashchenko A.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 12. P. 1890.]
9. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte data collection. Part 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. DECHEMA Chemistry Data Series, 1995. V. 12.
10. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
11. Cole K.S., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. <https://doi.org/10.1063/1.1723677>
12. Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci.: Part C. 1966. № 14. P. 99. <https://doi.org/10.1002/polc.5070140111>
13. Щербakov В.В., Ермаков В.И., Артемкина Ю.М. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 12. С. 1479.
14. Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier, 1989. Pt. A. 1268 p. Pt. B. P. 1169–2353.
15. Дунышев В.С., Ефимов А.Ю. Программа для пересчета диэлектрических и оптических свойств растворов “DielRk”. М., 2020. № 4. RU2020614440. ISSN 2313-7487.
16. Козьмин А.С. Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
17. Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В. // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Kozmin A.S., Betskii O.V. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 462. № 2. P. 127.] <https://doi.org/10.1134/S0012501615060032>
18. Брилиг И.А. Нитратное загрязнение подземных вод удобрениями // Гидрогеология и инженерная геология: обзор ВНИИ Экон. минер. сырья и геол.-развед. работ ВИЭМС. М., 1985. 49 с.
19. Закутин В.П., Фетисенко Д.А., Пантелеева З.Н. и др. // Водные ресурсы. 1944. Т. 21. № 3. С. 374.
20. Клецикина О.В., Минькевич И.И. // Вестн. Пермского университета. Геология. 2013. Вып. 4(21). С. 8.
21. Лященко А.К. Диэлектрические и радиояркие характеристики растворов электролитов и биологические следствия // 3-я Всерос. конф. “Физика водных растворов”. 14–15 декабря 2020 г. М.: ООО “МЕСОЛ”, 2000.
22. Лященко А.К. // Биомедицинская радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62.
23. Тамбиев А.Х., Киркоров Н.Н., Бецкий О.В. Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы М.: Радиотехника, 2003. 175 с.
24. Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н. Миллиметровые волны и живые системы. М.: Сайнс-Пресс, 2004. 271 с.

УДК 541.61

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНО-
И БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)МОНО- И ДИКЕТОНОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ****© 2022 г. А. М. Сафиулина^а, *, Н. Е. Борисова^б, А. В. Лизунов^а,
Е. И. Горюнов^с, И. Б. Горюнова^с, Г. В. Бодрин^с, В. К. Брель^с**^аАкционерное общество “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: AMSafilina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

Проведено моделирование экстракционных свойств по отношению к актинидам и лантанидам соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных фосфорильных и карбонильных групп в структуре органического лиганда. Представленные данные показали, что исследованные фосфорилкетоны I–III в качестве экстрагентов обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к лантанидам по сравнению с ТБФ, ТОФО и КМФО. 4,4-Бис(дифенилфосфорил)бутан-2-он III обладает высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI). Это соединение может успешно применяться для селективного извлечения и концентрирования U(VI) из азотнокислых растворов.

Ключевые слова: экстракция, лантаниды, актиниды, фосфорорганические соединения, фосфорилкетоны

DOI: 10.31857/S0044457X2204016X**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы в мировой науке и промышленности резко вырос интерес к группе лантанидов и других редких металлов. Развиваются новые технологии и создаются наукоемкие изделия, базирующиеся на материалах с редкими и редкоземельными металлами (РМ и РЗМ соответственно). Динамика роста потребления РМ обусловлена использованием их как в традиционных отраслях промышленности (металлургия, создание композиционных материалов, электротехника и электроника, ядерная энергетика), так и в новых высокотехнологичных производствах [1–5]. Рынок РЗМ представляет экономическую и геополитическую систему, в основе которой находится взаимодействие субъектов (компаний, корпораций, стран и правительств) на различных этапах технологической цепочки: разведка и добыча–переработка–высокотехнологическое производство–управление глобальной цепочкой поставок [6–8].

Дефицит редких металлов, а также рост цен вызвали необходимость разработки новых подхо-

дов к производству редкометалльных концентратов, включающих переработку низкорентабельных руд и техногенных отходов [9–11]. Традиционно в схемы при производстве концентратов металлов включают экстракционные переделы с выделением и концентрированием РЗМ из водных растворов [12–14]. При переработке сырья с низким содержанием ценных компонентов важен выбор органического экстрагента. Известные доступные на рынке фосфорорганические экстрагенты обладают низкой эффективностью [15–18], поэтому остается актуальным поиск новых высокоэффективных и доступных экстрагентов для извлечения и разделения РЗМ.

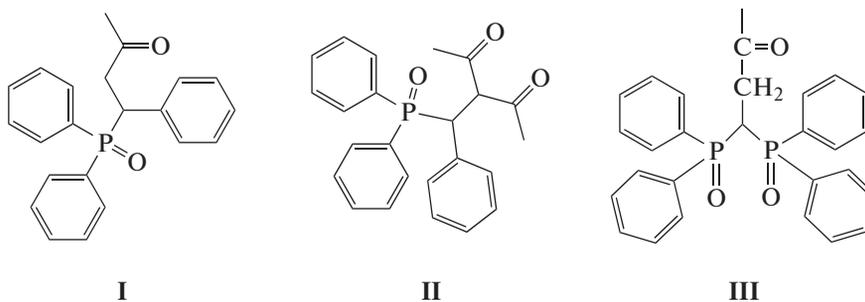
Ранее [19] на примере 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она установлено, что целенаправленная изомеризация алкильной части молекулы фосфорилалканонов приводит к существенному увеличению экстракционной способности по отношению к лантанидам. Такое структурное модифицирование приводит к снижению стерических затруднений при координации фосфориль-

ного кислорода молекулы лиганда и увеличению липофильности как самого экстрагента, так и экстрагируемых комплексов. С помощью 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она [20] были выделены суммарные концентраты тяжелых РЗМ, а также циркония и скандия из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата. С использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она было достигнуто полное извлечение РЗМ в органическую фазу за три стадии исчерпывания из растворов вскрытия фосфогипса, тогда как при использовании коммерчески доступных экстрагентов полное извлечение РЗМ возможно лишь с большим количеством ступеней исчерпывания [21].

При моделировании экстракционных свойств по отношению к актинидам и лантанидам с целью поиска эффективных и селективных экстрагентов исследовано влияние строения линкера, соединяющего фосфорильную и карбонильную группы. Было показано, в частности, что фосфорилкетоны с алкиленовым линкером, содержащим в качестве заместителя гетероциклический фрагмент, более эффективно экстрагируют лантаниды, чем актиниды [22]. Исследовали также влияние природы заместителей у атома фосфора на экстракционную способность диорганилфосфорилалканонов по отношению к *f*-элементам [23]. Было установлено, что фосфорилкетоны, содержащие алкильные заместители в фосфорильном радикале, обладают большей эффективностью при экстракции лантанидов по сравнению с лигандами, имеющими фенильные заместители у атома фос-

фора [24]. Необходимо подчеркнуть, что исходные фосфорорганические соединения для получения диалкилфосфорилсодержащих алканонов представляют собой весьма дорогостоящие реагенты, что не может самым отрицательным образом не сказаться на экономической составляющей процесса синтеза соответствующих экстрагентов. Кроме того, многие *P,P*-диалкилфосфиноксиды, в том числе функционализированные, в отличие от *P,P*-дифенилфосфорильных аналогов, обладают гигроскопичностью, что создает серьезные неудобства для их промышленного или полупромышленного применения. Оба этих фактора в совокупности приводят к тому, что наибольший практический интерес в качестве экстрагентов будут представлять алканоны, содержащие именно дифенилфосфорильные фрагменты.

Моделирование экстракционных свойств органических и элементоорганических лигандов для эффективного и селективного выделения *f*-элементов в фазу растворителя возможно также путем варьирования количества функциональных групп, принимающих участие в комплексообразовании при экстракции металлов в другую фазу. В настоящей работе исследована экстракционная и комплексообразующая способность соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных дифенилфосфорильных и карбонильных групп в структуре фосфорорганического лиганда.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полифункционализированные лиганды II и III были синтезированы по разработанным нами ранее методикам [23, 24] соответственно.

Что касается монофосфорилированного кетона I, то поскольку известные методы синтеза этого соединения [25–28] не лишены ряда недостатков (применение труднодоступных и/или ограниченно стабильных исходных реагентов, не-

обходимость использования повышенных температур, относительно невысокая скорость реакций и т.п.), нами был разработан простой эффективный и технологичный подход к его получению, представляющий собой оригинальный “one-pot” вариант классической реакции фосфа-Михаэля, в котором в качестве исходного фосфорорганического соединения выступает коммерчески доступный дифенилхлорфосфин (ДФХФ) (схема 1).

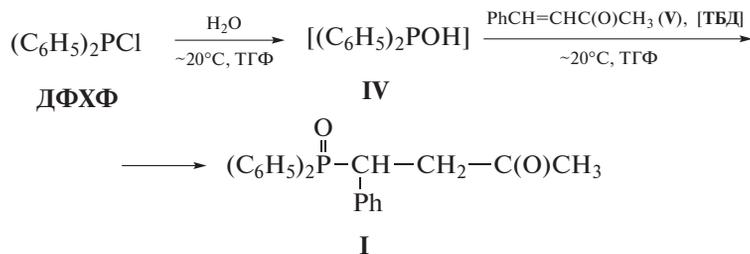


Схема 1.

На первой стадии этого процесса ДФХФ при обработке двукратным избытком воды в среде деоксигенированного ТГФ превращается в дифенилфосфинистую кислоту (IV), которая без дополнительной очистки взаимодействует с *транс*-4-фенилбут-3-ен-2-оном (V) в присутствии в качестве катализатора 10 мол. % 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (ТБД). Обе стадии процесса протекают с высокой скоростью уже при комнатной температуре, общее время процесса не превышает нескольких часов, а выход лиганда I достигает 86%.

Применявшийся в работе ДФХФ (Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. *Транс*-4-фенилбут-3-ен-2-он V (Acros, 99%) использовали без дополнительной очистки. ТБД (Aldrich, 98%) сушили 2 ч при 80°C в вакууме (1 Торр) над P₂O₅. ТГФ (Acros, 99.9%) деоксигенировали кипячением в течение 1 ч в токе аргона. Все операции проводили в атмосфере аргона.

4-(Дифенилфосфорил)-4-фенилбут-2-он (I). К раствору 0.2 г (11.1 ммоль) дистиллированной воды в 7 мл ТГФ прибавляли по каплям 1.089 г (4.94 ммоль) ДФХФ и перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке при комнатной температуре. Растворитель, избыток воды и образовавшуюся HCl удаляли, выдерживая реакционную смесь сначала 0.5 ч в вакууме водоструйного насоса (~15 Торр) при 30–35°C, а затем 1.25 ч в вакууме механического насоса (~1 Торр) при 50–55°C. Остаток, содержащий кислоту IV, растворяли в 12 мл ТГФ. К полученному раствору добавляли по каплям раствор 0.722 г (4.94 ммоль) енона V и 68 мг (0.49 ммоль) ТБД в 10 мл ТГФ и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 10 мл хлороформа. Полученный раствор фильтровали через 3 г нейтрального Al₂O₃, носитель промывали 5 мл хлороформа, растворитель из объединенных фильтратов удаляли в вакууме, остаток растирали с гексаном. Полученный кристаллический продукт промывали дистиллированной водой (2 × 10 мл) и сушили на воздухе. Получено 1.48 г. Выход 86%.

$t_{\text{пл}} = 197.5\text{--}198.5^\circ\text{C}$. Литературные данные: $t_{\text{пл}} = 170^\circ\text{C}$ [25].

	C	H	P
Найдено, %:	75.74;	5.96;	8.81.
Для C ₂₂ H ₂₁ O ₂ P			
вычислено, %:	75.85;	6.08;	8.89.

Спектр ЯМР ¹H (δ_H, м.д.): 1.97 с (3H, CH₃); 2.96 ддд (1H, CH_AH_B, ³J_{HA-H} = 2.8 Гц, ³J_{HA-P} = 11.3 Гц, ²J_{HA-HB} = 18.0 Гц); 3.34 ддд (1H, CH_AH_B, ³J_{HB-H} = 10.2 Гц, ³J_{HB-P} = 5.3 Гц, ²J_{HB-HA} = 18.0 Гц); 4.23 ддд (1H, CH_P, ³J_{HA-H} = 2.8 Гц, ³J_{HB-H} = 10.1 Гц, ²J_{H-P} = 7.3 Гц); 7.12–7.20 м (3H, *m*- + *p*-C₆H₅C); 7.24 дт (2H, *m*-C₆H₅P, ³J_{H-H} = 7.6 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.8 Гц); 7.29–7.36 м (3H, *o*-C₆H₅C + *p*-C₆H₅P); 7.42–7.48 м (2H, *o*-C₆H₅P); 7.52–7.60 м (3H, *m*- + *p*-C₆H₅P); 7.92–7.98 м (2H, *o*-C₆H₅P).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_C, м.д.): 30.64 с (CH₃); 41.10 д (CH, ¹J_{C-P} = 69.1 Гц); 43.56 с (CH₂); 127.13 д (*p*-C₆H₅C, ⁵J_{C-P} = 2.2 Гц); 128.08 д (*m*-C₆H₅P, ³J_{C-P} = 11.6 Гц); 128.35 д (*m*-C₆H₅C, ⁴J_{C-P} = 1.6 Гц); 128.50 д (*m*-C₆H₅P, ³J_{C-P} = 11.6 Гц); 129.73 д (*o*-C₆H₅C, ³J_{C-P} = 5.4 Гц); 130.97 д (*o*-C₆H₅P, ²J_{C-P} = 8.8 Гц); 131.32 д (*o*-C₆H₅P, ²J_{C-P} = 8.3 Гц); 131.42 д (*unco*-C₆H₅P, ¹J_{C-P} = 94.5 Гц); 131.44 д (*p*-C₆H₅P, ⁴J_{C-P} = 2.8 Гц); 131.48 д (*unco*-C₆H₅P, ¹J_{C-P} = 100.1 Гц); 132.04 д (*p*-C₆H₅P, ⁴J_{C-P} = 2.8 Гц); 135.84 д (*unco*-C₆H₅C, ²J_{C-P} = 5.5 Гц); 205.38 д (C=O, ³J_{C-P} = 12.7 Гц). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_P, м.д.): 33.63 с.

Спектры ЯМР-¹H и ¹³C{¹H} лиганда I регистрировали на приборе Bruker AV-600 (рабочая частота 600.22 МГц (¹H) и 150.925 МГц (¹³C{¹H})), а спектры ЯМР ³¹P{¹H} – на приборе Bruker AV-400 (рабочая частота 161.98 МГц) в растворе CDCl₃ (c = 0.1 моль/л). Внутренний эталон для спектров ЯМР-¹H – сигнал остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров ЯМР ¹³C{¹H} – сигнал ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР-³¹P{¹H} – 85%-ная H₃PO₄. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР-¹H и ¹³C{¹H} было про-

ведено с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO_3 (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана (аттестовано на содержание урана $84.784 \pm \pm 0.016\%$), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), трибутилфосфат (99%, Sigma-Aldrich), триоктилфосфиноксид (99.9%, Sigma-Aldrich), дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (99.9%, Sigma-Aldrich). Растворы готовили объемно-весовым методом. Водные растворы готовили в бидистиллированной воде. Растворы нитратов исследуемых элементов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO_3 . Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [29] с использованием спектрофотометра Lambda 365. Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием автоматического титратора T50 MettlerToledo с точностью ± 0.01 ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с pH 1.68, 4.01 и 9.21 (MettlerToledo) (значения при 20°C). Концентрацию раствора NaOH уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л HCl (фиксанал).

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с завинчивающейся крышечкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрация которой варьировалась от 0.052 до 5.0 моль/л; 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 моль/л раствора лиганда в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе. Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [30]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Погрешность результатов составила ~20%, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составлял 0.002 ммоль/л.

Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [\text{M}]_{\text{орг}}/[\text{M}]_{\text{в}}$) определяли при постоянных концентрациях экстрагента (0.01 моль/л в хлороформе) и исходных концентрациях металла в эксперименте (0.025 ммоль/л в водной фазе).

Расчеты были выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jssc.ru). Все расчеты проводили с использованием программы Природа [31, 32] (функционал PBE0 [33, 34]). Для всех систем было выполнено разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрию всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек.

Изучение комплексов с *f*-элементами проводили с использованием базиса cc-pVDZ [32]. Геометрию лиганда и его комплексов с *f*-элементами оптимизировали без ограничений по спине системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование экстракционных свойств фосфорилкетонов I–III с введением в основу соединения дополнительных координирующих центров практически не сказывается на эффективности и селективности экстракции La(III), Nd(III) и Ho(III) (рис. 1а–1в). Перечисленные лантаниды извлекаются в органическую фазу не более чем на 40% при 3.75 моль/л HNO_3 и 0.01 моль/л органического лиганда в хлороформе. В то же время иттербий экстрагируется в органическую фазу соединениями II и III значительно лучше, чем при использовании лиганда I. В присутствии полифункционализированных фосфорилалканонов II и III Yb(III) извлекается из азотнокислого раствора (3.75 моль/л) в органическую фазу более чем на 50% в одну стадию, что заметно превосходит результат (~40%), полученный при применении монофосфорилированного моноэтана I в качестве экстрагента (рис. 1г). При этом следует отметить, что на экстракционной способности соединений II и III по отношению к иттербию практически не сказывается природа координирующих центров: как в присутствии одной карбонильной группы и двух фосфорильных (соединение III), так и при сочетании в молекуле лиганда двух карбонильных групп и одной фосфорильной (соединение II) коэффициенты распределения иттербия практически симпатны в зависимости от концентрации азотной кислоты (рис. 1г).

Иная картина наблюдается при экстракции урана(VI) в присутствии соединений I–III в органической фазе в качестве экстрагентов (рис. 2а) в условиях, идентичных условиям извлечения этими фосфорилалканами лантанидов. Лиганды, в молекуле которых присутствуют один дифенилфосфорильный заместитель и одна (соединение I) или две (соединение II) карбонильные группы, проявляют слабую экстракционную способность по отношению к U(VI). Уран(VI) в органическую

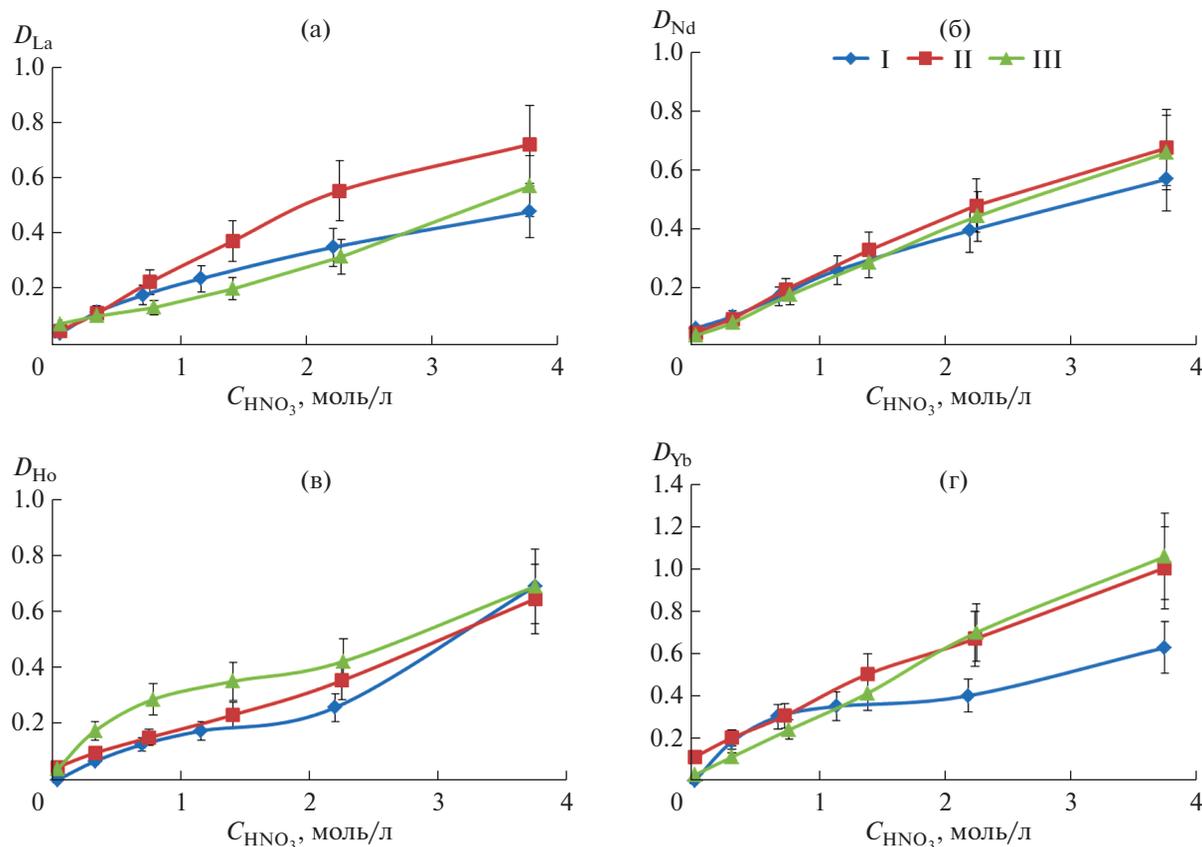


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения La(III) (а), Nd(III) (б), Ho(III) (в) и Yb(III) (г) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов I, II и III.

фазу в присутствии лигандов I и II извлекается не более чем на 25% из 3.75 моль/л азотнокислого раствора. В то же время экстрагент III обладает высокой способностью к комплексообразованию с U(VI), что и является определяющим фактором для достижения эффективной экстракции этого металла из азотнокислого раствора. В случае лиганда III уран(VI) извлекается на 90% уже из 1.4 моль/л HNO_3 , а с дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты U(VI) экстрагируется в хлороформ практически полностью в одну стадию. При этом необходимо отметить, что кривая зависимости коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты в водном растворе при экстракции в присутствии лиганда III проходит через максимум в области 2.26 моль/л HNO_3 .

Серия соединений I–III обладает сравнительно низкой экстракционной способностью по отношению к торью(IV) (рис. 2б). При использовании монодифенилфосфориллированных лигандов I и II в качестве экстрагентов торий(IV) извлекается не более чем на 10%, в то время как при экстракции тория(IV) 0.01 моль/л раствором III в хлороформе степень извлечения этого металла несколько повышается и достигает уже 40% при

концентрации азотной кислоты в водном растворе 3.75 моль/л.

Для выяснения комплексообразующей способности соединений I–III было проведено квантово-химическое моделирование структур органических реагентов и выполнены расчеты в рамках поверхности потенциальной энергии изолированной молекулы.

Все реагенты способны выступать в качестве хелатирующих лигандов в комплексах с ионами металлов. В зависимости от строения реагенты I–III обладают различными возможностями для хелатной координации ионов металлов. Реагент типа I способен образовывать только один тип хелатного комплекса, содержащего семичленный хелатный цикл при одновременной координации СО- и РО-групп. Лиганды типа II и III способны образовывать и другой тип хелатных комплексов, содержащих в структуре шестичленные металлоциклы за счет связывания иона металла с двумя СО- или двумя РО-группами соответственно. В табл. 1 приведены значения энергии комплексообразования для трех лигандов с ионами уранила. Как и ожидалось, координация фосфиноксидной группы энергетически более выгодна, чем карбо-

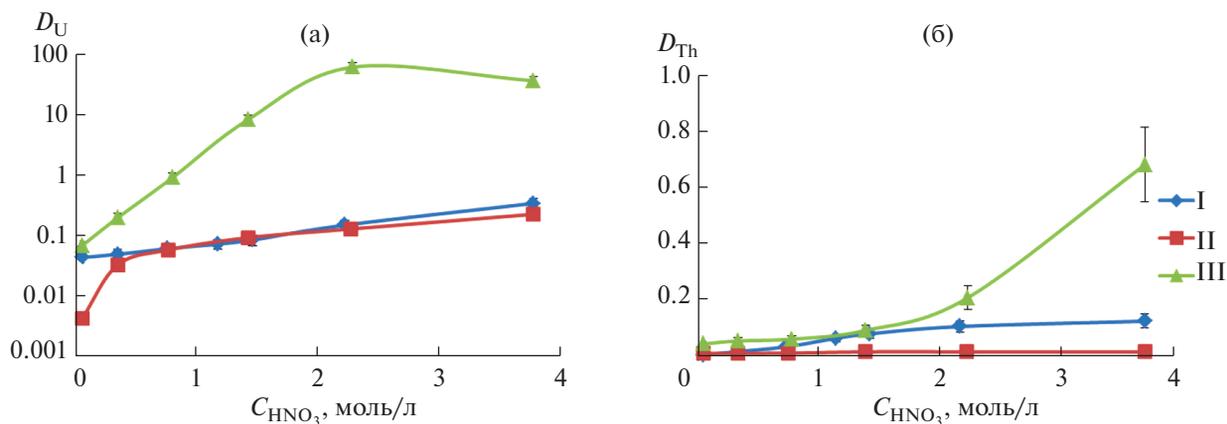


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения U(VI) (а) и Th(IV) (б) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов I, II и III.

нильной группы, все изомерные комплексы реагентов II и III, включающие в координацию наибольшее число РО-групп, являются глобальными минимумами поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Соответствующие изомеры, включающие в координацию только карбонильные группы (II) или одну карбонильную группу (III), находятся выше по энергии на 19.39 и 15.74 ккал/моль. Эта же тенденция сохраняется при рассмотрении гидратированного комплекса (соответствующие изомеры находятся выше по энергии на 22.72 и 14.28 ккал/моль). В результате реагент III проявляет отличную от аналогов координацию, что приводит к изменению его экстракционных свойств по отношению к ионам металлов, в частности, уранила. Анализ этих энергий комплексообразования также показывает для реагента III более высокий выигрыш в энергии по сравнению с двумя другими реагентами как при координации с самим уранил-катионом (уравнение (1)), так и с его гидратированной формой (уравнение (2), табл. 1). При этом выигрыши в энергии при образовании комплексов с ионом уранила для реагентов I и II оказались близки для реакции как по уравнению (1), так и по уравнению (2):



Оптимизированная геометрия комплексов уранила с реагентами I–III представлена на рис. 3 и 4, данные по межатомным расстояниям суммированы в табл. 2. При координации иона металла с группами O=P происходит значительное сокращение расстояний U–O по сравнению с координацией с карбонильным атомом кислорода. Заметно также удлинение расстояний U–O(P) в ряду лигандов I < II < III для трех изомеров с координацией металла по СОРО-типу. При этом в парах изомерных комплексов для лигандов II и III происходит укорачивание соответствующих связей U–O(P/C) при переходе от семичленных металлоциклов с СОРО-типом координации к шестичленным с СОСО- или РОРО-типом координации соответственно.

Комплексы нитрата тория с изучаемыми реагентами имеют отличный от уранила тип координации лиганда, вероятно, из-за присутствия четырех нитрат-анионов. Координационное число тория равно 11, при этом один из двух лигандов координирован бидентатно, а второй – монодентатно (он связан с ионом металла только атомом кислорода фосфиноксидной группы). Хотя для комплексов тория сохраняется большая относительная стабильность изомеров с координацией с фосфиноксидными группами, для реагента III глобальному минимуму ППЭ соответствует изомер с СОРО-типом координации хелатного лиганда (соответствующий изомер с РОРО-типом

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов I–III с ионом уранила

Уравнение	I		II		III	
	СОРО	СОСО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО
(1)	–306.3	–290.81	–329.87	–290.81	–315.12	–343.02
(2)	–90.34	–81.27	–105.75	–81.27	–118.30	–128.24

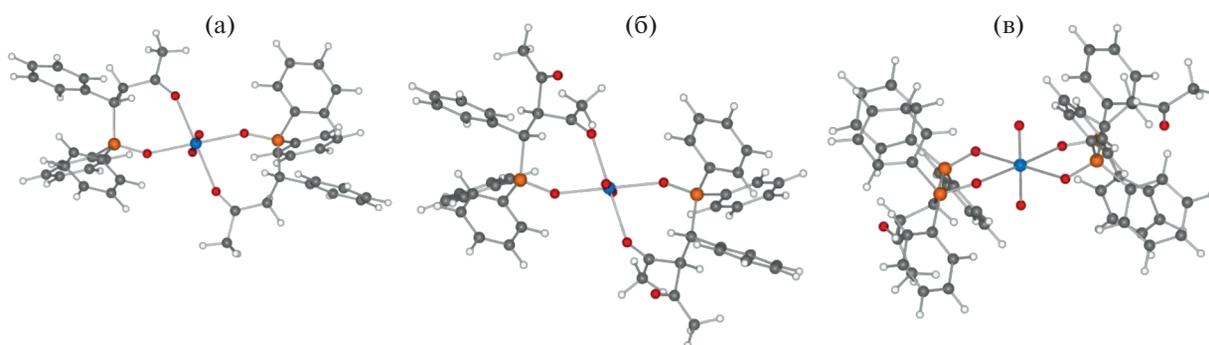


Рис. 3. Структуры минимумов ППЭ для комплексов реагентов I (а), II (б) и III (в) с уранил-катионом.

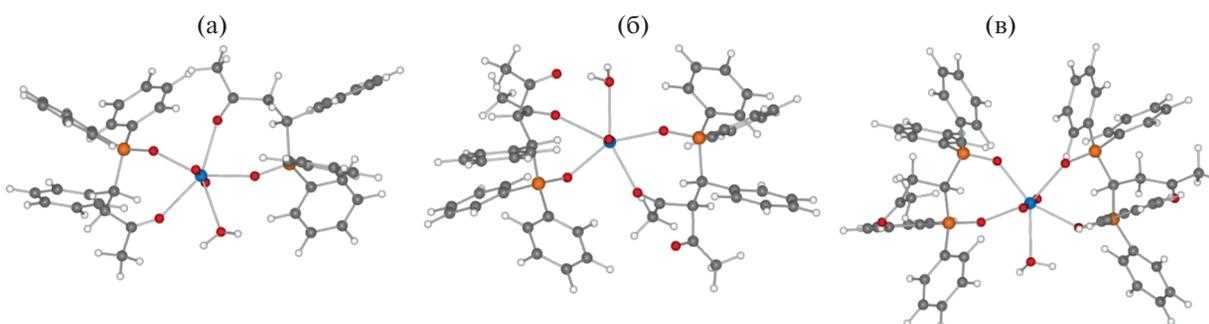
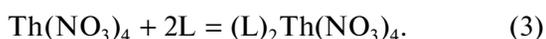


Рис. 4. Структуры минимумов ППЭ для гидратированных комплексов реагентов I (а), II (б) и III (в) с уранил-катионом.

координации на 5.11 ккал/моль выше по энергии). Свободные энергии Гиббса реакции комплексообразования по уравнению (3) (табл. 3) близки для реагентов II и III и примерно в 2.5 раза превышают таковую для реагента I.



Геометрия комплексов представлена на рис. 5, межатомные расстояния в ближайшей координационной сфере тория – в табл. 4. Длины связей Th–O(P) в ряду комплексов одинакового типа изменяются незначительно в последовательности I < II < III, как и в случае комплексов с уранилием. Длины связей Th–O(C) остаются практи-

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в ближней координационной сфере иона уранила для комплексов с реагентами I, II и III

Тип координации	I		II		III	
	COPO	COPO	COPO	COCO	COPO	POPO
$[\text{L}_2\text{UO}_2]^{2+}$						
U–O=C	2.382	2.366	2.218, 2.446	2.385		
	2.382	2.365	2.432, 2.227	2.386		
U–O=P	2.263	2.274		2.260	2.312, 2.321	
	2.264	2.273		2.260	2.270, 2.338	
$[\text{L}_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$						
U–O=C	2.436	2.566	2.237, 2.529	2.422		
	2.528	2.408	2.275, 2.458	2.448		
U–O=P	2.297	2.317		2.341	2.357, 2.342	
	2.295	2.294		2.283	2.384, 2.361	
U–OH ₂	2.566	3.262	2.580	2.576	2.565	

Таблица 3. Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов I–III с нитратом тория

Уравнение	I		II		III	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО	
(3)	–12.65	–24.45	–1.21	–33.65	–29.15	

чески неизменными для всех СОРО-изомерных комплексов.

Для лучшей иллюстрации вышеописанных результатов проведен сравнительный эксперимент в идентичных условиях по экстракции исследуемых лантанидов и актинидов с использованием известных коммерчески доступных экстрагентов: трибутилфосфата (ТБФ), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксида (КМФО). Согласно коэффициентам распределения металлов при экстракции, приведенным в табл. 5, наблюдается тенденция роста экстракционной способности исследуемых фосфорилкетонов по отношению к лантану, неодиму, гольмию и иттербию по сравнению с ТБФ, ТОФО и КМФО. При этом экстракционное поведение тория практически не изменяется, за исключением фосфорилкетона III. Яркое различие в экстракционной способности наблюдается по отношению к иону уранила при экстракции фосфорилкетонами I–III. Значение коэффициента распределения урана(VI) при экстракции из азотнокислых растворов на три порядка выше по сравнению с другими элементами, что позволяет использовать фосфорилкетон III для селективного выделения урана(VI) с высокими факторами разделения (табл. 6).

Известно, что на экстракционную способность органического лиганда влияет не только его координирующая способность по отношению к металлу, но и гидрофобно-липофильный баланс в экстракционной системе экстрагент–раствори-

тель. Введение дополнительных кислородсодержащих группировок снижает растворимость лиганда в органических растворителях, а введение разветвленных алкильных радикалов, наоборот, повышает растворимость экстрагента и экстрагируемых комплексов с металлом [30]. Растворимость лигандов I, II и III при температуре 20°C составляет 1.25, 0.25 и 0.15 моль/л соответственно, что в целом подтверждает отмеченную выше закономерность влияния структуры на свойства экстракционной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показали, что исследованные фосфорилкетоны I–III в качестве экстрагентов обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к лантанидам по сравнению с коммерчески доступными известными экстрагентами. При этом следует отметить, что *бис*(дифенилфосфорил)бутан-2-он III обладает высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI). Это соединение может успешно применяться для селективного извлечения и концентрирования U(VI) из азотнокислых растворов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование полученных веществ проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования (спектрометры ЯМР) Центра исследования строения молекул Института элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Расчеты поддержаны грантом РФФИ (№ 16-13-10451) и выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jssc.ru).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

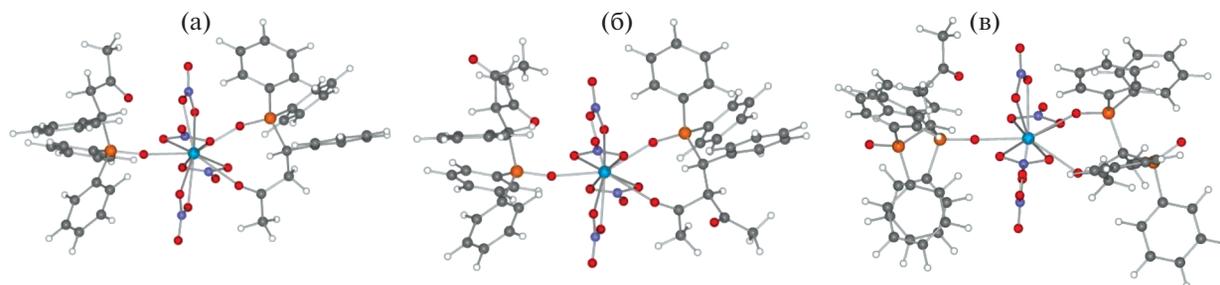


Рис. 5. Структуры минимумов ППЭ для комплексов реагентов I (а), II (б) и III (в) с нитратом тория.

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в ближней координационной сфере иона тория для комплексов нитрата тория с реагентами I, II и III

Тип координации	I		II		III	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО	
Th–O=C	2.688	2.689	2.625, 2.621	2.687		
	4.322	7.606	2.412, 4.867	4.099		
Th–O=P	2.487	2.492		2.495	2.523, 2.522	
	2.362	2.369		2.373	2.384, 4.749	

Таблица 5. Коэффициенты распределения исследуемых лантанидов и актинидов при экстракции 0.01 моль/л растворами соединений в хлороформе из 3.75 моль/л азотнокислого раствора

Соединение	Коэффициент распределения (D)					
	La(III)	Nd(III)	Ho(III)	Yb(III)	U(VI)	Th(IV)
I	0.48	0.56	0.69	0.64	0.35	0.13
II	0.72	0.67	0.64	1.0	0.23	0.02
III	0.58	0.65	0.69	1.05	37.2	0.69
ТБФ	0.15	0.35	0.42	0.62	2.02	0.19
ТОФО	0.39	0.53	0.41	0.67	0.9	0.04
КМФО	0.44	0.33	0.36	0.44	0.6	0.08

Таблица 6. Факторы разделения урана(VI), лантанидов и тория при экстракции из 3.75 моль/л азотнокислого раствора фосфорилкетонном III

Элемент	U/La	U/Nd	U/Ho	U/Yb	U/Th
Фактор разделения	64.1	57.2	53.9	35.4	53.9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moss R., Tzimas E., Willis P. et al. // Critical metals in the path towards the decarbonisation of the EU energy sector: assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2013. 242 p.
- Крюков В.А., Яценко В.А., Крюков Я.В. // Горная промышленность. 2020. № 5. С. 68. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2020-5-68-84>
- Zepf V. Rare Earth Elements. Springer Theses. 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>
- Romanova O.A., Sirotin D.V. // KnE Materials Science. 2019. V. 5. № 1. P. 15. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3949>
- Schulz K.J., DeYoung J.H. Jr., Seal R.R. II, Bradley D.C. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802. 2017. 797 p. <https://doi.org/10.3133/pp1802>
- Paulick H., Machacek E. // Resources Policy. 2017. V. 52. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.02.002>
- Machacek E., Richter J.L., Lane R. // Resources. 2017. V. 6(4). P. 59. <https://doi.org/10.3390/resources6040059>
- Samsonov N.Yu. // Prostranstvennaya Ekonomika – Spatial Economics. 2018. № 3. P. 43. <https://doi.org/10.14530/se.2018.3.043-066>
- Yahorava V., Lakay E., Clark W., Strauss J. Hydrothermal Modification of Phosphogypsum to Improve Subsequent Recovery of Rare Earths. Extraction 2018. P. 2415. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_204
- Moalla R., Gargouri M., Khmiri F. et al. // Environ. Engineer. Res. 2018. V. 23. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.055>
- Jarosinski A., Kowalczyk J., Mazanek Cz. // J. Alloys Compd. 1993. V. 200. № 1–2. P. 147. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90485-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90485-6)
- Krea M., Khalaf H. // Hydrometallurgy. 2000. V. 58. № 3. P. 215. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00129-8)
- Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M. // Separation and Purification Technology. 2021. V. 256. 117857. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857>
- Hammache Z., Berbar Y., Bensaadi S. et al. // J. African Earth Sci. 2020. V. 171. P. 103937. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103937>
- Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052. [Rozen A.M., Krupnov B.V. //

- Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. P. 973].
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
16. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95.]
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>
17. Tatarinov D.A., Mironov V.F., Kostin A.A. et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2011. V. 186. № 4. P. 694.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2010.515955>
18. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2021. V. 39. P. 679.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1856998>
19. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В. и др. // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 673. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V. et al. // Dokl. Chem. 2015. V. 460. Part 2. P. 57.]
<https://doi.org/10.1134/S001250081502007X>
20. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Евтушенко А.В. и др. // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1551. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 9. P. 2128.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363215090170>
21. Матвеева А.Г., Ту А.М., Сафиулина А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1309. [Matveeva A.G., Tu A.M., Safiulina A.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 6. P. 1309.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0184-0>
22. Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493. [Matveeva A.G., Goryunov E.I., Tu A.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 11. P. 2493.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0767-4>
23. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 12. P. 5172.
<https://doi.org/10.1039/C5DT04963F>
24. Амбарцумян А.А., Свиридова Л.А., Ворожцов Н.И. и др. // Докл. АН. 2013. Т. 448. № 4. С. 413. [Ambartsumyan A.A., Sviridova L.A., Vorozhtsov N.I. et al. // Dokl. Chem. 2013. V. 448. Part 2. P. 35.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500813020018>
25. Semenzin D., Etemad-Moghadam G., Albouy D. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 8. P. 2414.
<https://doi.org/10.1021JO9622441>
26. Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 4. С. 401. [Bodrin G.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2012. V. 447. Part 2. P. 269.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500812120014>
27. Zhao R., Huang X., Wang M. et al. // J. Org. Chem. 2020. V. 85. № 12. P. 8185.
<https://doi.org/10.1021acs.joc.0c00328>
28. Huang Z., Liu W., Li S. et al. // Synlett. 2020. V. 31. № 13. P. 1295. <https://doi.org/10.1055s-0040-1707852>
29. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
30. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
31. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
32. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
33. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
34. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 7. P. 1396.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

ЖИДКОФАЗНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ТОНКИХ
ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnO
И ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА© 2022 г. И. А. Нагорнов^{а, *}, А. С. Мокрушин^а, Е. П. Симоненко^{а, б},
Н. П. Симоненко^а, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: il.nagornov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Получены *in situ* на специализированных подложках пленки нанокристаллического ZnO в результате термической обработки растворов гидрата ацетилацетоната цинка в 1-бутаноле и этиленгликоле. Установлено, что морфология и сплошность покрытий существенно зависят от растворителя сольвотермального синтеза. Так, в среде этиленгликоля формируется более сплошное покрытие с меньшим размером наночастиц ZnO. Пленка ZnO, полученная при деструкции $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в этиленгликоле, демонстрирует в составе химического газового сенсора высокую селективность и чувствительность к NO_2 во всем температурном интервале с максимумом хеморезистивного отклика при 250°C (отклик на 4–100 ppm NO_2 находится в интервале 2.2–103). Показано, что при уменьшении температуры детектирования происходит изменение направления отклика в результате различных поверхностных процессов.

Ключевые слова: тонкие пленки, сольвотермальный синтез, оксид цинка, ацетилацетонат цинка, 1-бутанол, этиленгликоль, газовый сенсор, диоксид азота

DOI: 10.31857/S0044457X22040146

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оксид цинка с кристаллической структурой вюрцита является полупроводником *n*-типа с широкой прямой запрещенной зоной (3.37 эВ) и большой энергией связи экситона (60 МэВ) [1]. Уникальный набор физико-химических свойств позволяет применять ZnO во многих областях науки и техники: в пьезоэлектрических устройствах [2–4], датчиках на поверхностных акустических волнах для телекоммуникационной отрасли [5, 6], в качестве пьезоэлектрических наногенераторов [7–9] и датчиков напряжения/давления [10–12], в светодиодах [13], а также в качестве чувствительного слоя в хеморезистивных газовых сенсорах [14–21].

Все большее загрязнение воздуха, вызванное в основном выбросами токсичных газов в результате эксплуатации промышленных объектов и автомобилей, работающих на двигателях внутреннего сгорания, представляет серьезную угрозу для всей природной экосистемы и организма человека в частности [22, 23]. Например, воздействие низких концентраций NO_x или SO_x повышает риск

респираторных инфекций и разрушительно сказывается на легочных функциях [24]. Для контроля качества воздуха применяются различные типы анализаторов, из которых наиболее удобными в эксплуатации являются хеморезистивные газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов (SnO_2 [25–27], TiO_2 [28–30], WO_3 [31–33] и ZnO [14–21]). Полупроводниковые рецепторные материалы позволяют регистрировать изменения электрического сопротивления в широком диапазоне температур при протекании на поверхности твердого тела окислительно-восстановительных реакций с участием детектируемых газов. Оксид цинка является одним из наиболее широко используемых рецепторных наноматериалов [34] благодаря сочетанию таких факторов, как простота получения и доступность необходимых прекурсоров, высокая химическая и термическая стабильность, отсутствие полиморфизма и хорошие газочувствительные свойства.

Высокий научный и практический интерес к созданию дешевых стабильных и селективных газовых сенсоров на основе оксида цинка мотивирует исследователей находить новые простые и

энергоэффективные способы формирования чувствительных слоев. Ранее сообщалось о создании сенсоров на основе ZnO с высокими откликами к различным газам, определение которых имеет техническую и прикладную ценность: углеводороды [35], водород [36, 37], кислород [38, 39], пары воды [40], диоксид азота [41], монооксид углерода [42, 43], летучие органические соединения [44, 45] и многие другие.

На данный момент в литературе представлено множество подходов к синтезу наноструктур ZnO, например, химическое осаждение из паровой фазы [16], безтемпературное горение ксерогеля [18], карботермическое восстановление с участием кислорода [46], сонохимический метод [19], гидротермальный синтез [21] и др. В работе [47] авторы синтезировали нанолиты ZnO методом электроосаждения и установили оптимальную рабочую температуру 180°C для высокой чувствительности при детектировании NO₂ (отклик $R_g/R_a = 3.6$ для 10 ppm). Причину высокой чувствительности авторы объяснили большим количеством кислородных вакансий на открытых поверхностях (100), которые являются активными центрами адсорбции NO₂. В работе [48] с помощью гидротермального метода синтезированы 3D-наноструктуры ZnO и достигнута более высокая чувствительность к диоксиду азота ($R_g/R_a = 75$ для 10 ppm при рабочей температуре 200°C). Улучшенные газочувствительные свойства наноструктур ZnO авторы объяснили более высоким содержанием кислородных вакансий и сохранением морфологии после формирования покрытия, что обеспечило большую удельную площадь поверхности для адсорбции газа-аналита. В работе [49] описано создание сенсора на основе наностержней ZnO, который демонстрирует более высокую чувствительность и низкую рабочую температуру детектирования NO₂ по сравнению с датчиком на основе напыленной тонкой пленки ZnO без структуры наностержней. Отклик датчика линейно пропорционален концентрации NO₂ в диапазоне 0.2–5.0 ppm, а чувствительность сенсора растет с увеличением длины наностержня ZnO. В работе [50] показано, что датчик на основе ZnO с морфологией нанопроволок чувствителен к различным газам-аналитам, и обнаружено, что чувствительность зависит от диаметра нанопроволоки, а в [51] авторы продемонстрировали повышенную чувствительность к NO₂ более тонких наностержней ZnO с повышенным содержанием кислородных вакансий и большей эффективной площадью поверхности.

Таким образом, для повышения газочувствительных свойств оксида цинка необходимы наноструктурированные порошки или пленки с пористой структурой, небольшим размером кристаллов и большой площадью удельной поверхности.

Несмотря на большой объем литературных данных о способах получения нанокристаллических порошков оксида цинка, разработка масштабируемого и технологически простого метода синтеза по-прежнему остается одной из главных задач, стоящих перед исследователями в данной области.

Целью настоящей работы является изучение возможностей жидкофазного метода получения тонких газочувствительных пленок нанокристаллического оксида цинка, синтезированного *in situ* непосредственно на поверхности специализированных сенсорных подложек в ходе сольватермальной деструкции гидрата ацетилацетоната цинка в спиртовых средах (1-бутаноле и этиленгликоле).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Для получения тонких пленок нанокристаллического оксида цинка использовали гидрат ацетилацетоната цинка $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$, синтез которого осуществляли по методикам, приведенным в наших предыдущих работах [37, 42, 52]. В качестве растворителя при синтезе пленок ZnO применяли *n*-бутанол и этиленгликоль (ЭККОС-1, ч. д. а.).

Рентгенограммы покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с, а также в характеристичном диапазоне наиболее интенсивных рефлексов ZnO фазы вюрцита $2\theta = 31.0^\circ\text{--}37.5^\circ$ с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 2.0 с. Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss).

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [41, 53–55]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: H₂, CO, NH₃, NO₂ и бензол (C₆H₆). В качестве источника анализируемых газов-восстановителей использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, для построения базовой линии – синтетический воздух.

Электрическое сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

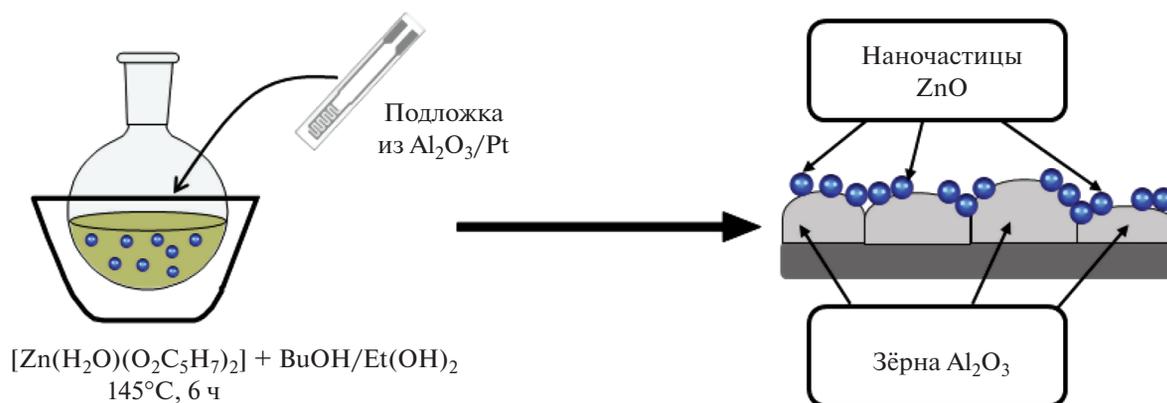


Рис. 1. Схема получения покрытия нанокристаллического ZnO на датчике из Al_2O_3/Pt .

Отклик на H_2 , CO, NH_3 и бензол вычисляли по формуле:

$$S = R_{Air}/R, \quad (1)$$

где R_{Air} — сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха; R — в среде с заданной концентрацией газа-аналита. Отклик на NO_2 рассчитывали по уравнению, обратному соотношению (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие пленки нанокристаллического ZnO получали выращиванием *in situ* соответствующих наночастиц на поверхности специализированной подложки из оксида алюминия с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне [52, 55, 57] при термической обработке раствора гидрата ацетилацетоната цинка (0.2 М) в 1-бутаноле (образец 1) и этиленгликоле (образец 2) в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке. Температуру $145 \pm 5^\circ C$ поддерживали с помощью глицериновой бани, время выдержки при нанесении каждого покрытия составляло 6 ч (рис. 1). В результате удалось сформировать покрытия из ZnO на датчиках непосредственно из раствора прекурсора.

Подложки с полученными покрытиями высушивали до постоянной массы при температуре $100^\circ C$ и далее подвергали термообработке при $350^\circ C$ в течение 2 ч для завершения процессов кристаллизации пленок и удаления органических фрагментов, оставшихся после синтеза.

Рентгенофазовый анализ полученных тонких пленок (рис. 2а) показал, что происходит формирование покрытий нанокристаллического оксида цинка. Как видно из рентгенограмм, помимо рефлексов, относящихся к материалам подложки ($\alpha-Al_2O_3$ и Pt, PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно), присутствует слабоинтенсивный

набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070, гексагональная сингония, группа $6/mmm$, пространственная группа $P6_3mc$). Слабая интенсивность обусловлена высокой дисперсностью и низкой толщиной образовавшихся покрытий ZnO на фоне поликристаллических зерен Al_2O_3 значительно большего размера. С целью усиления сигнала от пленки ZnO записаны дополнительные рентгенограммы с большим временем накопления сигнала в диапазоне углов $2\theta = 31.0^\circ - 37.5^\circ$, для которого характерно наличие трех наиболее интенсивных рефлексов фазы вюрцита (рис. 2б): на представленной рентгенограмме хорошо видны свойственные оксиду цинка рефлексы при $2\theta = 31.9^\circ$, 34.9° и 36.4° , соответствующие плоскостям (100), (002) и (101).

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 3), структура пленок сильно зависит от растворителя сольвотермального синтеза. Так, покрытие ZnO, полученное при деструкции гидрата ацетилацетоната цинка в 1-бутаноле (рис. 3а), является недостаточно сплошным: наблюдаются участки, в которых агломераты ZnO объединяются в нити длиной до 115 мкм. При этом на значительных областях зерен оксида алюминия покрытие оксида цинка отсутствует. Данный метод получения рецепторных слоев приводит к тому, что частицы ZnO являются сильно агрегированными (врезка на рис. 3а), они формируют агломераты размером 276 ± 38 нм.

Сплошность покрытия ZnO, полученного в среде этиленгликоля, намного выше, чем в среде 1-бутанола (рис. 3б), отдельных областей без наночастиц ZnO значительно меньше. Следует отметить, что слой оксида цинка в данном случае формируется в основном во впадинах между зернами Al_2O_3 , образующих подложку. При этом, несмотря на явно больший размер агрегатов (393 ± 59 нм, врезка на рис. 3б), они являются существенно менее плотными и представляют собой

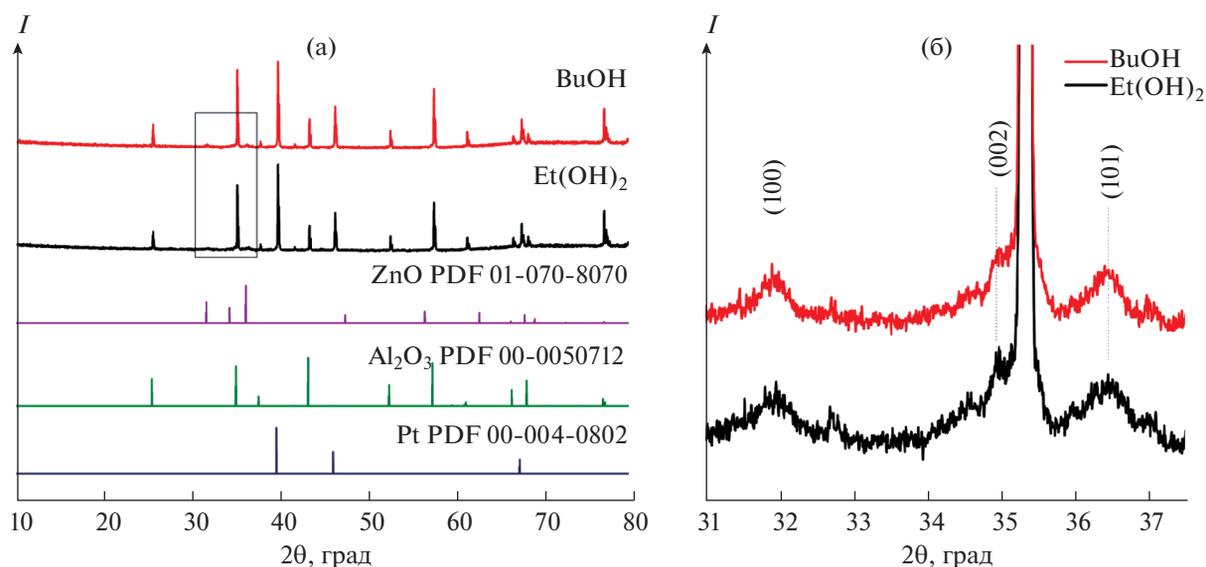


Рис. 2. Рентгенограммы тонких пленок ZnO, полученных в результате деструкции $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в растворителе 1-бутанол (BuOH) и этиленгликоль (Et(OH)₂), в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ (а) и $31^\circ\text{--}38^\circ$ (б).

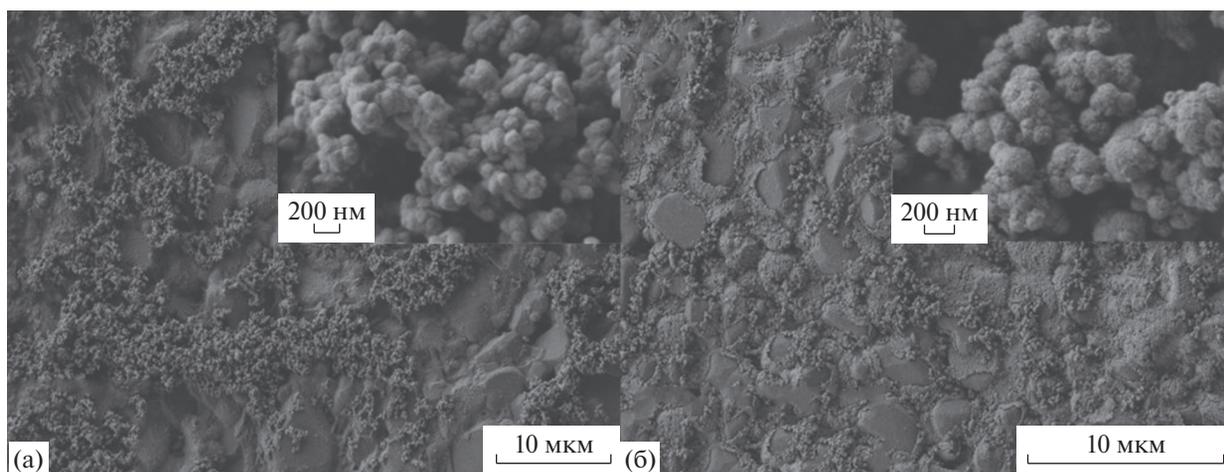


Рис. 3. Микрофотографии РЭМ покрытий ZnO, полученных в результате деструкции $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в растворителе 1-бутанол (а) и этиленгликоль (б), на врезках дано большее увеличение.

сферические образования, состоящие из более мелких сфер размер 34 ± 7 нм.

Газочувствительные свойства сформировавшихся в результате жидкофазного нанесения покрытий ZnO удалось изучить только для образца, полученного в среде этиленгликоля. Пленка оксида цинка, полученная путем *in situ* нанесения при деструкции прекурсора в бутанольном растворе, продемонстрировала высокое значение электрического сопротивления (>1 ГОм) в диапазоне температур $25\text{--}300^\circ\text{C}$. Это может быть связано с недостаточной сплошностью слоя ZnO (для образца 1), для которого свойственно большое количество разрывов, что затрудняет протекание

электрического заряда. Ниже более подробно представлены данные по изучению газочувствительных свойств пленки ZnO, полученной в результате термообработки раствора прекурсора в этиленгликоле.

Так, на рис. 4а представлена диаграмма селективности, включающая отклики на 100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆ и 1000 ppm H₂ при рабочих температурах $150\text{--}300^\circ\text{C}$. Видно, что наибольшие селективность и чувствительность наблюдаются к NO₂ при повышенной рабочей температуре 250°C . Отклики на H₂, NH₃ и C₆H₆ не превышают 4.1 во всем температурном интервале. Для CO наблюдается чуть больший отклик ($S = 1.2\text{--}6.7$ в зави-

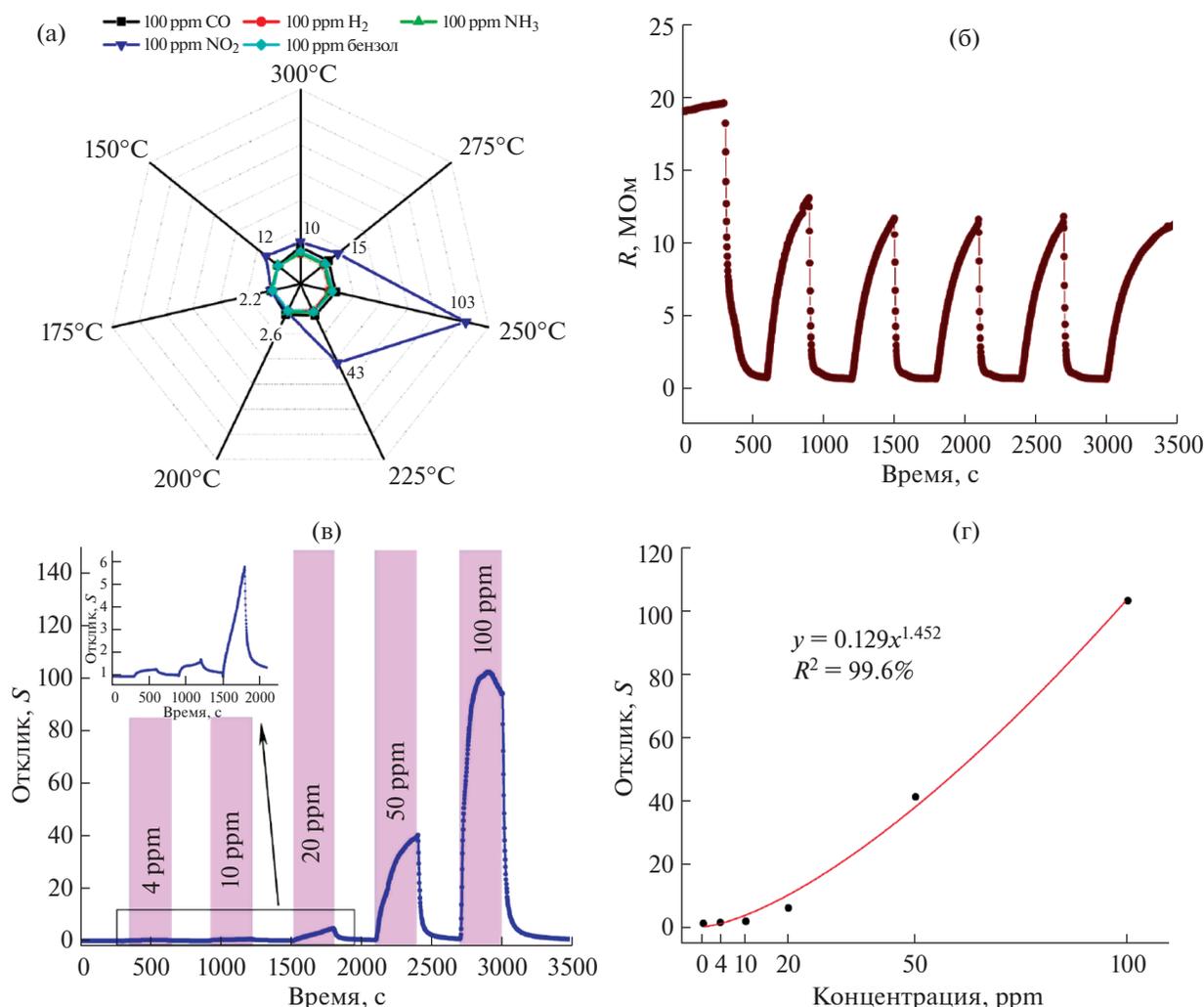


Рис. 4. Газочувствительные свойства пленки ZnO, синтезированной в среде этиленгликоля: диаграмма селективности (а), воспроизводимость сигнала при детектировании 50 ppm NO₂ (б), отклики на 4–100 ppm NO₂ с врезкой на малые (4–20 ppm) концентрации (в) и зависимость отклика от концентрации NO₂ (г) при рабочей температуре 250°C.

симости от температуры) с максимумом при 300°C.

Необходимо констатировать, что несмотря на значимые отклики на монооксид углерода чувствительность к NO₂ значительно выше и составляет $S = 2.2–103$ при различных температурах. При уменьшении рабочей температуры от 300 до 150°C наблюдается два экстремума величины отклика на NO₂: сначала отклик увеличивается от 10 до 103 (с максимумом при 250°C), далее уменьшается до 2.2 (при 175°C) и снова растет до 12 (при 150°C). Таким образом, для дальнейшего изучения газочувствительных свойств к NO₂ выбрана рабочая температура 250°C, для которой характерно максимальное значение отклика.

На рис. 4в приведены отклики на различные концентрации NO₂ в интервале 4–100 ppm при

рабочей температуре 250°C, для которых наблюдается систематическое увеличение от 1.3 до 103. Отклик 50–100 ppm составляет $S = 41–103$ и является достаточно высоким, значительно выше, чем большинство представленных в литературе аналогов. На рис. 4г показана зависимость величины отклика от концентрации NO₂, которая хорошо описывается уравнением изотермы Фрейндлиха: $y = 0.129x^{1.452}$ ($R^2 = 99.6\%$). Данная зависимость является типичной для хеморезистивных газовых сенсоров и хорошо соотносится с имеющимися литературными данными [58, 59]. На рис. 4б представлена воспроизводимость сигнала при детектировании 50 ppm NO₂. Установлено, что сигнал хорошо воспроизводится, дрейф базовой линии отсутствует. После пяти циклов пуска–напуска газа электрическое сопротивление возвращается к исходным значениям.

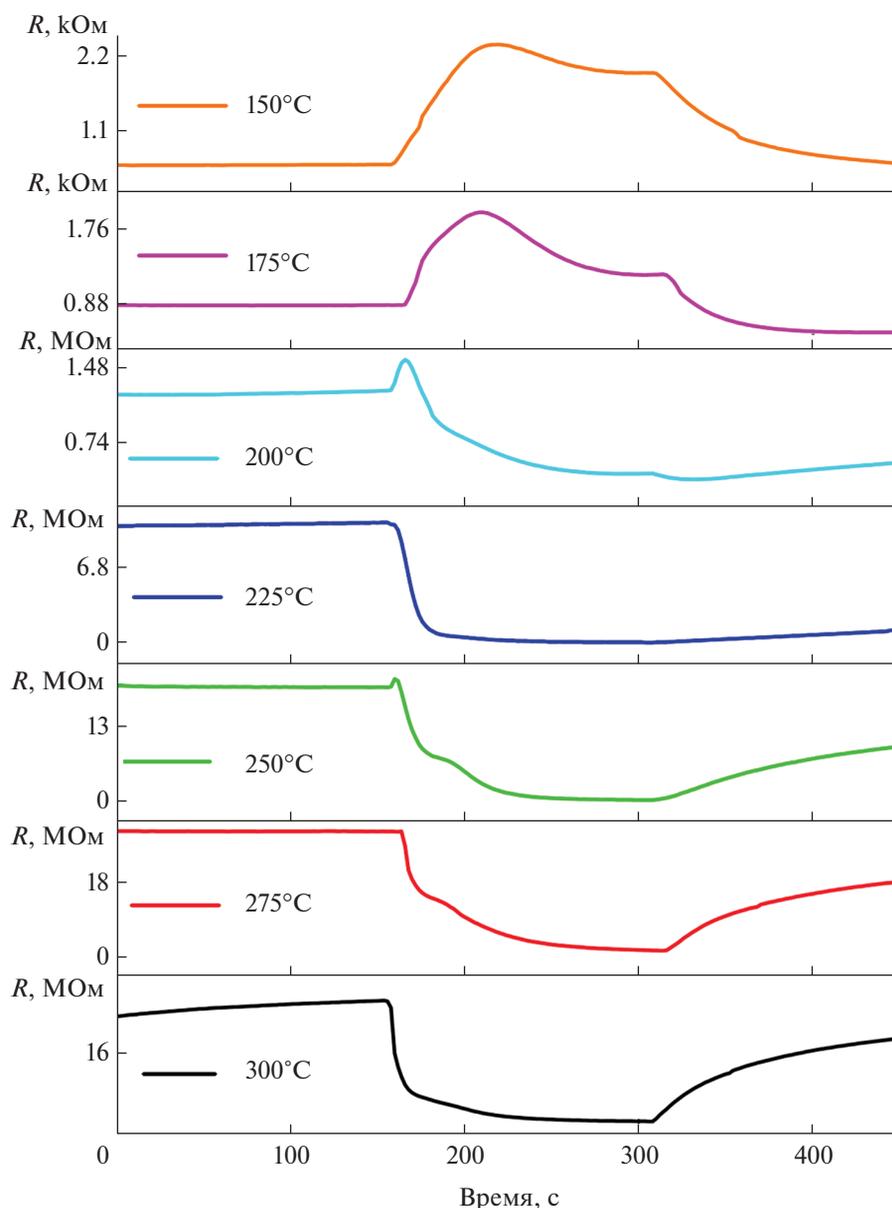
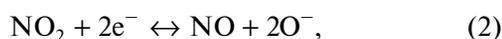


Рис. 5. Изменение электрического сопротивления при напуске 100 ppm NO₂ при различных рабочих температурах.

Ранее в наших работах достаточно подробно описаны механизмы детектирования оксидом цинка различных газов-аналитов, в том числе и NO₂ [41–43, 60]. Изменение электрического сопротивления можно описать, используя общепринятую модель о том, что при напуске NO₂ происходит реакция между газом и ион-сорбированным кислородом на поверхности полупроводника *n*-типа, каковым является ZnO [41]:

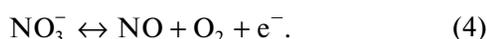
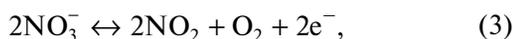


в результате чего наблюдается увеличение сопротивления вследствие расходования электронов для восстановления NO₂ из зоны проводимости ZnO. В нашем случае при напуске NO₂ при раз-

личных рабочих температурах наблюдалось как уменьшение, так и увеличение сопротивления (рис. 4б и 5), что не согласуется с общепринятой моделью детектирования.

В работе [61] выполнено большое исследование, в котором с помощью целого ряда методов физико-химического анализа *in situ* был изучен процесс взаимодействия NO₂ с оксидом цинка. Авторам удалось показать, что при напуске NO₂ в первые минуты происходит образование сначала нитритов (NO₂⁻), а потом и нитратов (NO₃⁻) с участием различных дефектов в кристаллической решетке ZnO. При повышенных температурах интенсивность адсорбции NO₂ уменьшается (макс-

симум наблюдается в районе 125–150°C), но увеличивается подвижность электронов в дефектах, что способствует более интенсивному образованию нитрит- и нитрат-ионов. С другой стороны, при температурах 200–300°C увеличивается процесс разложения нитратов до NO₂ и NO. Для описания этого процесса авторы приводят квазихимические уравнения, в которых используют положительно и отрицательно заряженные дефекты. Однако для описания подобных процессов можно использовать не точечные дефекты, а электроны ZnO:



Выделяющиеся в результате реакций (3) и (4) электроны могут поступать в зону проводимости ZnO, что приведет к уменьшению электрического сопротивления. Из рис. 5 ясно, что при повышенных температурах детектирования (200–300°C) при напуске NO₂ сопротивление уменьшается, а при пониженных температурах (150–175°C), напротив, увеличивается. Максимальный отклик (сопровожаемый уменьшением сопротивления) на NO₂ наблюдается при 250°C, что хорошо согласуется с предлагаемым механизмом детектирования. Следует отметить, что при температуре 150°C, при которой также наблюдался экстремум отклика с достаточно высоким значением ($S = 12$), электрическое сопротивление увеличивалось, что также хорошо согласуется с представленными в [61] данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе сольвотермальной деструкции прекурсора – гидрата ацетилацетоната цинка – в среде 1-бутанола и этиленгликоля *in situ* получены тонкие пленки ZnO на подложках из Al₂O₃. РФА показал, что формируемые покрытия оксида цинка имеют кристаллическую структуру фазы вюрцита. Данные РЭМ позволяют сделать вывод о том, что в случае использования раствора прекурсора в этиленгликоле формируется более сплошное покрытие, состоящее из более мелких частиц (34 ± 7 нм) по сравнению с пленкой, полученной в среде 1-бутанола (109 ± 25 нм). Для образца, сформированного в результате термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка в этиленгликоле, изучены газочувствительные свойства при детектировании различных газов (CO, NH₃, NO₂, C₆H₆ и H₂). Показано, что наибольшие чувствительность и селективность наблюдаются по отношению к NO₂. При различных рабочих температурах при напуске NO₂ проявляется различный механизм детектирования. Максимальный величина воспроизводимого отклика ($S = 2.2–103$ на 4–100 ppm NO₂) наблюдается при температуре 250°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-73-00309).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C. *et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 4. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
2. Yang Y., Kim K. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 2904. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82506-8>
3. Wang R., Liu S., Liu C.R. *et al.* // Nano Energy. 2021. V. 83. P. 105820. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105820>
4. Consonni V., Lord A.M. // Nano Energy. 2021. V. 83. P. 105789. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>
5. Shen J., Fu S., Su R. *et al.* // Electronics. 2020. V. 10. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.3390/electronics10010023>
6. Yin C., Wu J., Zhou J. // Sens. Actuators, A: Phys. 2021. V. 321. P. 112590. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112590>
7. Wang Z.L. // Science. 2006. V. 312. № 5771. P. 242. <https://doi.org/10.1126/science.1124005>
8. Wang X., Song J., Liu J. *et al.* // Science. 2007. V. 316. № 5821. P. 102. <https://doi.org/10.1126/science.1139366>
9. Xu S., Qin Y., Xu C. *et al.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 5. P. 366. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.46>
10. Zhang R., Lin L., Jing Q. *et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 9. P. 8528. <https://doi.org/10.1039/c2ee22354f>
11. Lee S., Bae S.-H., Lin L. *et al.* // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 19. P. 2445. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202867>
12. Lin L., Jing Q., Zhang Y. *et al.* // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. № 4. P. 1164. <https://doi.org/10.1039/c3ee00107e>
13. Ye Z.Z., Lu J.G., Zhang Y.Z. *et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 11. P. 113503. <https://doi.org/10.1063/1.2783262>
14. Liu X., Cheng S., Liu H. *et al.* // Sensors. 2012. V. 12. № 7. P. 9635. <https://doi.org/10.3390/s120709635>
15. Dey A. // Mater. Sci. Eng., B. 2018. V. 229. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
16. Liu Y., Dong J., Hesketh P.J. *et al.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 23. P. 2316. <https://doi.org/10.1039/b502974k>
17. Fan H., Jia X. // Solid State Ionics. 2011. V. 192. № 1. P. 688. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.058>
18. Wen W., Wu J.-M., Wang Y.-D. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 26. P. 262111. <https://doi.org/10.1063/1.4731876>
19. Zhang S.-L., Lim J.-O., Huh J.-S. *et al.* // Curr. Appl. Phys. 2013. V. 13. P. S156. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.021>

20. Kaneti Y.V., Yue J., Jiang X. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. № 25. P. 13153.
<https://doi.org/10.1021/jp404329q>
21. Huang J., Wu Y., Gu C. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2010. V. 146. № 1. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.052>
22. Kuranchie F.A., Angnunavuri P.N., Attiogbe F. et al. // *Cogent Environ. Sci.* 2019. V. 5. № 1. P. 1603418.
<https://doi.org/10.1080/23311843.2019.1603418>
23. Paul Choudhury S., Feng Z., Gao C. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 815. P. 152376.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152376>
24. Das S., Chakraborty S., Parkash O. et al. // *Talanta*. 2008. V. 75. № 2. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.010>
25. Alhadi A., Ma S., Yang T. et al. // *Adv. Nanoparticles*. 2021. V. 10. № 2. P. 66.
<https://doi.org/10.4236/anp.2021.102005>
26. Meng F., Ji H., Yuan Z. et al. // *IEEE Sens. J.* 2021. V. 21. № 9. P. 10915.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3060401>
27. Zhao W.-J., Ding K.-L., Chen Y.-S. et al. // *IEEE Sens. J.* 2020. V. 20. № 18. P. 10433.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2993055>
28. Gaidan I., Asbia S., Brabazon D. et al. // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1896. № 1.
<https://doi.org/10.1063/1.5008246>
29. Zhang M., Xue T., Xu S. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 7. P. 5842.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.130>
30. Ruiz A.M., Sakai G., Cornet A. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2003. V. 93. № 1–3. P. 509.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00183-7)
31. Pi M., Zheng L., Luo H. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. V. 54. № 15. P. 155107.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd8f0>
32. Beknalkar S.A., Patil V.L., Harale N.S. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2020. V. 304. P. 111882.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111882>
33. Zeng J., Hu M., Wang W. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2012. V. 161. № 1. P. 447.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.059>
34. Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 270. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>
35. Jones A., Jones T.A., Mann B. et al. // *Sens. Actuators*. 1984. V. 5. № 1. P. 75.
[https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)87008-0](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)87008-0)
36. Basu S., Dutta A. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1994. V. 22. № 2. P. 83.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87004-7)
37. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 11. P. 1415.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617110195>
38. Sberveglieri G., Nelli P., Groppelli S. et al. // *Mater. Sci. Eng., B*. 1990. V. 7. № 1–2. P. 63.
[https://doi.org/10.1016/0921-5107\(90\)90010-9](https://doi.org/10.1016/0921-5107(90)90010-9)
39. Lampe U., Müller J. // *Sens. Actuators*. 1989. V. 18. № 3–4. P. 269.
[https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)87034-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87034-9)
40. Traversa E., Bearzotti A. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1995. V. 23. № 2–3. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01271-I](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01271-I)
41. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 7756.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
42. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
43. Mokrushin A.S., Gorban' Y.M., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1447.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090072>
44. Kaushik V.K., Mukherjee C., Sen P.K. // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 17. P. 15156.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9657-0>
45. Alias A., Hazawa K., Kawashima N. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. P. 01BG05.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.50.01BG05>
46. Park J.-H., Choi Y.-J., Park J.-G. // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 280. № 1–2. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.047>
47. Xiao C., Yang T., Chuai M. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 1. P. 325.
<https://doi.org/10.1039/C5CP04183J>
48. Chang J., Ahmad M., Wlodarski W. et al. // *Sensors*. 2013. V. 13. № 7. P. 8445.
<https://doi.org/10.3390/s130708445>
49. Liu F.-T., Gao S.-F., Pei S.-K. et al. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2009. V. 40. № 5. P. 528.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.03.008>
50. Zhiyong Fan, Lu J.G. // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2006. V. 5. № 4. P. 393.
<https://doi.org/10.1109/TNANO.2006.877428>
51. Liao L., Lu H.B., Li J.C. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 5. P. 1900.
<https://doi.org/10.1021/jp065963k>
52. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 5. P. 638.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050119>
53. Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159090.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
54. Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al. // *Talanta*. 2021. V. 221. № July 2020. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
55. 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>
56. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
57. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 594.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040173>
58. Ambardekar V., Bandyopadhyay P.P., Majumder S.B. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2019. V. 290. № September 2018. P. 414.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.003>
59. McConnell C., Kanakaraj S.N., Dugre J. et al. // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 1. P. 487.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03023>
60. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al. // *Mater. Sci. Eng., B*. 2021. V. 271. P. 115233.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
61. Chen M., Wang Z., Han D. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 26. P. 12763.
<https://doi.org/10.1021/jp201816d>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ LiAl_5O_8 ,
АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ МАРГАНЦА© 2022 г. Н. М. Хайдуков^а, М. Н. Бреховских^{а, *}, Н. Ю. Кирикова^б,
В. А. Кондратюк^б, В. Н. Махов^б^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 07.10.2021 г.

Методом высокотемпературных твердофазных реакций синтезированы керамические образцы литий-алюминиевых шпинелей, активированных ионами марганца. Образцы, полученные в результате отжига в воздушной атмосфере в течение 4 ч при 1000, 1100, 1200 и 1300°C, идентифицированы как соединение LiAl_5O_8 , принадлежащее к структурной группе кубических шпинелей, которые кристаллизуются в пр. гр. $P4_132$. После отжига при температурах 1000–1200°C образцы с параметром кристаллической решетки $a = 7.923\text{--}7.925 \text{ \AA}$ показывают интенсивную красную люминесценцию ионов Mn^{4+} , имеющую узкую полосу свечения с максимумом при 662 нм. Зарядовая компенсация ионов Mn^{4+} , замещающих ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях решетки LiAl_5O_8 , достигается избыточным количеством ионов лития (по сравнению со стехиометрией), замещающих соседние с Mn^{4+} ионы Al^{3+} . Однако отжиг при более высокой температуре (1300°C) приводит к практически полному исчезновению люминесценции Mn^{4+} при 662 нм, хотя рентгенофазовый анализ показывает, что кристаллическая структура этих керамик остается прежней, принадлежащей к пр. гр. $P4_132$, но параметр решетки a становится равным 7.908 Å, точно соответствующим параметру монокристалла LiAl_5O_8 . Предполагается, что керамики, полученные при более низкой температуре и имеющие большую величину параметра решетки, являются твердыми растворами, в которых некоторая часть ионов Al^{3+} замещена более крупными ионами Li^+ . Такие твердые растворы не являются стабильными и теряют ионы Li^+ при отжиге при высокой температуре, переходя в стехиометрическое соединение LiAl_5O_8 . В стехиометрическом LiAl_5O_8 ионы Mn^{4+} не могут быть стабилизированы в октаэдрических позициях из-за отсутствия механизма зарядовой компенсации, и красная люминесценция ионов Mn^{4+} в таких образцах отсутствует.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, шпинель, ионы марганца, красный люминофор

DOI: 10.31857/S0044457X22040092

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается постоянный рост публикаций по синтезу и исследованию новых люминофоров для источников света, основанных на использовании светодиодов, излучающих в ближней УФ- или синей спектральной области, для возбуждения одного или нескольких конвертирующих люминофоров [1]. Необходимо отметить, что повсеместно используемые в бытовом освещении светодиодные лампы белого света представляют комбинацию синего светодиода и желтого люминофора YAG : Ce^{3+} , в частности с добавлением красного люминофора, обычно на основе нитридной матрицы, содержащей ионы Eu^{2+} , для получения теплого белого света. В связи

с этим одним из основных направлений таких исследований является поиск новых эффективных красных люминофоров, активированных ионами переходных металлов, т.е. люминофоров, не содержащих ионы редкоземельных элементов. В частности, люминесцентные материалы, обладающие узкополосным излучением в красной области спектра вследствие излучательных переходов в ионах Mn^{4+} , активно исследуются для разработки перспективных красных люминофоров, возбуждаемых синими светодиодными чипами [2–6].

В кристаллических соединениях ионы Mn^{4+} способны замещать катионы с меньшим зарядом, в частности, ионы Al^{3+} в октаэдрических позици-

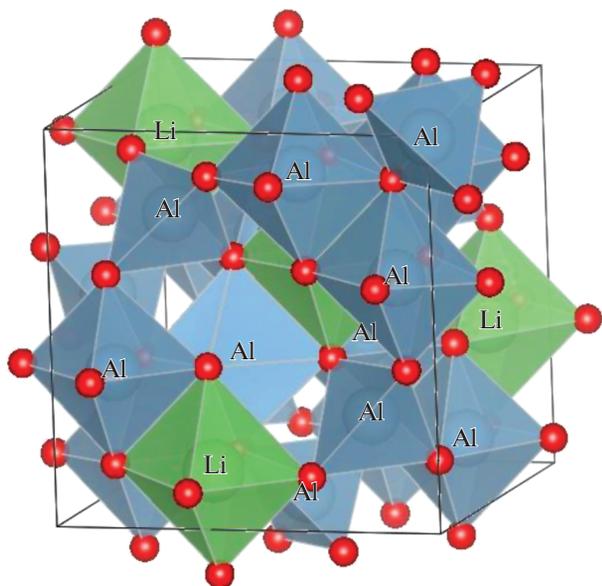


Рис. 1. Кристаллическая структура LiAl_5O_8 (пр. гр. $P4_132$).

ях, и в таком случае для стабилизации ионов Mn^{4+} в структуре кристаллической матрицы необходима зарядовая компенсация. Для такой компенсации заряда часто используется солегирирование ионов Mn^{4+} ионами Mg^{2+} или Li^+ , которые замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях [7, 8]. Соответственно, магний-алюминиевые и литий-алюминиевые шпинели являются весьма перспективными матрицами для легирования ионами Mn^{4+} , в которые не требуется внедрять компенсирующие ионы, отличные от ионов кристаллической основы люминофора.

Алюминат лития LiAl_5O_8 рассматривается как перспективная матрица для разработки люминофоров, содержащих ионы 4f- и 3d-элементов. Исследования спектроскопических свойств сложного оксида LiAl_5O_8 , содержащего оптически активные ионы, показывают, что синтез алюмината LiAl_5O_8 с избытком или недостатком Li_2O по сравнению со стехиометрическим составом вызывает изменения в кристаллическом поле, действующем на оптически активный ион, что влияет на структуру спектров поглощения и излучения люминофора, в частности, вследствие образования кислородных вакансий [9, 10].

Соединение LiAl_5O_8 имеет кристаллическую структуру шпинельного типа, основу которой составляет плотноупакованная кубическая кислородная подрешетка, а катионы могут занимать два типа позиций: с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением ионами кислорода. В LiAl_5O_8 ионы Li^+ и Al^{3+} в отношении 1 : 3 занимают два типа октаэдрических позиций, а именно: ионы

Li^+ занимают октаэдрическую позицию 4b, тогда как часть ионов Al^{3+} занимает октаэдрическую позицию 12d. Остальные ионы Al^{3+} занимают тетраэдрическую позицию 8c кристаллической решетки [11, 12]. Кристаллическая структура LiAl_5O_8 , воспроизведенная с использованием программного обеспечения VESTA [13] и файла *.cif из открытой базы данных Materials Project [14], показана на рис. 1. Структура решетки шпинели $(\text{Al})_{8c}[\text{Li}_{0.5}]_{4b}[\text{Al}_{1.5}]_{12d}\text{O}_4$, где круглые скобки обозначают тетраэдрическую, а квадратные – октаэдрическую позицию, относится к пр. гр. $P4_132$.

Люминесценцию ионов Mn^{4+} в матрице LiAl_5O_8 изучали авторы [15], однако в работе не были проведены подробные исследования зависимости люминесцентных свойств люминофоров LiAl_5O_8 , содержащих ионы марганца, от условий синтеза. В настоящей работе исследованы особенности структурных и люминесцентных свойств керамических люминофоров, полученных на основе литий-алюминиевых шпинелей, активированных ионами марганца, в зависимости от условий синтеза, а именно от температуры и длительности отжига, а также от влияния ионов лития на эти свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамики литий-алюминиевых шпинелей, содержащие 0.2 ат. % ионов марганца относительно ионов алюминия, синтезированы методом высокотемпературных твердофазных реакций с использованием Li_2CO_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%) и MnO_2 (99.999%). Принимая во внимание высокую летучесть Li_2O , для синтеза литий-алюминиевых шпинелей использовали мольное соотношение исходных компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ и $(0.998\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.002\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Li}_2\text{CO}_3$, равное 2.5 для синтеза неактивированных и активированных образцов соответственно, т.е. исходная смесь содержала в два раза больше ионов Li^+ по сравнению со стехиометрическим составом LiAl_5O_8 . Исходные реактивы смешивали в этаноле и растирали в агатовой ступке для гомогенизации. После просушки порошковые смеси одноосно прессовали в матрице из нержавеющей стали при давлении ~150 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~2 мм. Для уменьшения потери Li_2CO_3 и затем Li_2O при термической обработке, а также для стабилизации ионов марганца в четырехвалентном состоянии спрессованные таблетки подвергали предварительному последовательному отжигу при температурах 500, 700 и 900°C в корундовых тиглях [16, 17]. Для исследования использовали образцы, подвергнутые дополнительному последовательному отжигу при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300°C в течение 4–20 ч

Таблица 1. Условия отжига и параметры кубической кристаллической решетки литий-алюминиевых керамик

Образец	Активатор	t , °C	Длительность, ч	Параметр решетки, Å
LI	Mn	1000	4	7.925
LIИ	Mn	1100	4	7.924
LIИИ	Mn	1200	4	7.923
LIV-1	Mn	1300	4	7.912
LIV-2	Mn	1300	8	7.908
LIV-3	Mn	1300	12	7.908
LV	—	1300	8	7.908

в воздушной атмосфере. Перед каждым отжигом таблетки растирали и прессовали заново. Полученные керамические таблетки полировали для исследования их люминесцентных свойств.

Фазовый состав и структуру синтезированных керамик контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для идентификации синтезированных соединений использовали пакет программ Diffrac.eva (Bruker) и базу кристаллографических данных ICDD PDF-2. Идентификаторы, детали условий отжига и параметры кристаллической решетки для полученных керамик приведены в табл. 1.

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовали на установке [16–18], в состав которой в качестве возбуждающих источников излучения входили УФ (385 нм) и синий (455 нм) светодиоды фирмы Mightex, управляемые контроллером SLA-1000-2, которые являются аналогами светодиодных источников белого света. Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”).

Спектры возбуждения люминесценции синтезированных образцов исследовали с использованием спектрофлуориметра CM 2203 (Solar, Минск). Источник излучения в приборе – импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько микросекунд. Поэтому в приборе имеется также методика измерений кинетики люминесценции в субмиллисекундном диапазоне. Типичное спектральное разрешение при измерении спектров люминесценции и возбуждения люминесценции составляло 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства синтезированных керамик

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что образцы керамик, подвергнутые отжигу в температурном диапазоне 1000–1300°C,

идентифицируются как литий-алюминиевые шпинели. В частности, полученные рентгенограммы синтезированных соединений (рис. 2) соответствуют имеющимся в базах данных рентгенограммам соединения LiAl_5O_8 , принадлежащего к пр. гр. $P4_132$, в которой ионы Li^+ и Al^{3+} упорядоченно занимают октаэдрические узлы решетки в соотношении 1 : 3, а остальные ионы Al^{3+} занимают тетраэдрические узлы. Однако параметр решетки a , определенный из величины межплоскостного расстояния $d(440)$, уменьшается с увеличением температуры и (или) длительности отжига от 7.925 Å для керамики, отожженной при 1000°C (образец LI), до 7.908 Å для керамики, подвергнутой достаточно длительному отжигу при 1300°C (образец LIV-2). Следует отметить, что величина $a = 7.908$ Å точно соответствует параметру кубической кристаллической решетки, полученному в [11] для монокристалла, т.е. для идеально стехиометрического состава LiAl_5O_8 . Поскольку образцы были синтезированы при двухкратном избытке лития в исходной смеси реактивов по сравнению со стехиометрическим составом, можно предположить, что полученные керамики с параметрами кристаллической решетки больше, чем 7.908 Å, являются твердыми растворами, в которых некоторая часть ионов Al^{3+} замещена ионами Li^+ . Такие твердые растворы не являются стабильными и теряют ионы Li^+ при отжиге, переходя в стехиометрическое соединение LiAl_5O_8 , стабильное до конгруэнтного плавления при 1915°C [19]. При этом длительность отжига, необходимого для полного перехода в стехиометрический LiAl_5O_8 , зависит, очевидно, от температуры отжига. Соответственно, принимая во внимание значительно больший ионный радиус Li^+ (0.76 и 0.59 Å в октаэдрической и тетраэдрической координации соответственно [20]) по сравнению с Al^{3+} (0.535 и 0.39 Å в октаэдрической и тетраэдрической координации соответственно), вполне закономерно, что происходит уменьшение параметра решетки синтезированных образцов твердых растворов керамик при потере ионов Li^+ . Дополнительным аргумен-

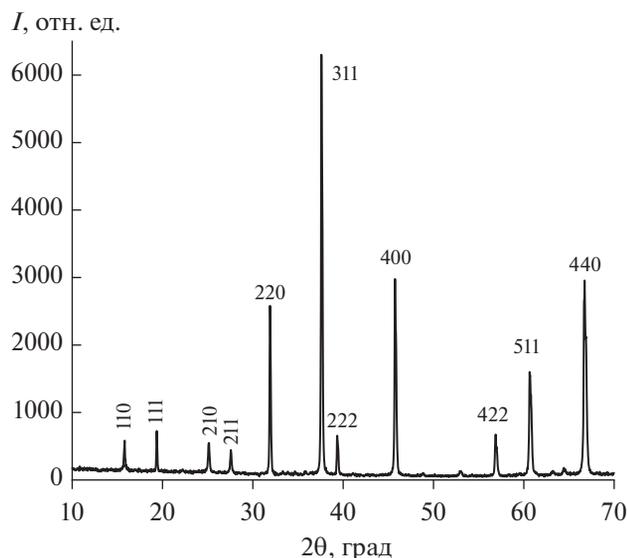


Рис. 2. Рентгенограмма литий-алюминиевой шпинели, синтезированной при 1300°C (образец LIV-2). Рентгенограмма индцирована в кубической сингнии с параметром элементарной ячейки $a = 7.908 \text{ \AA}$. Рядом с пиками указаны индексы Миллера соответствующих плоскостей кристаллической решетки (hkl).

том в пользу образования твердых растворов гетеровалентного замещения является то, что полная ширина на половине высоты (FWHM) дифракционных пиков становится меньше с увеличением температуры и продолжительности отжига, т.е. степень кристалличности образцов при такой обработке повышается.

Люминесцентные свойства синтезированных керамик

Спектральные свойства люминесценции Mn^{4+} в литий-алюминиевых шпинелях. Исследования люминесцентных свойств легированных ионами марганца керамик, синтезированных при различных температурах, выявили существенные различия в люминесцентных свойствах образцов, отожженных при 1000–1200°C, по сравнению с образцами после отжига при 1300°C, хотя, как было показано выше на основании результатов рентгенофазового анализа, все эти керамические образцы кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{4}_132$ и являются твердыми растворами на основе LiAl_5O_8 . В спектре люминесценции керамик, синтезированных при 1000–1200°C, преобладает относительно узкая полоса излучения в красной области с пиком при 662 нм и FWHM ~20 нм, которая подавлена в образцах, подвергнутых отжигу при 1300°C, и имеются также более широкие боковые полосы с коротковолновой и длинноволновой сторон основной полосы (рис. 3). Следует отметить прак-

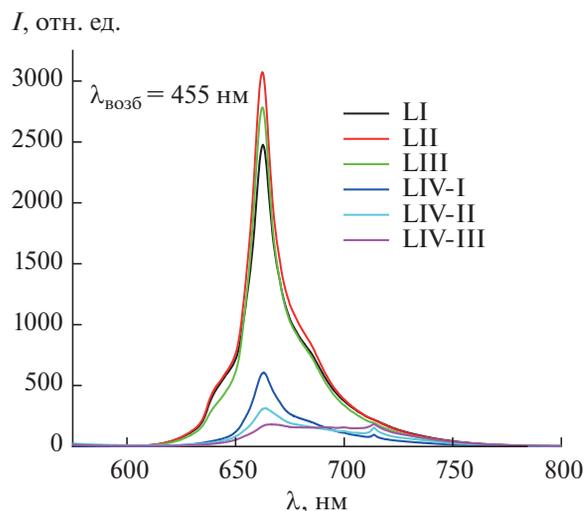


Рис. 3. Спектры люминесценции ионов Mn^{4+} в керамиках литий-алюминиевых шпинелей, синтезированных при 1000, 1100, 1200 и 1300°C. Для температуры синтеза 1300°C показаны спектры трех образцов с различной длительностью отжига: 4, 8 и 12 ч. Длина волны возбуждающего излучения составляет 455 нм.

тически полное отсутствие излучения в зеленой спектральной области для этих образцов, обусловленное, по-видимому, люминесценцией ионов Mn^{2+} .

Спектр возбуждения красной люминесценции имеет три полосы с максимумами при ~450, ~370 и ~305 нм (рис. 4). Наблюдаемые спектры люминесценции и возбуждения люминесценции хорошо соответствуют ожидаемым для люминесценции ионов Mn^{4+} . Согласно схеме энергетических уровней Mn^{4+} , представленной на диаграмме Танабе–Сугано (ТС) для электронной конфигурации $3d^3$ в октаэдрическом кристаллическом поле (КП) [21], легированные Mn^{4+} люминофоры демонстрируют широкие полосы поглощения (возбуждения) в синей и ближней УФ-спектральных областях, которые обусловлены относительно сильными разрешенными по спину переходами в ионе Mn^{4+} , а именно: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (полоса 450 нм) и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (полоса 370 нм) соответственно, тогда как люминесценция происходит за счет запрещенного по спину перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Mn^{4+} . Полоса возбуждения при ~305 нм обусловлена переходом с переносом заряда $\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Соответственно, узкую полосу при 662 нм можно отнести к бесфононной линии (БФЛ) перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Mn^{4+} , а более длинноволновые и коротковолновые боковые полосы – к стоксовым и антистоксовым вибронным полосам этого перехода соответственно. Очевидно, что ионы Mn^{4+} замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры литий-алюминиевых шпинелей, по-

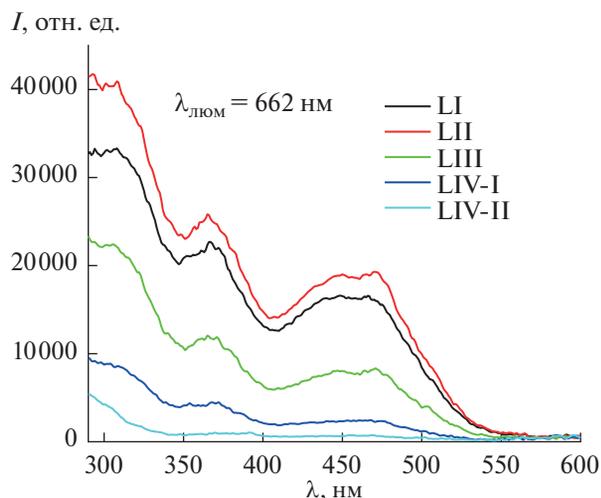


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции при 662 нм ионов Mn^{4+} в керамиках литий-алюминиевых шпинелей, синтезированных при 1000, 1100, 1200 и 1300°C. Для температуры синтеза 1300°C показаны спектры двух образцов с различной длительностью отжига: 4 и 8 ч.

скольку ионы Mn^{4+} и Al^{3+} имеют очень сходные ионные радиусы в октаэдре, а именно 0.53 и 0.535 Å соответственно [20]. При этом компенсация заряда может быть достигнута в результате гетеровалентного замещения некоторых соседних с Mn^{4+} ионов Al^{3+} ионами Li^+ : $Mn^{4+} + 2Li^+ \rightarrow 2Al^{3+} + + []$. Такое замещение реализуется в нестабильных твердых растворах литий-алюминиевых шпинелей, принимая во внимание, что компенсирующие ионы Li^+ имеются в избытке в таких соединениях и отсутствуют в соединениях стехиометрического состава $LiAl_5O_8$, образующихся в результате термической обработки твердых растворов.

Кривые затухания красной люминесценции Mn^{4+} (рис. 5), очевидно, не соответствуют одноэкспоненциальному распаду, но двухэкспоненциальная функция достаточно хорошо имитирует форму кривых затухания. Кроме того, форма кривых изменяется при изменении длины волны детектирования. Быстрая компонента затухания люминесценции, регистрируемой в диапазоне 662–750 нм, составляет ~0.33 мс, что характерно для люминесценции ионов Mn^{4+} в различных оксидных матрицах [6]. Вклад медленной компоненты затухания люминесценции возрастает с увеличением детектируемой длины волны с 662 до 750 нм. Этот факт указывает на то, что данный спектр люминесценции соответствует распаду по крайней мере из двух разных люминесцентных центров.

Следует отметить, что общая ширина спектра красной люминесценции значительно шире, чем можно было ожидать для одного оптического

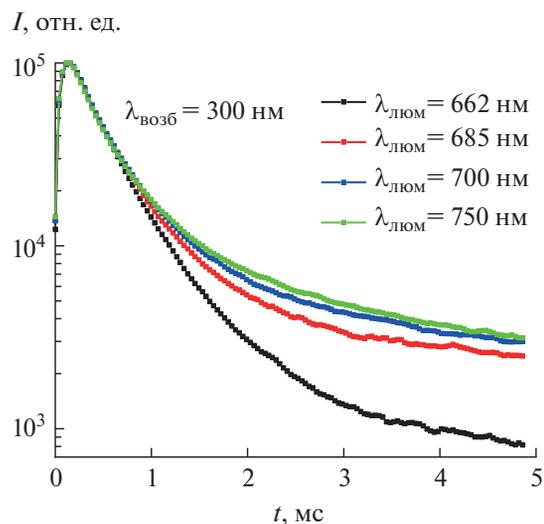


Рис. 5. Кривые затухания люминесценции, регистрируемой при различных длинах волн в пределах полосы красной люминесценции ионов Mn^{4+} , для образца литий-алюминиевой шпинели, синтезированной при 1100°C (образец LII). Длина волны возбуждающего излучения равна 300 нм.

центра Mn^{4+} , для которого спектральная ширина стоксовой или антистоксовой боковой полосы должна быть порядка энергетического диапазона колебательных мод (~800 cm^{-1}) октаэдра $[MnO_6]^{8-}$ в $LiAl_5O_8 : Mn^{4+}$ [3, 22]. Очевидно, что некоторое разупорядочение решетки около ионов Mn^{4+} , вызванное присутствием ионов Li^+ на соседних октаэдрических позициях 12d, приводит к уширению БФЛ и вибронных линий. С другой стороны, это уширение не может быть очень большим, так как энергия излучающего состояния 2E иона Mn^{4+} не зависит от силы КП согласно диаграмме ТС для ионов d^3 в октаэдрическом КП, а сдвиг спектра обусловлен нефелоксетическим эффектом, который зависит, в частности, от величины локальных искажений вокруг иона Mn^{4+} , вызванных присутствием ионов Li^+ . Это уширение можно оценить по ширине полосы 662 нм, идентифицированной как БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Mn^{4+} , которая равна ~450 cm^{-1} . Такое относительно большое уширение может быть вызвано дополнительным сдвигом энергии излучающего состояния 2E для ионов Mn^{4+} , находящихся в различных зернах поликристаллических керамических образцов, которые могут иметь разный состав твердых растворов и, соответственно, несколько разное локальное окружение вблизи ионов Mn^{4+} . Следовательно, можно предположить, что в синтезированных керамиках твердых растворов литий-алюминиевых шпинелей существует непрерывный ряд оптических центров Mn^{4+} с изменяющимся локальным окружением.

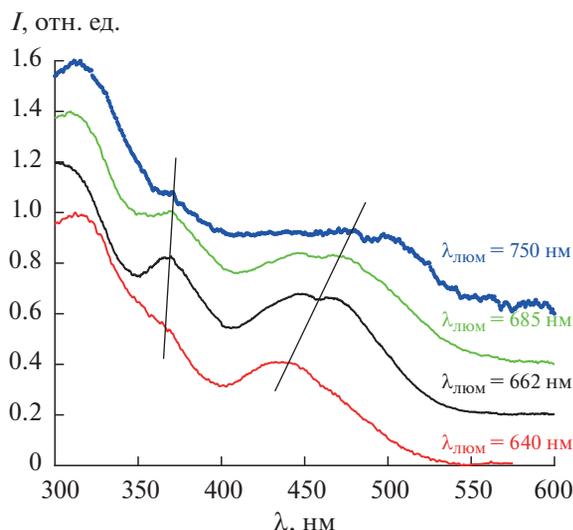


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} в литий-алюминиевой шпинели, синтезированной при $1100^\circ C$ (образец ЛП). Спектры измерены при регистрации на различных длинах волн в пределах полосы красной люминесценции: 640, 662, 685 и 750 нм. Спектры сдвинуты по вертикали. Прямые линии на рисунке даны только в качестве ориентира для глаз.

Наличие множества различных оптических центров Mn^{4+} в образцах подтверждается измерениями спектров возбуждения люминесценции при регистрации на различных длинах волн в пределах ширины спектра люминесценции (рис. 6). Как видно из рисунка, положение характерных полос в спектрах возбуждения люминесценции (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$) смещается от более коротких к более длинным волнам при изменении детектируемой длины волны люминесценции от коротковолновой к длинноволновой части спектра. Кроме того, форма спектра возбуждения люминесценции также изменяется с увеличением длины волны детектируемого излучения. Это может свидетельствовать о том, что люминесценция оптического центра другого типа вносит свой вклад в длинноволновую часть спектра люминесценции.

Температурная зависимость люминесценции Mn^{4+} в литий-алюминиевой шпинели. Температурные зависимости структуры спектра и интенсивности люминесценции ионов Mn^{4+} в литий-алюминиевой шпинели исследованы в диапазоне от 22 до $300^\circ C$ для образца, подвергнутого отжигу при $1200^\circ C$ (рис. 7). Из рисунка видно, что даже при комнатной температуре наблюдается некоторое тушение люминесценции Mn^{4+} . Интенсивность люминесценции уменьшается на 50% при температуре $\sim 140^\circ C$. Наблюдаемая температурная зависимость интенсивности люминесценции может быть описана хорошо известной формулой

для температурного тушения через энергетический барьер (энергию активации):

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции при $T = 0$ К, A характеризует скорость температурного тушения, k_B – постоянная Больцмана, E_a – энергетический барьер для температурного тушения. Величина E_a , полученная в результате моделирования этой функцией экспериментальных температурных зависимостей, дает оценку энергетического барьера для температурного тушения 0.33 ± 0.02 эВ.

Температурная зависимость спектра люминесценции Mn^{4+} демонстрирует специфическое поведение в коротковолновой части спектра. Известно, что даже при наличии температурного тушения интенсивность антистоксовых вибронных полос люминесценции может увеличиваться с ростом температуры в соответствии с выражением [3, 4]:

$$I_{a-s}(T) = I(T) / \left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right), \quad (2)$$

где $I(T)$ – температурная зависимость интенсивности люминесценции, описываемая формулой (1), $h\nu$ – энергия фононов колебаний решетки, k_B – постоянная Больцмана. Действительно, такое поведение с изменением температуры наблюдается для самой коротковолновой области спектра люминесценции (рис. 8), т.е. для самой коротковолновой части антистоксова крыла полосы люминесценции, которое соответствует наиболее высокоэнергетичным фононам. Энергия фононов, полученная в результате моделирования экспериментальной температурной зависимости формулой (2), равна 544 см^{-1} , что хорошо соответствует ожидаемой величине энергии высокоэнергетичной моды (ν_3) колебаний октаэдрического комплекса $[MnO_6]^{8-}$ [3, 22].

Примесная люминесценция ионов Cr^{3+} в литий-алюминиевой шпинели. Необходимо отметить, что степень чистоты химических реактивов, используемых для синтеза, часто является недостаточно высокой, и это приводит к появлению люминесценции неконтролируемых примесных ионов, в частности ионов Cr^{3+} , являющихся типичной примесью в алюминийсодержащих соединениях [23]. Неактивированные образцы литий-алюминиевой шпинели, принадлежащей к пр. гр. $P4_132$ (образец LV), демонстрируют спектры люминесценции, в которых доминируют характерные узкие линии люминесценции ионов Cr^{3+} при 700 и 714 нм [24] (рис. 9). Люминесценция примесного Cr^{3+} может вносить указанный выше вклад в

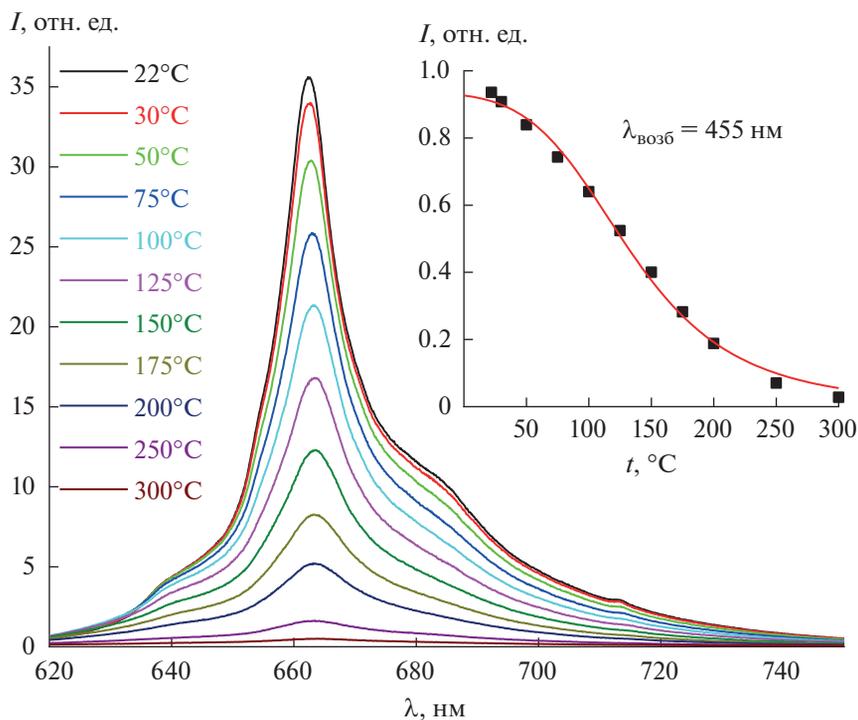


Рис. 7. Температурные зависимости структуры спектра и интенсивности (на вставке) люминесценции ионов Mn^{4+} в керамике литий-алюминиевой шпинели, подвергнутой термической обработке при 1200°C (образец ЛП). Линия на вставке – моделирование экспериментальной температурной зависимости интенсивности люминесценции по формуле (1). Длина волны возбуждающего излучения 455 нм.

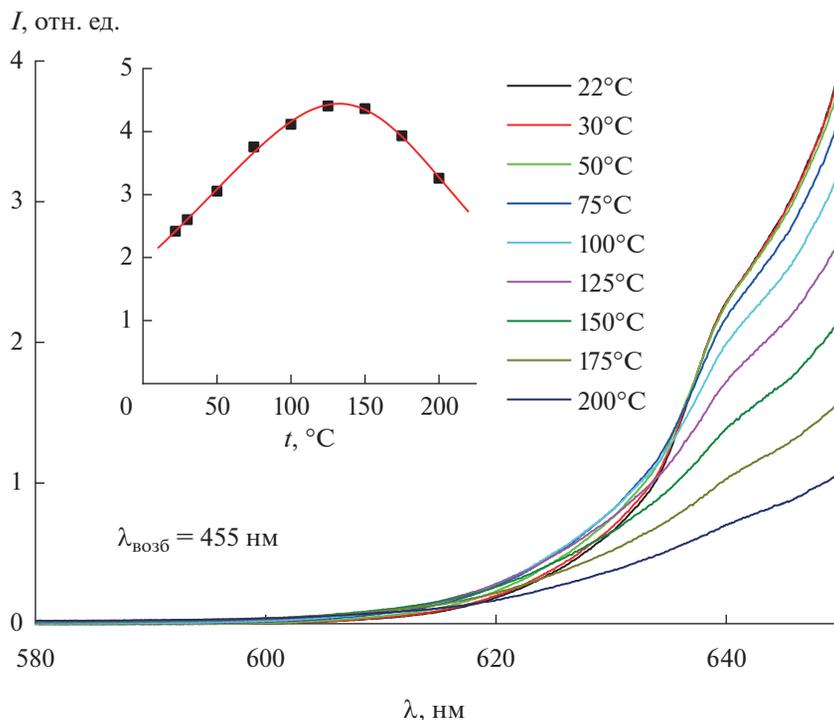


Рис. 8. Температурная зависимость формы и интенсивности (проинтегрированной в диапазоне 580–625 нм) коротковолновой части спектра люминесценции ионов Mn^{4+} в керамике литий-алюминиевой шпинели, подвергнутой термической обработке при 1200°C (образец ЛП). Линия на вставке – моделирование экспериментальной температурной зависимости интенсивности коротковолновой части спектра люминесценции по формуле (2). Длина волны возбуждения 455 нм.

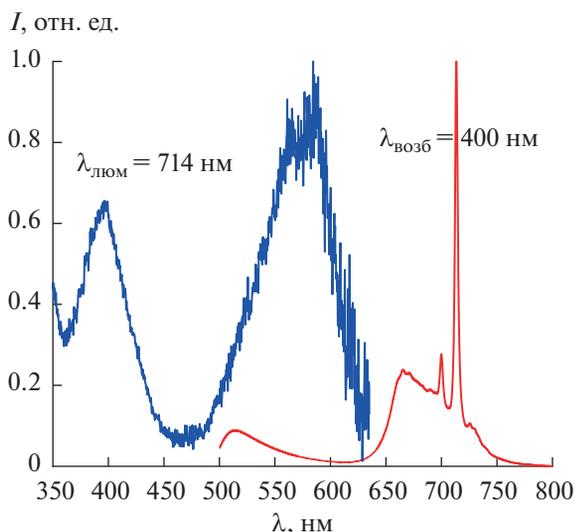


Рис. 9. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ионов Cr^{3+} в неактивированной литий-алюминиевой шпинели (пр. гр. $P4_132$, $a = 7.908$), отожженной при 1300°C (образец LV).

длинноволновую часть спектра люминесценции активированных марганцем керамик LiAl_5O_8 .

В работе [15] спектр люминесценции, зарегистрированный в области $700\text{--}760$ нм для активированного марганцем LiAl_5O_8 , был отнесен к люминесценции ионов Mn^{4+} , причем было указано, что спектр наблюдается практически в той же области, что и для ионов Cr^{3+} в этом соединении. Однако, как было показано выше, образцы керамик LiAl_5O_8 , синтезированных при температуре 1300°C , т.е. имеющих практически “идеальную” стехиометрию, не могут принять на свои октаэдрические позиции $12d$ ионы Mn^{4+} , однако могут быть легко активированы ионами Cr^{3+} , для которых не требуется зарядовая компенсация. Принимая во внимание эти факты, можно предположить, что спектр люминесценции в области $700\text{--}760$ нм, полученный в работе [15] для активированного марганцем LiAl_5O_8 , может быть обусловлен присутствием в образце примесных ионов Cr^{3+} , а не люминесценцией Mn^{4+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезирована серия керамических люминофоров на основе литий-алюминиевых шпинелей, активированных ионами марганца, и исследованы изменения параметра кубической кристаллической решетки и люминесцентных свойств полученных керамик в зависимости от условий синтеза. Установлено, что при соотношении исходных компонентов $(0.998\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.002\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Li}_2\text{CO}_3$, равном 2.5,

последовательный отжиг при температурах 1000 , 1100 , 1200 и 1300°C в течение 4 ч приводит к получению соединений, идентифицируемых как кубические LiAl_5O_8 , кристаллизующиеся в пр. гр. $P4_132$ с параметрами элементарной ячейки, изменяющимися от 7.925 до 7.912 Å. Дополнительный отжиг при температуре 1300°C в течение 4 ч приводит к получению образцов с параметром решетки $a = 7.908$ Å, точно соответствующим параметру, полученному при структурном исследовании монокристалла LiAl_5O_8 . Последующий отжиг образцов в течение ~ 20 ч не приводит к изменению этого параметра.

Установлено, что люминесцентные свойства синтезированных люминофоров могут сильно варьироваться при изменении условий синтеза. Легированные марганцем керамики литий-алюминиевых шпинелей (пр. гр. $P4_132$, параметр $a > 7.908$ Å), последовательно отожженные при температурах 1000 , 1100 и 1200°C в течение 4 ч на воздухе, демонстрируют интенсивную красную люминесценцию Mn^{4+} с довольно узкой полосой излучения с пиком при 662 нм (БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Mn^{4+}). С другой стороны, отжиг при температуре 1300°C приводит к подавлению полосы излучения при 662 нм. Эффект усиливается с увеличением продолжительности отжига, т.е. полоса люминесценции при 662 нм почти полностью исчезает после отжига при 1300°C в течение 8 ч.

Необходимым условием компенсации заряда и стабилизации ионов Mn^{4+} в октаэдрической позиции при замещении Al^{3+} является наличие ионов Li^+ в этой позиции. Учитывая это, можно предположить, что при синтезе литий-алюминиевой шпинели при отношении исходных реактивов $(0.998\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.002\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Li}_2\text{CO}_3$, равном 2.5, образуется твердый раствор, в котором часть ионов Al^{3+} в октаэдрической позиции замещена на более крупный ион Li^+ по сравнению со стехиометрическим соединением LiAl_5O_8 . Последующий отжиг твердых растворов литий-алюминиевой шпинели (пр. гр. $P4_132$, параметр $a > 7.908$ Å) приводит к потере ионов Li^+ и образованию стабильного соединения LiAl_5O_8 , в котором отсутствуют ионы Li^+ для компенсации заряда Mn^{4+} .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nair G.B., Swart H.C., Dhoble S.J.* // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 109. P. 100622.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100622>
2. *Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 2652.
<https://doi.org/10.1039/c8tc00251g>
3. *Adachi S.* // J. Lumin. 2018. V. 202. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
4. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 016001.
<https://doi.org/10.1149/2.0022001JSS>
5. *Kim Y.H., Ha J., Im W.B.* // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 11. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.011>
6. *Dhoble S.J., Priya R., Dhoble N.S., Pandey O.P.* // Luminescence. 2021. V. 36. № 3. P. 560.
<https://doi.org/10.1002/bio.3991>
7. *Meng L., Liang L., Wen Y.* // Sci. Adv. Mater. 2017. V. 9. P. 456.
<https://doi.org/10.1166/sam.2017.2320>
8. *Jansen T., Gorobez J., Kirm M. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. V. 7. P. R3086.
<https://doi.org/10.1149/2.0121801jss>
9. *Silva A.J.S., Freitas S.M., Nascimento P.A. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 18994.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.140>
10. *Teixeira V.C., Silva A.J.S., Manali I.F. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.029>
11. *Famery R., Queyroux F., Gilles J.-C. et al.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. P. 257.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90107-5)
12. *Kriens M., Adiwidjaja G., Guse W. et al.* // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte. 1996. V. 8. P. 344.
13. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
14. *Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al.* // APL Materials. 2013. V. 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323>
15. *McNicol B.D., Pott G.T.* // J. Lumin. 1973. V. 6. P. 320.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(73\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(73)90027-6)
16. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 21351.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
17. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1135.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
18. *Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1491.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100028>
19. *Aoyama M., Amano Y., Inoue K. et al.* // J. Lumin. 2013. V. 136. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.012>
20. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. *Tanabe Y., Sugano S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
22. *Ji H., Hou X., Molokee M. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 5711.
<https://doi.org/10.1039/D0DT00931H>
23. *Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Khaidukov N.M.* // J. Lumin. 2020. V. 217. P. 116824.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116824>
24. *Pott G.T., McNicol B.D.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 132.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90145-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90145-X)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.116:54.055

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНОГО САЛИЦИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА Co–Cu В АТМОСФЕРЕ АРГОНА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2022 г. Д. П. Домонов^а, *, С. И. Печенюк^а, Ю. П. Семушина^а^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
“Кольский научный центр”, Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: d.domonov@ksc.ru

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 15.10.2021 г.

Принята к публикации 25.10.2021 г.

При термическом разложении двойного комплексного соединения (ДКС) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере (аргон) при высоких ($>700^\circ\text{C}$) температурах происходит образование металл-углеродных композиций Co–Cu–C. Процесс проходит путем последовательного отщепления координированного аммиака из катионной части ДКС и разложения координированного салицилата с выделением фенола и его производных.

Ключевые слова: двойное комплексное соединение, термолиз, инертная атмосфера, остаток от прокаливания

DOI: 10.31857/S0044457X22040043

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают металл-углеродные композиции как материалы, поглощающие микроволновое излучение, для нужд военной и гражданской техники [1, 2], а также как компоненты бетонов, связующих, клеев и т.д. [3]. Широко исследуются материалы, включающие углеродные нанотрубки и нановолокна, графен, активированный и аморфный углерод. Для достижения необходимого импеданса и хорошей отражательной способности материала в него внедряют мягкие магнитные материалы, например, 3d-металлы и их сплавы [4–10]. Металлы в виде солей наносят на поверхность или в объем различных волокон и полимеров, после чего подвергают карбонизации [4–10]. Согласно другим методикам, из карбидов металлов удаляют карбидообразующие металлы путем травления кислотой [11–13] или хлорирования [14–17]. Мы исследовали совершенно отличный от вышеуказанных способ сочетания металлов и углерода – термическое разложение двойных комплексных соединений (ДКС) с углеродсодержащими лигандами в инертной атмосфере: $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [18], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [19], $[\text{Co}(\text{A})_6]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = NH_3 , en/2) [20].

Ранее нами было изучено термическое разложение ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$ в атмосфере воздуха и водорода [21]. В этих условиях уг-

лерод лигандов подвергался либо окислению, либо гидрированию. Термолиз ДКС в инертной среде протекает исключительно за счет внутрисферных взаимодействий без участия дополнительных реагентов, каковыми являются кислород и водород. В большинстве случаев в продуктах термолиза ДКС в инертной среде обнаруживается остаточный углерод [22, 23].

Цель настоящей работы – получение композиций Co–Cu–C путем прокаливания $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$ в инертной атмосфере и изучение их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ осуществляли согласно методике [24]. Препарат анализировали на содержание металлов и углерода:

	Co	Cu	C
Получено, мас. %:	10.1;	11.3;	28.4.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_6\text{ClCoCu}$ ($M = 586.9$)			
вычислено, мас. %:	10.1;	10.8;	28.6.

Анализ на содержание углерода проводили на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000 (Alpha Resources, LLC, Stevensville, MI, USA). Для определения содержания металлов навески комплекса или продуктов его термолиза растворяли в

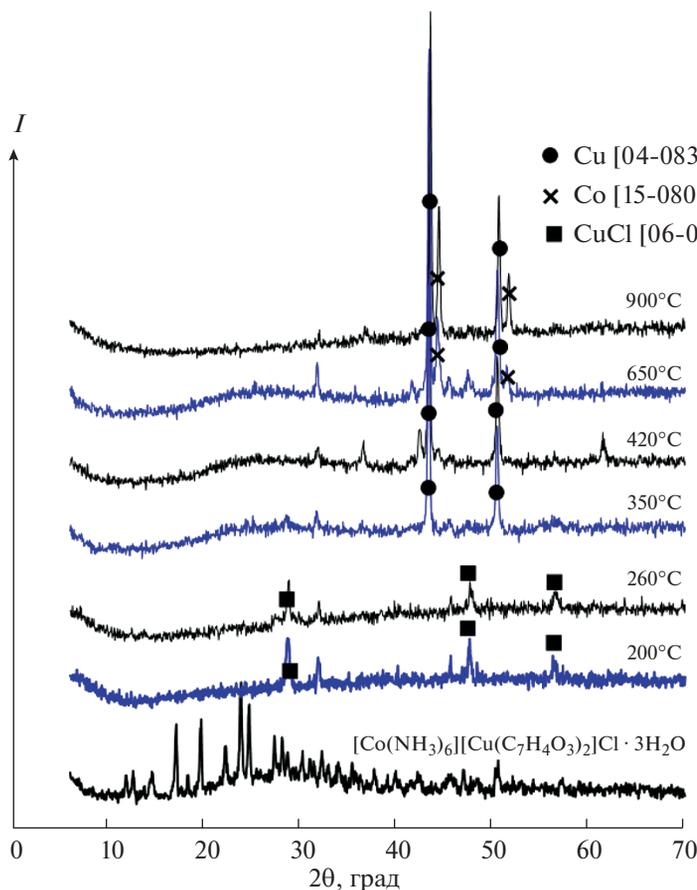


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов термоллиза $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона.

смеси концентрированных кислот HNO_3 и HCl . Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400 (Perkin Elmer, Inc. Waltham, MA, USA).

Дифрактограммы получали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu Corp., Columbia, MD, USA) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и сравнивали их с данными базы JCPDS-ICDD 2002 [25]. Порошковые дифрактограммы исходного соединения и продуктов его термоллиза представлены на рис. 1.

Удельные поверхности продуктов термоллиза измеряли на установках Tristar 3020 и FlowSorb 2300 (Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA, USA).

Термический анализ исходного ДКС проводили в атмосфере аргона на приборе Netzsch STA 409 PC/PG (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). Навеску образца (7–10 мг) помещали в корундовый тигель и нагревали со скоростью 10 град/мин в диапазоне температур 30–1000°C, скорость продувки аргона составляла 50 мл/мин.

Кривые термического анализа представлены на рис. 2.

Сканирующие электронные изображения получены с использованием прибора SEM Leo 420 (LEO, Assing, Italy) (рис. 3).

Проведено физико-химическое исследование продуктов термоллиза, полученных при определенных температурах (изотермические эксперименты). Методика подробно описана в работах [18–20], за исключением того, что выделяющуюся газовую фазу подвергали качественному анализу на газовом хромато-масс-спектрометре GCMC-QP2010 (Shimadzu Corp., Columbia, MD, USA). Результаты анализа продуктов термоллиза приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическому анализу подвергали образцы препарата, высушенного при комнатной температуре до постоянной массы. Отсутствие воды в нем хорошо видно на кривой ТГ (рис. 2). До 200°C соединение полностью теряет координированный аммиак (потеря массы 20%, расчетная – 19.1%).

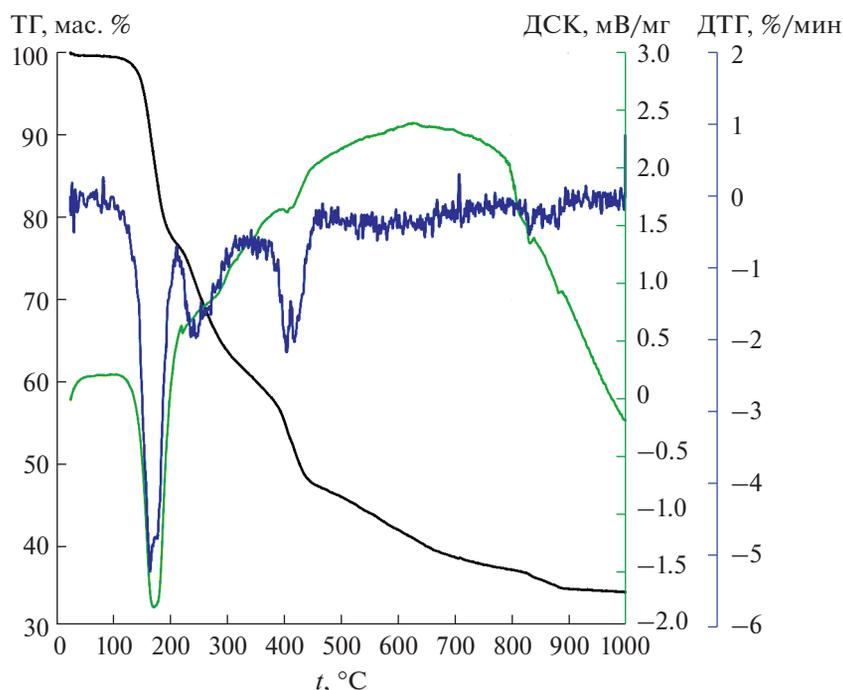


Рис. 2. Кривые термического анализа ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона.

Уже при 200°C соединение теряет свою индивидуальность: на дифрактограммах (рис. 1) продуктов термолитиза, полученных при 200 и 260°C , видна кристаллическая фаза CuCl на фоне аморфного материала. При 350°C CuCl уже отсутствует. Следовательно, пик ДТГ между 200 и 320°C соответствует удалению хлора. От 390 до 460°C наблюдается еще один пик ДТГ, отвечающий потере массы $\sim 15\%$, что соответствует удалению из внутренней сферы примерно одной молекулы фенола за счет расщепления салицилат-иона. Выше 460°C идет непрерывная потеря массы, сопровождаемая широким экзотермическим эффектом. Уже при 420°C в продукте термолитиза обнаруживается металлическая медь, а при 650°C – и металлический кобальт (рис. 1).

Компоненты выделяющихся при термолитизе газов, растворенные в абсорбционном растворе NaOH , экстрагировали хлористым метиленом, а экстракт подвергали хроматографическому анализу. Установлено, что экстракт содержит фенол, дибензофуран, примеси диметилфталата, 2- и 3-феноксифенолов и дибензофуранол. Хроматографическому анализу подвергали также газовые фазы непосредственно для различных диапазонов температур: 260 – 420 , 420 – 650 и 650 – 900°C , а также продукт термолитиза, полученный при 900°C в течение 1 ч. Все образцы в качестве основных компонентов содержат фенол и 3-метилбутанол-1-ацетат. Дибензофуран появляется при температуре $>420^\circ\text{C}$ и преобладает в диапазоне 420 – 900°C . Следовательно, координированные салицилат-ионы расщепляются с высвобождением

Таблица 1. Результаты изотермических экспериментов в аргоне для ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$t, ^\circ\text{C}$	Остаток, мас. %	Содержание элементов, мас. %			Выделенный NH_3 , моль/моль ДКС	$S_{\text{уд}}$ продукта термолитиза, $\text{м}^2/\text{г}$	Соотношение элементов в продукте термолитиза $\text{Co} : \text{Cu} : \text{C}$
		Co	Cu	C			
Исх.	100	10.1	11.3	28.4	–	–	1 : 1 : 14
200	74.6	13.7	14.4	36.1	4.2	–	1 : 1 : 13.2
260	63.5	16.1	17.4	32.8	4.8	–	1 : 1 : 10
420	43.4	23.8	25.2	23.1	4.7	2.0	1 : 1 : 4.8
650	37.1	27.5	30.1	29.0	4.8	38.6	1 : 1 : 5.2
900	31.3	32.5	35.2	33.0	4.9	186	1 : 1 : 5

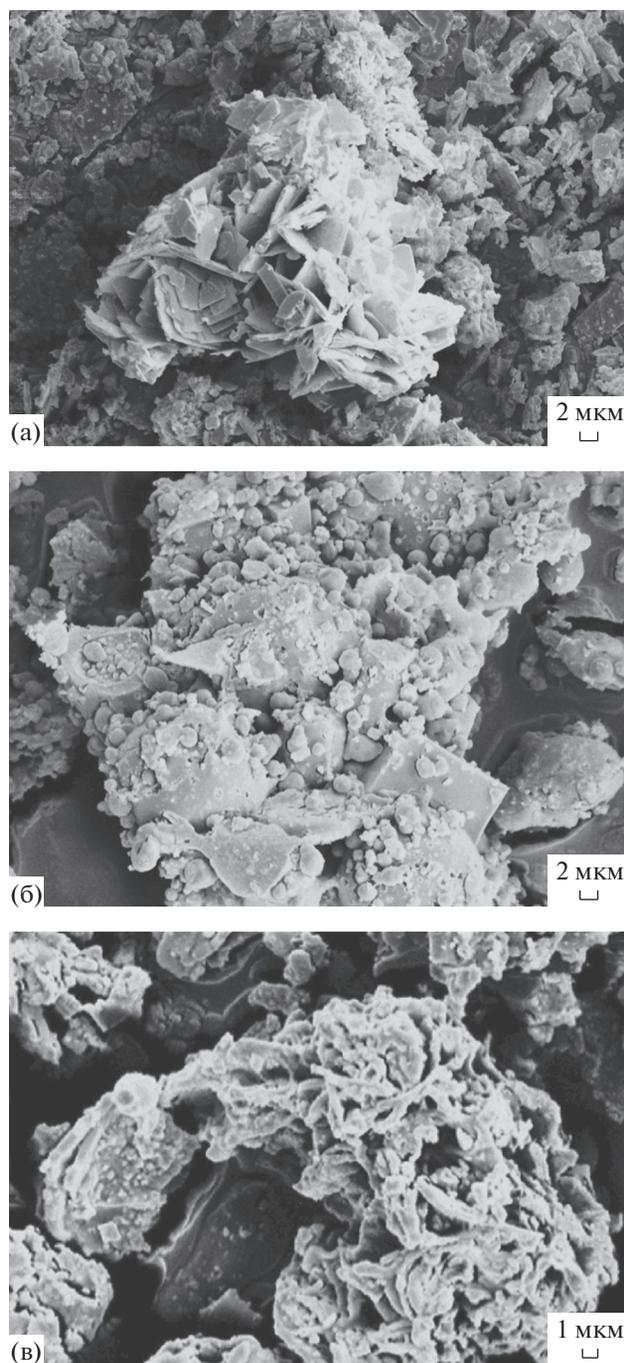


Рис. 3. SEM-изображения: а – исходное ДКС; б – продукт термоллиза ДКС в аргоне при 900°C; в – углерод, выделенный из продукта термоллиза ДКС в аргоне при 900°C.

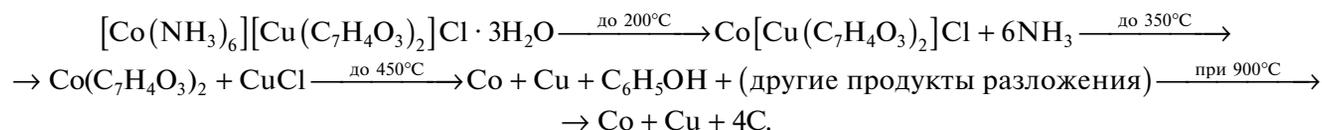
фенола и некоторых других продуктов разложения, которые, по-видимому, реагируют друг с другом.

Остаток от прокаливания при 900–1000°C на кривой ТГ составляет 34.5%, расчетный остаток Co + Cu – 20.9%, что свидетельствует о наличии углерода в остатке. Результаты экспериментов при фиксированных температурах показывают, что эта примесь представляет собой углерод, как и

в случае других ДКС [18–20, 22, 23], а конечный продукт имеет следующий состав: Co + Cu + (4–5) C. Если сравнить состав этого продукта с составом металл-углеродных композиций Co–Fe–C и Ni–Fe–C, полученных из ДКС $[\text{Co}(\text{A})_6]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (A = NH₃, en/2) и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ с более низким исходным содержанием углерода, можно сделать вывод, что увеличение содержания углерода в лигандах не приводит к увеличению его содержа-

ния в конечном продукте прокаливания в инертной среде.

Происходящую реакцию схематично можно записать в виде уравнения:



Из остатков термолиза при 650 и 900°C действием смеси соляной и азотной кислот выделен углерод. Выход 0.46 г С/г продукта (650°C) и 0.33 г/г; $S_{\text{уд}} = 48$ и 466 м²/г С соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона протекает через ряд внутрисферных превращений координированных в составе аниона ДКС лигандов – салицилат-ионов с образованием фенола, феноксифенолов и других циклических соединений. В остатке от прокаливания остаются металлические кобальт, медь и свободный углерод. Увеличение содержания углерода в лигандах не приводит к увеличению его содержания в конечном продукте после прокаливания в инертной среде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C.B. et al.* // Science. 2016. V. 353. P. 1137. <https://doi.org/10.1126/science.aag2421>
2. *Hualiang Lv, Zhihong Yang, Paul Luyuan Wang et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. 1706343. <https://doi.org/10.1002/adma.201706343>
3. *Тринева В.В., Вахрушина М.А., Кодолов В.И.* // Вестник Удмуртского ун-та. Физика, химия. 2012. Вып. 1. С. 39.
4. *Jun Xiang, Xionghui Zhang, Qin Ye et al.* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 60. P. 589. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.032>
5. *Song Z., Liu X., Sun X. et al.* // Carbon. 2019. V. 151. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.025>
6. *Liu Sh., Du Xia, Xu J., Guo S.* // Solid State Commun. 2020. V. 312. Art. 113876. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.113876>
7. *Haibo Yang, Bo Wen, Lei Wang.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. Art. 145336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145336>
8. *Lyu L., Wang F., Zhang X. et al.* // Carbon. 2021. V. 172. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.021>
9. *Hailong Xu, Xiaowei Yin, Minghang Li et al.* // Carbon. 2018. V. 132. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.040>
10. *Yizao Wan, Jian Xiao, Chunzhi Li et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 399. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.006>
11. *Кютт З.Н., Данишевский А.М., Сморгонская Э.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 811. <https://doi.org/10.1134/1.1592850>
12. *Кютт З.Н., Сморгонская Э.А., Данишевский А.М. и др.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 5. С. 891. <https://doi.org/10.1134/1.1130879>
13. *Кютт З.Н., Сморгонская Э.А., Данишевский А.М. и др.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 8. С. 1484. <https://doi.org/10.1134/1.1130998>
14. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Багдасарова К.А. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 51. № 2. С. 342. <https://doi.org/10.1134/S1063774508020223>
15. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Земцов Л.М. и др.* // Российские нанотехнологии. 2012. № 1–2. С. 60. <https://doi.org/10.1134/S1995078012010041>
16. *Тринева В.В., Кодолов В.И., Махнева Т.М.* // Нанотехника. 2013. № 4. С. 3.
17. *Кодолов В.И., Ковязин Ю.В., Захаров А.И. и др.* // Матер. практ. конф. “Нанотехнологии – производству-2010”. Фрязино, 2010. С. 53.
18. *Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P. et al.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 687. Art. 178578. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178578>
19. *Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Belyaevskii A.T. et al.* // MDPI Nanomaterials. 2020. V. 10(2). Art. 389. <https://doi.org/10.3390/nano10020389>
20. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Semushina Yu.P. et al.* // Thermochim. Acta. 2021. V. 703. Art. 179009. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179009>
21. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Михайлова Н.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1104. <https://doi.org/10.1134/S0036023607070091>
22. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Шимкин А.А. и др.* // Рос. хим. журн. 2015. Т. 59. № 4. С. 85. <https://doi.org/10.1134/S1070363217090481>
23. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Гостева А.Н.* // Рос. хим. журн. 2018. Т. 62. № 3. С. 116. <https://doi.org/10.1134/S107036322109>
24. *Gmelins' Handbuch der anorganische Chemie: Kupfer (Chemie, Weinheim, 1961), Teil B, Lief. 2, S. 736.*
25. *JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.*