Том 67, Номер 6, 2022

Тема номера Химическое конструирование, синтез и свойства неорганических веществ и материалов

Редактор номера В.В. Гусаров

Юбилей

К 70-летию Виктора Владимировича Гусарова	663
Синтез и свойства неорганических соединений	
Фазы Ауривиллиуса Ві _{<i>m</i> + 1} Fe _{<i>m</i> - 3} Ti ₃ O _{3<i>m</i> + 3} : синтез, строение, свойства (обзор) <i>Н. А. Ломанова</i>	665
Высокотемпературные свойства слоистых оксидов (La,Tb,Sr) ₂ CuO _{4±δ} со структурой Т*-фазы <i>С. Я. Истомин, А. В. Морозов, Н. В. Лысков, С. М. Казаков, Е. В. Антипов</i>	678
Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия твердых растворов Ba _{0.9} Ln _{0.1} Fe _{1-y} Co _y O _{3-δ} (Ln = Nd, Sm, Eu) <i>И.Б. Голованев, А.А. Трушников, Н. F. Волкова</i>	
Т. В. Аксенова, В. А. Черепанов	686
Натрий-ионный транспорт и фазовый переход в ванадате Na ₃ ErV ₂ O ₈ с глазеритоподобной структурой	
О. Н. Леонидова, И. А. Леонидов, М. В. Патракеев, Р. Ф. Самигуллина	693
Подвижность ионов натрия в тройном молибдате Na ₂₅ Cs ₈ Sc ₅ (MoO ₄) ₂₄ Я. В. Бакланова, А. Л. Бузлуков, Д. С. Федоров, Т. А. Денисова, А. П. Тютюнник, А. А. Савина, Е. Г. Хайкина, И. Ю. Арапова	698
Гидротермальный синтез порошков ү-WO ₃ и <i>h</i> -WO ₃ в присутствии лимонной кислоты и их фотопротекторные свойства <i>А. Д. Филиппова, А. А. Румянцев, А. Е. Баранчиков, И. В. Колесник,</i> <i>О. С. Иванова, Н. Н. Ефимов, А. В. Хорошилов, В. К. Иванов</i>	706
Особенности синтеза оксида меди(II) в реакциях горения с глицином и лимонной кислотой В. Д. Журавлев, Л. В. Ермакова, Ш. М. Халиуллин, В. Г. Бамбуров, Т. А. Патрушева, Н. М. Поротникова	717
Факторы, определяющие термохимическое генерирование зарядов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров материалов на основе манганита дантана и диоксида церия	
А. А. Остроушко, Т. Ю. Максимчук, А. Е. Пермякова, О. В. Русских	727
Роль процесса смешения растворов реагентов в формировании морфологических особенностей нанокристаллических частиц гидроксида и оксида магния	
Т. П. Масленникова, М. Е. Котова, М. С. Ломакин, В. Л. Уголков	739
Формирование в условиях гидротермально-микроволнового синтеза и оптические свойства фазы пирохлора в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3 - (H_2O)	
М. С. Ломакин, О. В. Проскурина, А. А. Левин, А. А. Сергеев, А. А. Леонов, В. Н. Неведомский, С. С. Вознесенский	750
Формирование ZrTiO ₄ в гидротермальных условиях	
А. К. Бачина, О. В. Альмяшева, В. И. Попков	761
Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в растворе Na_2SO_3	
Е. К. Храпова, Д. А. Козлов, А. А. Красилин	770

Е. К. Храпова, Д. А. Козлов, А. А. Красилин

Формирование соединения BiAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ со структурой вейлендита в гидротермальных условиях	
Д. П. Еловиков, М. В. Томкович, А. А. Левин, О. В. Проскурина	782
Синтез твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ из нитратного расплава	
П. П. Федоров, А. А. Александров, А. Г. Брагина, М. Н. Маякова, В. В. Воронов, М. В. Цыганкова, А. Н. Дьяченко, В. К. Иванов	794
Физико-химический анализ неорганических систем	
Влияние давления кислорода на гетерогенные равновесия в сложных оксидных системах R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu)	
В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова	802
Фазовые трансформации в системе $Nd_2SrAl_2O_7 - Nd_2SrFe_2O_7$	
Е. А. Тугова	809
Теоретическая неорганическая химия	
Природа химической связи и структура рентгеновского фотоэлектронного спектра PaO ₂	
Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Е. Путков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров	817
Неорганические материалы и наноматериалы	
Синтез высокоэнтропийного сплава AlTiZrVNb алюминотермией	
Е. М. Жилина, А. С. Русских, С. А. Красиков, Т. В. Осинкина, А. А. Ремпель	825
Электрохимические свойства композитов на основе титаната лития и углеродных наноматериалов	
И. А. Стенина, А. Н. Соболев, Т. Л. Кулова, А. В. Десятов, А. Б. Ярославцев	829
Получение массивов 1D-нанокристаллов оксида меди(II) на поверхности никеля при его гальваническом замещении в растворе CuCl ₂ и их электрокаталитические свойства при выделении водорода в процессе электролиза воды в щелочной области	
Е. В. Батищева, В. П. Толстой	836
Формирование в гидротермальных условиях и строение нанокомпозитов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$	
А. И. Шуклина, О. В. Альмяшева	843
Химическое осаждение и свойства пленок β-Ni(OH) ₂ , полученных в аммиачных растворах	
Е. В. Поляков, Р. Р. Цуканов, Л. Ю. Булдакова, Ю. В. Кузнецова, И. В. Волков, В. П. Жуков, М. А. Максимова, А. В. Дмитриев, И. В. Бакланова, О. А. Липина, А. П. Тютюнник	852
Катионное допирование сложного оксида со структурой двойного перовскита La ₂ NiMnO ₆ для использования в солнечной фотовольтаике	
А. Б. Никольская, С. С. Козлов, О. К. Карягина, О. В. Алексеева, О. В. Альмяшева, Д. Д. Аверкиев, П. В. Кожуховская, О. И. Шевалеевский	862
Термическая модификация пористых оксидных пленок, полученных анодированием алюминиево-магниевого сплава	
Н. А. Ширин, И. В. Росляков, М. В. Берекчиян, Т. Б. Шаталова, А. В. Лукашин, К. С. Напольский	868

—— ЮБИЛЕЙ —

К 70-ЛЕТИЮ ВИКТОРА ВЛАДИМИРОВИЧА ГУСАРОВА

DOI: 10.31857/S0044457X22060101



Чл.-корр. РАН Виктор Владимирович Гусаров – крупный ученый в области химии твердого тела, физической химии, технологии неорганических материалов.

В.В. Гусаров родился 1.06.1952 г. В 1975 г. окончил инженерный физико-химический факультет Ленинградского технологического института им. Ленсовета по специальности технология редких и рассеянных элементов и был распределен на кафедру высшей математики. В этом институте В.В. Гусаров прошел путь от младшего научного сотрудника до доцента кафедры химической технологии высокотемпературных материалов. В 1997 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности "Физическая химия".

В 1997 г. Виктор Владимирович по приглашению заведующего лабораторией фазовых равновесий оксидных систем Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН) д. х. н. Р.Г. Гребенщикова перешел в возглавляемую им лабораторию, а в 1999 г. стал заведующим этой лабораторией. В связи с расширением тематики лаборатория стала именоваться лабораторией физикохимии наноразмерных систем, сохраняя тематику, связанную с изучением фазовых равновесий. В 2003 г. В.В. Гусаров был избран в чл.-корр. РАН. С этого года по 2009 г. он стал совмещать обязанности заведующего лабораторией и заместителя директора института по научной работе. За время его заведования лабораторией был организован контакт с ведущими вузами Санкт-Петербурга, к работе в лаборатории было привлечено большое число студентов и аспирантов, пополнивших в дальнейшем ее научный коллектив.

Работу в ИХС РАН В.В. Гусаров совмещал с преподаванием на кафедре физической химии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ". В 2000 г. он получил звание профессора на кафедре физической химии и в 2008 г. возглавил ее. За время работы на кафедре им была возобновлена работа аспирантуры по специальности "Физическая химия", а в 2009 г. начата подготовка магистрантов по оригинальной магистерской программе "Биосовместимые материалы", что привлекло на кафедру молодых талантливых ученых и преподавателей.

С 2009 по 2016 гг. В.В. Гусаров возглавлял кафедру физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПбГТИ(ТУ)). В 2009 г. по его инициативе открыта подготовка бакалавров и магистров по направлению "Химическая технология" и разработаны оригинальные программы бакалавриата: "Химическая технология наноструктур и функциональных материалов" и магистратуры: "Физико-химическое конструирование и химическая технология наноструктур и функциональных материалов", а в 2010 г. открыто новое для СПбГТИ(ТУ) образовательное направление "Химия" (программы бакалавриата: "Физическая химия" и "Химия твердого тела и химия материалов", магистратуры: "Физическая химия и химия твердого тела"). Эти мероприятия, сделав кафедру выпускающей, усилили научную работу и позволили кардинально обновить научное оборудование. Тем самым был организован приток на кафедру талантливых студентов и аспирантов. Для привлечения молодежи в науку по инициативе Виктора Владимировича на кафедре физической химии организованы ежегодные международные конкурсы научных работ школьников - "Химия: наука и искусство"

(имени проф. В.Я. Курбатова), и студентов – "Физическая химия – основа новых технологий и материалов" (имени чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина).

В 2009 г. В.В. Гусаров был приглашен академиком Г.Ф. Терешенко в возглавляемию им лабораторию новых неорганических материалов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) на должность главного научного сотрудника, а в 2010 г. стал заведующим этой лаборатории. За время руководства лабораторией научный состав ее значительно пополнился молодыми кадрами, в том числе выпускниками руководимых В.В. Гусаровым магистерских программ. Необходимость пополнения научных коллективов лабораторий ФТИ им. А.Ф. Иоффе специалистами высшей квалификации в области физикохимии материалов инициировала организацию в институте под руководством В.В. Гусарова аспирантуры по специальности "Физическая химия".

В 2016 г. В.В. Гусаров организовал и возглавил в СПбГТИ(ТУ) базовую кафедру "Физико-химическое конструирование функциональных материалов" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. На кафедре ведется подготовка специалистов, ориентированных на работу в лабораториях ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

В 2019 г. по инициативе В.В. Гусарова в ИХС РАН была создана лаборатория физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов, в состав которой вошли сотрудники возглавляемой им ранее лаборатории физикохимии наноразмерных систем.

В.В. Гусаровым и его учениками выполнена серия пионерских исследований по изучению влияния вещества в неавтономном состоянии на физико-химические процессы в материалах. Установлена роль неавтономного состояния вещества в массопереносе в областях с нанометровым масштабом пространственных ограничений. Предложен механизм образования критических зародышей кристаллических фаз в подвижных средах путем агрегации метастабильных малых кластеров. Создана и экспериментально обоснована физико-химическая модель скручивания кристаллических бислойных наносвитков. Обнаружена возможность радиально-неоднородного распределения компонентов в таких наносвитках. Экспериментально обнаружен и теоретически описан эффект стабилизации аморфного состояния вещества при наличии в нем гетерогеннаноразмерных включений. Показано ных влияние самоорганизующихся наномасштабных пространственных ограничений в реакционных системах на синтез нанокристаллов с минимально возможными размерами. Определены критерии устойчивости слоистых перовскитоподобных соединений, позволившие предсказать предельные по величине перовскитоподобного пакета члены гомологического ряда таких соединений. Под научным руководством В.В. Гусарова разработаны физико-химические основы анализа химических процессов, протекающих в условиях тяжелых аварий в ядерных реакторах. Проведен комплекс исследований, позволивший разработать принципы физико-химического конструирования нового класса функциональных материалов для систем безопасности атомных реакторов жертвенных материалов, созданы варианты таких материалов. Эти материалы были впервые в мире внедрены в производство при строительстве нового поколения атомных электростанций с повышенным уровнем безопасности. Результаты научной работы В.В. Гусарова отражены в нескольких монографиях, десятках патентов, более чем в 300 статьях.

В 2010 г. по инициативе В.В. Гусарова организован новый научный журнал "Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics" (входит в базы цитирования WoS, Scopus), в котором с момента основания журнала он, как заместитель главного редактора, курирует раздел "Химия и наука о материалах". В.В. Гусаров является членом редколлегий "Журнала общей химии", "Журнала прикладной химии", "Журнала технической физики", ряда других журналов химического и материаловедческого профиля, входящих в базы цитирования WoS, Scopus, РИНЦ.

В.В. Гусаров активно занимается научно-организационной и экспертной деятельностью, являясь членом ученых советов ФТИ им. А.Ф. Иоффе и ИХС РАН, членом трех диссертационных советов, членом экспертного совета ВАК по неорганической химии, входя в другие экспертные организации.

В.В. Гусаров руководит научной группой: "Химическое конструирование материалов", кооперирующейся вокруг постоянно действующего научного семинара. Ученики Виктора Владимировича объединены не только близостью методологических подходов к решению научных проблем, но и координацией своей научной, научно-организационной и научно-образовательной деятельности. Такая связь особенно плодотворна с учетом того, что многие его ученики наряду с научной работой преподают в вузах, занимаются научно-организационной деятельностью, заведуют лабораториями и кафедрами, занимают посты начальника отдела и заместителя директора по научной работе в ведущих научно-исследовательских институтах.

От имени редакционной коллегии и редакции журнала, коллег, учеников и друзей поздравляем Виктора Владимировича с юбилеем, желаем ему творческого долголетия, талантливых учеников, здоровья!

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02:54.05

ФАЗЫ АУРИВИЛЛИУСА $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА (ОБЗОР)

© 2022 г. Н. А. Ломанова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербуре, 194021 Россия *e-mail: natus@mail.ioffe.ru Поступила в редакцию 29.10.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принята к публикации 12.11.2021 г.

Рассмотрены особенности синтеза, строения и свойств слоистых перовскитоподобных соединений, относящихся к семейству фаз Ауривиллиуса системы Bi₄Ti₃O₁₂—BiFeO₃. В ряду обсуждаемых вопросов основное внимание уделяется анализу связи распределения катионов в структуре с механизмом образования, устойчивостью и функциональными характеристиками материалов на их основе.

Ключевые слова: перовскиты, наночастицы, механизм образования, намагниченность, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22060150

ВВЕДЕНИЕ

Поиску и дизайну новых материалов со структурой фаз Ауривиллиуса ежегодно посвящается большое число работ [1–16], так как вещества, обладающие одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, оптическими, пьезоэлектрическими и каталитическими свойствами, являются одними из самых востребованных объектов в современной технике. С практической точки зрения такие материалы перспективны для устройств обработки и хранения информации, различных сенсорных, микроволновых систем и фотоники [1]. Поиск новых возможностей для управления их функциональными свойствами является актуальной задачей современного материаловедения.

В системе $Bi_4Ti_3O_{12}$ — $BiFeO_3$ реализуются соединения со слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса [17—19], общая формула которых обычно представляется в виде $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$. Материалы на их основе привлекают большое внимание исследователей в связи с сегнетоэлектрическим и ферромагнитным поведением выше комнатной температуры [5, 10, 20]. Их нецентросимметричная структура [11] и неоднородное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по структурно-неэквивалентным позициям перовскитоподобного блока [5, 9, 16, 21–23], сопровождающиеся сложным характером локального взаимодействия катионов [6], играют важную роль в формировании функционального отклика материалов на их основе.

В настоящем обзоре рассмотрены корреляции между составом, строением, методом получения

и функциональными характеристиками материалов на основе фаз Ауривиллиуса. Приведенная зависимость механизма формирования нанокристаллов $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ от их состава может быть использована в технологии направленного синтеза слоистых перовскитоподобных мультиферроиков.

Строение соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ Впервые структуру соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ и некоторые их свойства исследовал шведский химик Б. Ауривиллиус¹ в 1949–1953 гг. [17–

¹ Шведский химик Б. Ауривиллиус (Bengt Aurivillius) родился 4 декабря 1918 г. в семье ученых в городе Линчёпинг (Linköping). В 1949 г. Б. Ауривиллиус сделал несколько открытий в области химии оксидных соединений, основным из которых являлось получение слоистых фаз с перовскитоподобной структурой, названных его именем. В 1951 г. он получил степень PhD в Стокгольмском университете за диссертацию по теме "Рентгенографическое исследование флюорида висмута и смешанных оксидов трехвалентного висмута". Затем он работал в должности адъюнкт-профессора физической химии в том же университете, а в 1965-1983 гг. являлся профессором неорганической химии в Университете Лунда. В 60-х гг. Б. Ауривиллиус активно развивал кристаллографические исследования в Швеции совместно со своей супругой Karin Aurivillius (1920-1982 гг.), которая была химиком-кристаллографом Лундского университета. Б. Ауривиллиус умер 2 мая 1994 г. в ассамблее St. Peters Klosters района Мальмёхус (Malmöhus) в Швеции. Следует отметить, что родители Б. Ауривиллиуса были учеными-зоологами, а дед, профессор Christopher Aurivillius, энтомологом, хорошо известным своими научными трудами об исследованиях бабочек (Aurivillius arata), ос и жуков. Род Aurivillius имеет длинные исторические корни и включает профессоров и ученых-богословов (Magnus Aurivillius), востоковедов и литераторов (Carl Aurivillius).



Рис. 1. Элементарная ячейка $Bi_4Ti_3O_{12}$ (*m* = 3) (a) [25], пример переменно-слойной структуры $Bi_{11}Fe_3Ti_6O_{33}$ (*m* = 4.5) из работы [1] (б).

19]. При комнатной температуре фазы Ауривиллиуса имеют ромбическую сингонию [17]. Их элементарная ячейка представляет собой комбинацию флюоритоподобных слоев $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}_{\infty}$ с перовскитоподобными блоками $\{(Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+1})^{2-}\}_{\infty}$ (рис. 1а).

Средняя толщина перовскитоподобного блока *h_p* может быть рассчитана как

$$h_p = pm, \tag{1}$$

где *p* — толщина перовскитоподобного монослоя, *m* — число перовскитоподобных слоев.

Интересной структурной особенностью соединений $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ является тот факт, что величина *m* может быть целой или дробной. Дробные значения *m* соответствуют структурам, в которых чередуются перовскитоподобные блоки с различным числом слоев m_i [1, 24–26]. Например, в элементарной ячейке $\operatorname{Bi}_{11}\operatorname{Fe}_3\operatorname{Ti}_6\operatorname{O}_{33}$ чередуются перовскитоподобные блоки с числом слоев $m_1 = 4$ и $m_2 = 5$, следовательно, число слоев в его элементарной ячейке составляет $m = (m_1 + m_2)/2 =$ = 4.5. Чередование перовскитоподобных блоков разной толщины может быть регулярным и хаотичным (рис. 16). В работе [27] показано, что направленным изменением порядка чередования слоев в перовскитоподобном блоке можно изменять функциональный отклик фаз Ауривиллиуса.

В структуре фаз Ауривиллиуса флюоритоподобный и перовскитоподобный слои имеют среднюю толщину $f \sim 0.408$ нм и $p \sim 0.411$ нм соответственно [25]. По данным работы [28], трансляционная ширина флюоритоподобного слоя (параметр *a*) составляет ~0.38 нм. Параметры элементарной ячейки некоторых известных соединений $\text{Вi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{3}\text{O}_{3m+3}$ приведены в табл. 1.

Поскольку соединения ${\rm Bi}_4{\rm Ti}_3{\rm O}_{12}$ (m = 3) и ${\rm Bi}{\rm FeO}_3$ ($m = \infty$) являются крайними компонентами гомологического ряда ${\rm Bi}_{m+1}{\rm Fe}_{m-3}{\rm Ti}_3{\rm O}_{3m+3}$, структуру фаз Ауривиллиуса в работах [1, 21, 25, 29–31] предлагается рассматривать как переходную между ними (рис. 2). В работах [21, 23, 25, 29–34] описан ряд общих тенденций, характеризующих приближение структурных и физико-химических характеристик многослойных фаз Ауривиллиуса к соответствующим характеристикам ортоферрита висмута. В частности, в работе [25] приведена зависимость площади грани элементарной ячей-ки ($S = a \cdot b$) от величины m (рис. 3). Из рисунка видно, что величина S приближается к соответствующим параметрам элементарной ячейки

Формула	т	а	b	С	Ζ	Пр. гр.	Сингония	Источник
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	3	3.86	3.86	33.29	1	I4/mmm	Тетр.	[41]
		5.45	5.4	32.8	4	B2cb	Ромб.	[43]
Bi ₉ Ti ₆ FeO ₂₇	3.5	5.39	5.47	37.1	2	Cmm2	Ромб.	[1]
Bi ₅ FeTi ₃ O ₁₅	4	5.47	5.44	41.19	_	A21am	Ромб.	[4]
		5.44	5.43	41.25	4	_	Ромб.	[24]
		5.43	5.47	41.15	_	Fmm2	Тетр.	[26]
		5.45	5.45	41.31	-	_	Ромб.	[57]
Bi ₁₁ Fe ₃ Ti ₆ O ₃₃	4.5	5.47	5.46	46.4	-	_	Ромб.	[24]
		5.40	5.47	45.4	-	-		[26]
Bi ₆ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	5	5.46	5.45	49.57	-	F2mm	Ромб.	[24]
		5.44	5.43	49.27	_	_		[25]
		5.49	5.50	50.18	-	_		[57]
Bi ₁₃ Fe ₅ Ti ₆ O ₃₉	5.5	5.45	5.46	53.4	_	_	Ромб.	[25]
		4.9	5.5	50.2	-	Cmm2		[56]
Bi ₇ Fe ₃ Ti ₃ O ₂₁	6	5.47	5.49	57.6	-	Fmm2	Ромб.	[24]
		5.39	5.5	57.6		_		[26]
		5.49	5.48	57.6		Fmm2		[56]
Bi ₈ Fe ₄ Ti ₃ O ₂₄	7	5.47	5.48	65.43	—	-	Ромб.	[25]
Bi ₉ Fe ₅ Ti ₃ O ₂₇	8	5.50	5.61	76.4		-		[57]
Bi ₁₀ Fe ₆ Ti ₃ O ₃₀	9	5.87	5.79	83.9	-	B2cb	Ромб.	[9]
		5.90	5.80	82.0	_	Cmm2		[16]

Таблица 1. Структурные параметры соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$

ВіFeO₃ при значениях $m \sim 12-13$. Однако существование соединений Ві_{*m*+1}Fe_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} с m > 9экспериментально не подтверждено ни в работе [25], ни в работах [3, 29–32]. Авторы работы [2] сообщают о получении тонких пленок фазы Ауривиллиуса с номинальным значением m = 10, но реальный состав их материала соответствует $m \sim 9.4$. Различие между теоретически возможным и реальным предельным значением m свидетельствует о необходимости уточнения структурных и физико-химических факторов, влияющих на устойчивость этих соединений.

В ряде исследований предполагается, что увеличение *m* может приводить к нарушению упорядоченности чередования слоев в перовскитоподобном блоке, что приводит к уменьшению устойчивости фаз Ауривиллиуса [1]. В то же время в работе [9] на основании данных сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HADAAF/STEM) показано, что соединение Bi₁₀Fe₆Ti₃O₃₀ (*m* = 9) обладает строго периодической структурой. Анализ характера распределения ионов Fe³⁺ и Ti⁴⁺ в структуре Bi₁₀Fe₆Ti₃O₃₀, приведенный в работе [9] на основании данных спектроскопии электронных потерь энергии (EELS), показал, что ионы титана предпочтительнее заселяют позиции во внешних слоях перовскитоподобного блока, в то время как ионы железа располагаются во внешних слоях. В работах [8, 12, 21, 22, 31] анализ этого распределения выполнен на основании данных мессбауэровской спектроскопии и установлено, что в малослойных соединениях $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ (*m* < 5) ионы железа локализуются преимушественно во внутренних позициях перовскитоподобного блока, а ионы титана – в его внешних позициях. Согласно [21, 22, 31], степень упорядоченности распределения ионов железа уменьшается с увеличением m, и при $m \ge 7$ распределение становится близким к однородному (рис. 4а). В работе [30] это объясняется выравниванием степени ионности связи Fe-O в структурно-неэквивалентных позициях перовскитоподобного блока при повышении числа слоев в нем до m = 8 - 9. И хотя данные работ [9] и [21, 31] несколько отличаются, они получены разными методами и в целом дополняют друг друга.

Авторы [12] связывают функциональные характеристики поликристаллического материала на основе соединения $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ (m = 4) с характером распределения катионов в его структуре, в частности, возникновение магнитоэлектрического эффекта объясняют различными вариантами кластеризации ионов Fe^{3+} в перовскитоподоб-



Рис. 2. Прототип структуры соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ (а) в зависимости от количества слоев (примеры каждого случая: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (m = 3), $\text{Bi}_5\text{Fe}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (m = 4), $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (m = 5), $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ (m = 6) и BiFeO_3 ($m \to \infty$)) из работы [1].

ном блоке. Как показано в [21, 30, 31], резкие изменения симметрии окружения ионов Fe³⁺ в структуре фаз Ауривиллиуса (рис. 4б) коррелируют с изменением их структурных параметров при $m \sim 5$. В частности, приведенная в работе [31] зависимость толщины перовскитоподобного монослоя h_p от m (рис. 4в) отклоняется в этой области составов от линейной и показывает, что величина h_p многослойных соединений приближается к параметрам элементарной ячейки BiFeO₃. Следует отметить, что во многих работах, например в [6, 12, 20], тип распределения катионов в структуре фаз Ауривиллиуса рассматривается как однородный и его возможное влияние на их функциональные свойства не учитывается.

В работах [12, 16, 21, 22, 30–32, 35, 36] проанализирована связь характера распределения ионов Fe³⁺ и Ti⁴⁺ в структуре фаз Ауривиллиуса с их устойчивостью. В частности, установлено, что при $m \sim 5$ тип этого распределения изменяется, а в области чисто случайного распределения (m = 8-9) устойчивость фаз Ауривиллиуса резко понижается (рис. 5).

Синтез соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$

Фазовые равновесия в системе Bi_2O_3 — Fe_2O_3 — TiO_2 в области существования фаз Ауривиллиуса впервые рассмотрены в работе [32], где приведена диаграмма состояния разреза $Bi_4Ti_3O_{12}$ — $BiFeO_3$ (рис. 6). В настоящее время известно, что гомологический ряд $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ имеет конечный набор компонентов, но точное их количество является предметом дискуссий. Несомненной является перспективность поиска в этой системе новых фаз Ауривиллиуса, особенно это касается поиска и дизайна переменно-слойных структур [23, 27, 33].

Диаграмма состояния, представленная на рис. 5, демонстрирует ряд особенностей частного разреза $Bi_4Ti_3O_{12}$ —BiFeO₃, важной из которых является слабое различие значений температур солидуса и ликвидуса фаз Ауривиллиуса с $m \ge 5$, характерное для состояния системы, близкого к безразличному равновесию [37]. Эта необычная особенность коррелирует с описанными выше структурными изменениями соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ (рис. 4в). Резкое понижение



Рис. 3. Зависимость площади (*S*) грани, перпендикулярной оси *c*, от числа перовскитоподобных слоев *m* из работы [25].

температуры перитектического разложения соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при m > 5 авторы [32] связывают с термической неустойчивостью перовскитоподобного BiFeO₃ в рассматриваемой температурной области [38–40], содержание которого в составах с m > 5 составляет >70 мол. %.

Имеющиеся на сегодняшний день данные по синтезу фаз Ауривиллиуса свидетельствуют о том, что однофазные материалы на основе соединений с $m \leq 5$ успешно могут быть получены большинством методов [41-55], а в материалах на основе многослойных фаз (m = 8 - 9) могут присутследовые количества ствовать примесных компонентов [8, 25, 26, 36]. Однофазный продукт на их основе сложно получить как высокотемпературным методом твердофазного синтеза [1, 5, 13, 16, 22, 26], так и методами "мягкой химии" [36, 56], что объясняется возможностью формирования в зоне реакции многокомпонентной смеси из фаз различных структурных типов, реализующихся в системе Bi2O3-Fe2O3-TiO2. Как правило, ими являются соединения Bi₂Fe₄O₉ (муллитоподобная структура) и Bi₂₅FeO₃₉ (силленитоподобная структура).

Примерно с 60-х годов XX в. большое количество публикаций посвящается технологии материалов на основе соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ и их свойствам, например: $Bi_4Ti_3O_{12}$ (m = 3) [10, 13, 25, 32, 41–52], $Bi_9Ti_6FeO_{27}$ (m = 3.5) [1, 53, 57], $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ (m = 4) [1–8, 11, 12, 20–22, 30–32, 54, 55], $Bi_{11}Fe_3Ti_6O_{33}$ (m = 4.5) [1, 24–27], $Bi_6Ti_3Fe_2O_{18}$ (m = 5) [1, 3, 5, 8, 25, 26, 30–32, 34, 36], $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$ (m = 5.5) [1, 25, 30–32, 58, 59],



Рис. 4. Распределение Fe^{3+} по позициям B(1) и B(2) в структуре соединений $\text{Вi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в зависимости от *m*. Пунктирная линия – расчетные данные для случая неупорядоченного распределения (а) [21]. Зависимость квадрупольного расщепления соединений $\text{Вi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от *m* (б) [21]. Зависимость толщины слоя h_p в перовскитоподобном блоке от *m* (в) [31].

Ві₇Fe₃Ti₃O₂₁ (m = 6) [14, 25, 26, 29–32, 35, 36, 38, 58–64], Ві₈Fe₄Ti₃O₂₄ (m = 7) [1, 5, 21–25, 30–32, 65], Ві₉Ti₃Fe₅O₂₇ (m = 8) [1, 5, 21–23, 25, 29, 35, 36, 57], Ві₁₀Fe₆Ti₃O₃₀ (m = 9) [1, 9, 16, 25, 30–32, 36]. Одной из первых работ, где описан синтез фаз Ауривиллиуса, была, по-видимому, работа [57], в которой сообщается о получении соединений Ві₅Ti₃FeO₁₅ (m = 4), Ві₆Ti₃Fe₂O₁₈ (m = 5) и Ві₉Ti₃Fe₅O₂₇ (m = 8). Возможность существования перовскитоподобных слоистых оксидов со сложным чередованием слоев в структуре предсказывалась в ранних работах [42, 57]. Затем в



Рис. 5. Диаграмма фазовых состояний в разрезе $Bi_4Ti_3O_{12}$ – $BiFeO_3$ в области концентраций 0–0.86 мол. д. $BiFeO_3$ из работы [32].



Рис. 6. Схема процесса формирования наночастиц $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$, приведенная в работе [36].

более поздней работе [26] гомологический ряд Ві_{*m*+1}Fe_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} был расширен соединениями Ві₁₁Fe₃Ti₆O₃₃ (*m* = 4.5) и Ві₇Fe₃Ti₃O₂₁ (*m* = 6), и дальнейшие исследования [30–32] подтвердили возможность получения новых фаз Ауривиллиуса в системе Ві₄Ti₃O₁₂—ВіFeO₃.

Авторы работ [22, 25, 26, 32, 51, 60] описывают особенности твердофазной реакции образования

поликристаллических материалов на основе соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$. Сообщается, что данная реакция протекает через серию фазовых трансформаций с постепенным увеличением координационного числа атома висмута. В частности, как показано в работе [51], формирование трехслойной слоистой структуры $Bi_4Ti_3O_{12}$ происходит по следующей схеме:

$$\alpha$$
-Bi₂O₃

 \rightarrow

Структура моноклинная (пр. гр. *P*21*c*), нерегулярная, с двумя неэквивалентными позициями атомов Ві с искаженной октаэдрической координацией: каждый атом Ві имеет ближайший соседний атом Ві на расстоянии 3.63 Å и пять координированных атомов кислорода (КЧ = 5) на расстояния 2.2–2.6 Å [66].

Структура кубическая (пр. гр. *I*23), каркас состоит из октаэдров BiO_5E с базисным составом ($Bi_{24}O_{39}$)^{8–}. Каждый ион Ві координирован семью атомами кислорода ($K\Psi = 7$) на разных расстояниях, образуя нерегулярный многогранник. Атомы Ті окружены четырьмя атомами кислорода, находящимися на одинаковом расстоянии и образующими идеальный тетраэдр [67]. Bi₄Ti₃O₁₂

 \rightarrow

Структура ромбическая [41, 43]. В перовскитоподобных слоях атом Ві координирован двенадцатью атомами кислорода (KЧ = 12).

Как установлено в работах [26, 49, 52, 58], для активации твердофазного взаимодействия при формировании $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ необходимо увеличение массопереноса в реакционной системе вследствие плавления поверхностной двумерной неавтономной фазы (*T_{m surf}* ~ 600°С [68]). Показано, что для данного процесса характерно наличие не только реконструктивных, но и транспортных процессов. В работах [16, 26, 60] установлено, что синтез макрокристаллических материалов на основе многослойных фаз Ауривиллиуса (m > 5) на начальном этапе фазообразования сопровождается формированием соединений с меньшим значением *m*. т.е. отличающихся по стехиометрии и/или по упорядоченности в чередовании перовскитоподобных слоев от конечной фазы. Данная особенность воспроизводится и при получении наночастиц $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ независимо от выбранной технологии их синтеза [36, 56].

Обобщение основных методик синтеза нанокристаллических материалов на основе некоторых соединений гомологического ряда Bi_{m + 1}Fe_{m - 3}Ti₃O_{3m + 3} представлено в обзоре [1]. Распространенными методами являются такие, как термическое разложение композиции, полученной соосаждением из растворов солей [36, 55, 69, 70], золь-гель [71, 72] и гидротермальный [54, 73, 74] методы. В работе [55] описан процесс формирования Bi₅Ti₃FeO₁₅ зольгель методом и показано, что образование целевого продукта начинается около 600°С, а в работах [36, 52, 59] сообщается, что образование нанокристаллов $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ в процессе термообработки смеси соосажденных гидроксидов начинается около 450°С. Данные температуры коррелируют с температурой плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы на основе оксида висмута $T_{m \text{ surf}}$ [36, 66].

Как показано в работе [36], синтез нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 5$ является одностадийным. Синтез многослойных нанокристаллов фаз Ауривиллиуса является более слож-

ной технологической задачей, что связано как с затрудненностью процесса перекристаллизации многослойных соединений из-за уменьшения скорости диффузии, так и с необходимостью перераспределения катионов в структуре до установления внутрикристаллического равновесия. При этом на начальном этапе синтеза этих материалов, независимо от их состава, формируется структура с $m \sim 5$ и аморфный BiFeO₃, а завершение формирования целевого продукта происходит после высокотемпературной обработки при температурах 850-890°С. Авторы работы [36] объясняют данное различие результатами мессбауэровской спектроскопии, показавшими перераспределение ионов Fe³⁺ в структуре $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ с $m \le 5$ и m > 5 на разных стадиях синтеза. При этом отмечается, что в зависимости от выбранной технологии распределение катионов в структуре фаз Ауривиллиуса может отличаться. Схематически данный процесс представлен на рис. 6.

Следует отметить, что целесообразность проведения мессбауэровского исследования состояния ионов железа на разных стадиях синтеза материалов на основе сложных перовскитоподобных оксидов для определения механизма их образования отмечается многими исследователями, в частности, в работах [12, 16, 22, 75–84].

В работе [56] показано, что при получении нанокристаллов фазы Ауривиллиуса $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ (m = 6) в гидротермальных условиях фазообразование идет через серию промежуточных соединений с m < 6 и побочных продуктов, имеющих при этом существенные различия в морфологии частиц. В работе [60] также отмечалась поэтапность формирования этого соединения при синтезе методом твердофазных химических реакций. Поскольку фазообразование при синтезе нано- и макрочастиц многослойных фаз Ауривиллиуса [36, 59, 60] происходит аналогичным образом, это указывает на более выраженное влияние на него

ЛОМАНОВА

Соединение	т	Примесные фазы	Метод синтеза	$T_0^*, ^{\circ}\mathrm{C}$	$ \begin{array}{c} $	<i>d</i> ***, HM	Форма частиц	Ссылка
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	3	-	Соосаждение	450	450; 10/800; 1	50/124	Сфера	[52]
		Bi ₂ O ₃	Соосаждение	600	750; 2	20	Сфера	[85]
		_	Гидротерм.	100	180; 48	>100	Сфера	[74]
		$Bi_2Ti_2O_7$	Соосаждение	470	650; 1	~100	Сфера	[86]
Bi ₅ FeTi ₃ O ₁₅	4	_	Соосаждение	450	890; 1	>100	Сфера	[36]
		—	Гидротерм.	180	900	>100	Сфера	[54]
		Bi ₂ O ₂ CO ₃	Золь-гель	500	180; 72	>100	"Цветок"	[55]
					160; 15	>100		
					160; 15	20-40	Сфера	
						>100	Стержень, пластинка	
Bi ₆ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	5	_	Соосаждение	450	890; 1	>100	Сфера	[36]
Bi ₁₃ Fe ₅ Ti ₆ O ₃₉	5.5	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	450	850; 1	>100	Сфера	[59]
Bi ₇ Fe ₃ Ti ₃ O ₂₁	6	ф. Ауривиллиуса с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	86	Сфера	[36]
		$\begin{array}{c} Bi_4Ti_3O_{12}\\ Bi_5FeTi_3O_{15}\\ Bi_{25}FeO_{39} \end{array}$	Гидротерм.	200	200; 48	>100	Шельф	[56]
Bi ₈ Fe ₄ Ti ₃ O ₂₄	7	ф. Ауривиллиуса с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	80	Сфера	[36]
Bi ₉ Fe ₅ Ti ₃ O ₂₇	8	ф Ауривиллиуса с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	75	Сфера	[36]
Bi ₁₀ Fe ₆ Ti ₃ O ₃₀	9	ф. Ауривиллиуса с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	53	Сфера	[36]

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики нанокристаллов $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$

* T_0 – температура начала кристаллизации, ** T_{synth} – температура синтеза, *** d – размер кристаллитов целевого продукта.

состава этих соединений, а не выбранной технологии и размерных эффектов.

Технологические параметры синтеза нанокристаллов $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$, указанные в работах [15, 36, 52, 54–56, 74, 85, 86], обобщены в табл. 2, из которой видно, что гидротермальный синтез наиболее успешно позволяет синтезировать однофазные материалы на основе соединений с m < 5 и практически не сопровождается появлением промежуточных продуктов, однако такие нанопорошки сильно агломерированы и размер частиц составляет >100 нм [74, 86]. Материалы, полученные методом соосаждения или золь-гель, имеют меньшие размеры нанокристаллов и в случае синтеза многослойных соединений ($m \ge 5$)

могут содержать примесные фазы в следовых количествах. При этом размер частиц конечного продукта меньше даже в том случае, когда финальная стадия термообработки проводилась при высокой температуре [36].

Свойства фаз Ауривиллиуса

Сегнетоэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса были впервые обнаружены в 1959 г. ленинградскими учеными Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН Г.А. Смоленским, В.А. Исуповым и А.И. Аграновской [87, 88]. В последнее десятилетие установлено, что соединения Bi_{*m*+1}Fe_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} являются мультиферроиками [1, 2, 9, 16, 22].

Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (m = 3) впервые измерены в 1963 г. [87, 89]. По данным [10], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, как и BiFeO_3 , является одним из самых перспективных безсвинцовых материалов для магнитной памяти (FeRAM), так как обладает высоким значением поляризации ($P_s \sim 50 \text{ мкKn/cm}^2$). В настоящее время титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ активно используется в различных оптических, каталитических и акустических системах [1].

Исследованию физических свойств нано- и макрочастиц фаз Ауривиллиуса ежегодно посвящается большое число работ, например, обзор [1] и ссылки в нем. Здесь нет возможности рассматривать их подробно, остановимся только на некоторых зависимостях свойств от состава материалов и, соответственно, содержания BiFeO₃ в перовскитоподобном блоке.

Как установлено в работах [1, 3-5, 13, 16, 20, 25, 41, 42], соединения $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ претерпевают фазовый переход II рода (точка Кюри, *T*_C) в высокотемпературной области (950–1070 K) с изменением симметрии от тетрагональной до ромбической или моноклинной. Зависимость величины $T_{\rm C}$ от числа слоев *m* в структуре ${\rm Bi}_{m+1}{\rm Fe}_{m-3}{\rm Ti}_{3}{\rm O}_{3m+3}$, построенная по данным [15, 16, 25, 41, 42], показана на рис. 7а. Видно, что T_C резко увеличивается при переходе от титаната висмута (Bi₄Ti₃O₁₂) к железосолержашим фазам Ауривиллиуса. затем уменьшается при m > 5, и далее зависимость $T_{\rm C}(m)$ фактически не меняется. В работе [42] показано, что стабилизирующую роль для слоистой структуры фаз Ауривиллиуса играют флюоритоподобные слои, и она уменьшается с ростом *m*.

В низкотемпературной области соединения Ві_{*m*+1}Fe_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} претерпевают переход в магнитоупорядоченное состояние ($T_N = 22-360$ K) и величина T_N повышается с увеличением *m* [3, 5, 6, 8, 16, 23, 89] (рис. 76). Как правило, эту температуру ассоциируют с точкой Нееля и объясняют ее увеличение повышением содержания BiFeO₃ в структуре, который имеет T_N выше комнатной температуры (643 K [33, 89]).

В работах [15, 16, 65, 90–97] рассмотрены диэлектрические свойства соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. В частности, показано, что при m < 5 энергия активации проводимости в объеме зерна E_g поликристаллических материалов имеет выраженную зависимость от состава (рис. 8), а при увеличении m > 5 ее величина практически не меняется и близка к энергии активации проводимости тонких пленок BiFeO₃ (0.84 эВ [91]). Поскольку данный результат согласуется с изменением характера распределения катионов в структуре [21, 31] и



Рис. 7. Зависимость точки Кюри $T_{\rm C}$ соединений Ві_{*m*+1}Fе_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} от числа перовскитоподобных слоев *m*, построенная по данным работ [15, 16, 25, 41, 42] (а). Зависимость температуры магнитного перехода T_N от *m*, построенная по данным работ [5, 8, 16, 23, 89] (б).

понижением устойчивости фаз Ауривиллиуса [30, 32], в работе [93] высказано предположение о скачкообразном ослаблении связи между флюоритоподобным слоем и перовскитоподобным блоком в фазах Ауривиллиуса при значениях $m \ge 5$.

Исследования магнитных свойств соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ представлены в работах [5, 6, 8, 9, 12, 16, 22-24, 65, 97, 98]. Несмотря на значительное количество экспериментального материала, характер магнитного поведения фаз Ауривиллиуса на сегодняшний день является предметом дискуссий, поскольку в настоящее время нет единой трактовки наблюдаемого магнитного отклика. Теоретических моделей намагниченности этих материалов сравнительно немного. В работе [6] на примере соединения $Bi_5FeTi_3O_{15}$ (m = 4) описаны особенности локального магнитного взаимодействия ионов Fe³⁺ (рис. 9). Элементарная ячейка Bi₅Ti₃FeO₁₅, приведенная на рис. 9, представлена совокупностью магнитных/немагнитных ионов Fe³⁺/Ti⁴⁺, и в ней, как показывают авторы работы [6], могут реализовываться следую-



Рис. 8. Зависимость энергии активации проводимости *E* соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ от числа перовскитоподобных слоев *m*, построенная по данным работ [15, 16, 65, 94–96].

щие типы антиферромагнитной связи: $J_{\rm NN}$ – между ближайшими ионами Fe³⁺, $J_{\rm NNN}$ – между парой следующих ионов Fe³⁺, связи $J_{\rm INTER}$ – взаимодействие ионов Fe³⁺ через слой [Bi₂O₂]²⁻. Развитие теоретических представлений о локальном взаимодействии магнитных катионов в структуре фаз Ауривиллиуса на примере полного гомологического ряда Bi_{m + 1}Fe_{m - 3}Ti₃O_{3m + 3} и их сравнение с имеющимися экспериментальными данными представляется перспективным направлением.

В работе [12] показано, что кластеризация ионов Fe^{3+} , находящихся в сильном антиферромагнитном взаимодействии, в перовскитоподобном блоке $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ локально имитирует поведение $BiFeO_3$ и тем самым вызывает положительный магнитоэлектрический ответ в материале. На основании сопоставления данных о характере распределения катионов в структуре и магнитных характеристик $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ в работах [16, 23] показано, что нарушение строго парамагнитного поведения может объясняться появлением антиферромагнитных флуктуаций, локализованных внутри перовскитоподобных блоков.

Экспериментальные результаты работ [5, 8, 16, 22, 23] свидетельствуют об изменении магнитного поведения фаз при m > 5, т.е. в области составов, где изменяются характер распределения ионов железа в структуре, структурные параметры и устойчивость соединений $\text{Bi}_{m + 1}\text{Fe}_{m - 3}\text{Ti}_{3}\text{O}_{3m + 3}$. В работе [23] установлено, что при m > 5 реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие с возможным образованием слабого ферромагнетика. Как показано в [25], появление слабого ферромагнетизма в этих материалах может



Рис. 9. Схема магнитного взаимодействия катионов железа в структуре соединения $Bi_5FeTi_3O_{15}$ с числом перовскитоподобных слоев m = 4 из работы [6].

приводить к образованию стеклообразных магнитных состояний типа спиновое стекло из-за сосуществующих FM- и AFM-взаимодействий. В работе [98] сообщается, что в материалах на основе малослойных фаз Ауривиллиуса магнитокристаллическая анизотропия менее выражена.

Как показано выше, структура фаз Ауривиллиуса состоит из чередующихся висмут-кислородных и перовскитоподобных слоев, и обменное взаимодействие происходит между ионами Fe³⁺, разделенными слоем {[Bi₂O₂]}²⁻, вдоль цепочки -Fe–O–Bi–O–O–Fe. Природу магнитных явлений в работах [5, 9, 16] объясняют следующим образом. Поскольку пара магнитных ионов Fe³⁺ разделена двумя анионами и угол в цепочке составляет 180°, происходящее "сверхобменное" взаимодействие намного слабее, чем в случае взаимодействия Fe–O–Fe [65]. По мере увеличения эффекта обменных взаимодействий при низких температурах магнитный момент этих материалов увеличивается. Помимо этого, ионы в цепочке Fe–O–Fe, теоретически характеризующей антиферромагнитное взаимодействие, не могут располагаться под углом 180° из-за наклона октаэдра, который приводит к наклонному расположению спинов, вызывая тем самым слабый ферромагнетизм через антисимметричное взаимодействие Дзялошинского–Мория [9].

По данным [16, 21, 22], соединения Bi_{*m*+1} Fe_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} с 4 < *m* < 7 при комнатной температуре парамагнитны, а для m = 8-9 возможно как парамагнитное, так и антиферромагнитное состояние. В работе [24] показано, что в многослойных фазах наблюдаются эффекты обменного смешения, спинового стекла, слабый ферромагнетизм. Технологически обусловленная возможность нахождения примесей, вакансий и дефектов в материалах на основе фаз Ауривиллиуса, особенно многослойных, зачастую влияет на сложность трактовки их функционального отклика, что показывает необходимость дальнейшего развития подходов к синтезу этих материалов и поиска новых физико-химических эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены особенности синтеза, строения и физических свойств слоистых перовскитоподобных соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ со структурой фаз Ауривиллиуса. При анализе литературных данных основное внимание уделено связи функциональных характеристик фаз Ауривиллиуса с особенностями их строения. Показано, что на механизм формирования, устойчивость и свойства оказывает влияние характер распределения катионов в структуре. Проведен анализ физико-химических факторов, позволяющих проводить направленный синтез материалов с управляемыми свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит член-корр. РАН, профессора, докт. хим. наук Виктора Владимировича Гусарова за многолетнюю всестороннюю поддержку в работе, постановку задачи и внимание к проводимым исследованиям слоистых перовскитоподобных материалов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. 1a, 3, 4в, 5, 6 воспроизведены из работ [25, 32, 36] с разрешения Springer Nature. Рис. 16, 2 воспроизведены из работы [1] с разрешения MDPI. Рис. 4a, б воспроизведены из работы [21] с разрешения Elsevier. Рис. 9 воспроизведен из работы [6] с разрешения American Physical Society.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор сообщает об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Sun S., Yin X.* // Crystals. 2021. V. 11. № 23. P. 1. https://doi.org/10.3390/cryst11010023
- Yamaguchi K., Gomi M., Shimizu Y., Yokota T. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 8330. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.069
- Song D., Yang J., Yang B. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 8618. https://doi.org/10.1039/C8TC02270D
- Mitrofanova A.V., Fortal'nova E.A., Safronenko M.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 1654. [Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. T. 65. № 11. С. 1461.] https://doi.org/10.1134/S0036023620110133
- Li J.-B., Huang Y.-P., Jin H.-B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 3920. https://doi.org/10.1111/jace.12614
- Birenbaum A.Y., Scaramucci A., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 10. P. 104419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104419
- Kocoń N., Dzik J., Szalbot D. et al. // Arch. Metall. Mater. 2021. V. 66. № 2. P. 359. https://doi.org/10.24425/amm.2021.135866
- 8. Jartych E., Gaska K., Przewoznik J. et al. // Nukleonika. 2013. V. 58. P. 47.
- 9. *Huang Y., Wang G., Sun Sh. et al.* // Sci. Rep. 2015. № 5. Art. 15261. https://doi.org/10.1038/srep15261
- Kalinkin A.N., Kozhbakhteev E.M., Polyakov A.E., Skorikov V.M. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 10. Р. 1031. [Калинкин А.Н., Кожбахтеев Е.М., Поляков А.Е., Скориков В.М. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1113.] https://doi.org/10.7868/S0002337X13100035
- Zhao H., Kimura H., Cheng Z. et al. // Sci. Rep. 2014.
 V. 4. P. 5255. https://doi.org/10.1038/srep05255
- 12. *Pikula T., Malesa B., Oleszak D. et al.* // Solid State Commun. 2016. V. 246. P. 47. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.08.001
- 13. *Клуагеv A.V., Krasheninnikova O.V., Korokin V.Z. //* Inorg. Mater. 2014. V. 50. Р. 170. [*Князев А.В., Крашенинникова О.В., Корокин В.З. //* Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 188. https://doi.org/10.1134/S0020168514020083
- Keeney L., Smith R.J., Palizdar M. et al. // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 3. P. 1901264. https://doi.org/10.1002/aelm.201901264
- Lisińska-Czekaj A., Czekaj D., Garbarz-Glos B., Bąk W. // Materials. 2020. V. 13. № 22. P. 5286. https://doi.org/10.3390/ma13225286
- 16. *Lomanova N.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 263. Art. 124386.
- https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124386
- 17. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1949. V. 1. № 1. P. 463.
- 18. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1949. V. 1. № 1. P. 499.
- 19. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1950. V. 1. № 2. P. 519.
- Krzhizhanovskaya M., Filatov S., Gusarov V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1603. https://doi.org/10.1002/zaac.200500130
- 21. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V. et al. // J. Alloys Compd. 2012. V. 528. P. 103. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.040

- 22. Jartych E., Pikula T., Mazurek M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 342. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.046
- Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // Mater. Sci. Eng., B: Adv. Funct. Solid-State Mater. 2016. V. 214. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.08.001
- 24. Sun Sh., Liu Ch., Wang G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 9. P. 3033. https://doi.org/10.1111/jace.14312
- Lomanova N.A., Morozov M.I., Ugolkov V.L. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. Р. 189. [Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 225.] https://doi.org/10.1134/S0020168506020142
- 26. *Morozov M.I., Gusarov V.V.* // Inorg. Mater. 2002. V. 38. № 7. Р. 723. [*Морозов М.И., Гусаров В.В.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 867.] https://doi.org/10.1023/A:1016252727831
- 27. Sun Sh., Li Y., Yin X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 4825. https://doi.org/10.1039/d1tc00309g
- 28. Newnham R.E., Wolfe R.W., Dorrain J.F. // Mater. Res. Bull. 1971. V. 6. P. 1029.
- Sun Sh., Wang W., Chen J., Xiao Zh. // J. Alloys Compd. 2021. V. 851. Art 156833. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156833
- 30. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2011. V. 2. № 3. Р. 93. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 3. С. 9. http://www.mathnet.ru/links/5d3ba319a63c3b89c8ba1f133b6c9dd9/nano639.pdf]
- 31. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. // Dokl. Chem. 2012. V. 447. № 2. Р. 293. [Ломанова Н.А., Семенов В.Г., Панчук В.В., Гусаров В.В. // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 447. № 6. С. 641.]
 - https://doi.org/10.1134/S0012500812120087
- 32. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. Р. 616. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 661.] https://doi.org/10.1134/S0036023611040188
- 33. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. Art. 2183. https://doi.org/10.3390/nano10112183
- Keeney L., Downing C., Schmidt M. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. Art. 1737. https://doi.org/10.1038/s41598-017-01902-1
- 35. *Mazurek M., Jartych E. //* Nukleonika. 2017. V. 62. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1515/nuka-2017-0023
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. Р. 755. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Журн.
- неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 658.] https://doi.org/10.1134/S0036023621050090
 27. Königghorgan E. Waldnan B. Campiägan H. // Calphad
- Königsberger E., Waldner P., Gamsjäger H. // Calphad. 1996. V. 20. № 4. P. 419.
- Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. P. 1676. [Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.] https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000018640.30953. 70

- 39. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 1. P. 169. https://doi.org/10.1021/cm802607p
- 40. Kirsch A., Mangir Murshed M., Kirkham M.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 49. P. 28280. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05740
- 41. *Hervoches C.H., Lightfoot P. //* Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3359. https://doi.org/10.1021/cm991090d
- 42. *Isupov V.A.* // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 9. Р. 1106. [Исупов В.А. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 1106.]
- 43. Shirokov V.B., Talanov M.V. // Acta Crystallogr. 2019.
 V. 75. P. 978. https://doi.org/10.1107/S2052520619011843
- 44. Roselin A.A., Karkuzhali R., Anandhan N. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 24801. https://doi.org/10.1021/acsami.0c16253
- Kržmanc M.M., Daneu N., Čontala A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 1. P. 370. https://doi.org/10.1021/acsami.0c1625
- 46. Zhang Y., Chen Z., Lu Z. // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 261. https://doi.org/10.3390/nano8040261
- Čontala A., Maček Kržmanc M., Suvorov D. // Acta Chim. Slov. 2018. V. 65. P. 630. https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4286
- Navarro-Rojero M.G., Romero J.J., Rubio-Marcos F., Fernandez J.F. // Ceram. Int. 2010. V. 36. P. 1319. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.023
- 49. Wong Y.J., Hassan J., Chen S.K., Ismail I. // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 567.
- Stojanovic B.D., Paiva-Santos C.O., Cilense M. et al. // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 1743. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.007
- 51. *Morozov M.I., Mezentseva L.P., Gusarov V.V. //* Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 7. Р. 1110. [*Морозов М.И., Мезенцева Л.П., Гусаров В.В. //* Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1038].
- 52. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Ugolkov V.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 6. Р. 831. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Уголков В.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 6. С. 673.] https://doi.org/10.1134/S1070427217060015
- 53. Deepak N., Carolan P., Keeney L. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 5727. https://doi.org/10.1039/C5TC01064K
- 54. Sun S., Wang W., Xu H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17835. https://doi.org/10.1021/jp807379c
- 55. Xu G., Yang Y., Bai H. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 13. P. 2268. https://doi.org/10.1039/C6CE00067C
- 56. Li X., Ju Zh., Li F. et al. // J. Mater.Chem. A. 2014. V. 2. P. 13366. https://doi.org/10.1039/c4ta01799d
- Ismailzade I.G., Nesterenko V.I., Mirishli F.A., Rustamov P.G. // Kristallografiya. 1967. V. 12. № 3. Р. 468. [Исмаилзаде И.Г., Нестеренко В.И., Мириили Ф.А., Рустамов П.Г. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 468.]
- Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. P. 473. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6366-5

- 59. *Lomanova N.A.* // Refract. Ind. Ceram. 2021. V. 6. Р. 319. [*Ломанова Н.А.* // Новые огнеупоры. 2021. № 6. С. 25–30.]
- Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. Р. 616. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. С. 661.] https://doi.org/10.1134/S0036023611040188
- 61. Szalbot D., Bartkowska J.A., Adamczyk-Habrajska M. et al. // Process. Appl. Ceram. 2021. V. 14. № 3. P. 218. https://doi.org/10.2298/PAC2003218S
- Sun Sh., Ling Y., Peng R. et al. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 18567. https://doi.org/10.1039/C3RA42589D
- 63. Sun Sh., Wang G., Huang Y. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 30440. https://doi.org/10.1039/C4RA04945D
- 64. Szalbot D., Bartkowska J.A., Feliksik K. et al. // Arch. Metall. Mater. 2020. V. 65. № 2. P. 879. https://doi.org/10.24425/amm.2020.132834
- Srinivas A., Dong-Wan K., Kug Sun H., Suryanarayana S.V. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.028
- 66. Walsh A., Watson G.W., Payne D.J. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 23. Art. 235104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235104
- 67. Vavilapalli D.S., Melvin A.A., Bellarmine F. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. Art. 22052. https://doi.org/10.1038/s41598-020-78598-3
- 68. *Gusarov V.V.* // Thermochim Acta. 1995. V. 256. № 2. P. 467.
- https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)01993-Q 69. Lisoni J.G., Millan P., Vila E., de Vidales J.L.M. //
- Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 2084. https://doi.org/10.1021/cm000944n
- 70. Ziyaadini M., Ghashang M. // Optik. 2021. V. 228. Art. 166207. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166207
- Ma C.H., Lin X., Wang L., Yan Y.S. // Adv. Mater. Res. 2014. V. 997. P. 359. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.997.359
- 72. Zhang H., Ke H., Ying P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 1. P. 132. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4530-9
- 73. Gu H., Hu Z., Hu Y., Yuan Y. // Colloids Surf., A. 2008. V. 315. № 1–3. P. 294. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.010
- 74. *Chen D., Jiao X. //* Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 355. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00513-X
- 75. Paneva D., Dimitrov M., Velinov N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012043. https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012043
- 76. Klyndyuk A.I., Chizhova E A., Poznyak A.I. // Chimica Techno Acta. 2017. V. 4. № 4. P. 210. https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.01
- 77. Prajapat D., Sagdeo A., Raghavendra Reddy V. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 19093. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.154
- 78. Saha J., Jana Y.M., Mukherjee G.D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. № 15. P. 122286. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122286
- 79. Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1290. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2900-x

- Martinson K.D., Ivanov V.A., Chebanenko M.I. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 6. P. 694. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-694-700
- Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Eng. Process. – Process Intensif. 2019. V. 143. P. 107598. https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598
- Koval V., Shi Y., Skorvanek I. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 8466. https://doi.org/10.1039/D0TC01443E
- 83. *Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 24526. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.239
- 84. Popkov V.I., Martinson K.D., Kondrashkova I.S. et al. // J. Alloys. Compd. 2021. V. 859. Art. 157812. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157812
- Zhang F., Karaki T., Adachi M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. № 9B. P. 7385. https://doi.org/10.1143/JJAP.45.7385
- Chen Zhi-hui, Qiu Jun-fu, Liu Cheng et al. // Ceram. Int. 2010. V. 36. P. 241. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.022
- 87. Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I. // Fiz. Tverd. Tela (Leningrad). 1959. V. 1. № 1. Р. 169. [Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. // Физика тв. тела. 1959. Т. 1. № 1. С. 169.]
- Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I. // Fiz. Tverd. Tela (Leningrad). 1963. V. 3. № 3. Р. 896. [Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. // Физика тв. тела. 1963. Т. 3. № 3. С. 896.]
- Tambovzev D.A., Skorikov V.M., Zheludev I.S. // Kristallografiya. 1963. V. 8. № 6. Р. 889. [Тамбовцев Д.А., Скориков В.М., Желудев И.С. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 6. С. 889.]
- 90. Srinivas A., Suryanarayana S.V., Kumar G.S., Kumar M.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 3335. https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/16/014
- 91. Wu J., Wang J. // J. Alloys Compd. 2010. V. 507. P. L4. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.134
- 92. Zhang T., Jin X., Yan Q., Zhao S. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 12475. Art. 131329. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131329
- 93. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2012. V. 3. № 6. Р. 112. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 6. С. 112.]
- 94. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 4. Р. 420. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 4. С. 477.] https://doi.org/10.1134/S0020168511040169
- 95. Wu M.S., Tian Z.M., Yuan S.L. et al. // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. № 28–29. P. 2062. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.01.012
- 96. Srinivas K., Sarah P., Suryanarayana S.V. // Bull. Mater. Sci. 2003. V. 26. № 2. P. 247. https://doi.org/10.1007/BF02707799
- Lomanova N. // Mater. Chem. Phys., 2021. V.263. Art-No: #124386. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124386
- 98. Gu W., Li X., Sun Sh. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 2417. https://doi.org/10.1111/jace.15424

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.7:546.03

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ (La,Tb,Sr)₂CuO_{4 ± δ} СО СТРУКТУРОЙ Т*-ФАЗЫ

© 2022 г. С. Я. Истомин^{а,} *, А. В. Морозов^а, Н. В. Лысков^b, С. М. Казаков^a, Е. В. Антипов^a

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^bИнститут проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

> *e-mail: isserge71@gmail.com Поступила в редакцию 12.10.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принята к публикации 15.11.2021 г.

Впервые проведено исследование высокотемпературного термического расширения и электропроводности купратов La_{1.2 – x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4 ± δ} (x = 0, 0.05) со структурой T*-фазы для оценки возможности их использования в качестве катодного материала твердооксидного топливного элемента. Методом дилатометрии установлено, что коэффициент термического расширения (KTP) оксидов на воздухе в интервале температур 303–1123 К составляет 12.2 (x = 0) и 12.7 ppm K⁻¹ (x = 0.05). Исследование высокотемпературной кристаллической структуры La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4 ± δ} выявило наличие анизотропии KTP вдоль кристаллографических осей (KTP(c)/KTP(a) = 1.35). Анализ данных высокотемпературной электропроводности соединений при различном парциальном давлении кислорода показал, что дырочные носители заряда являются доминирующими. Электропроводность при 973 К на воздухе составила 0.3–0.6 См/см. Вероятной причиной относительно невысоких величин проводимости может являться образование катионов Tb⁴⁺ в области высоких температур, которые выполняют роль ловушек для основных носителей заряда. Из результатов проведенного исследования можно сделать вывод, что La_{1.2 – x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4 ± δ} могут найти лишь ограниченное применение в качестве катодного материала TOTЭ, например, в виде тонкопленочных функциональных покрытий.

Ключевые слова: купраты, дилатометрия, высокотемпературная рентгенография, высокотемпературная электропроводность

DOI: 10.31857/S0044457X22060113

введение

Сложные оксиды 3d-металлов с перовскитоподобной структурой привлекают повышенное внимание с целью практического использования в качестве электродных материалов различных высокотемпературных электрохимических устройств, в частности, твердооксидных топливных элементов (**TOTЭ**) [1–5]. Среди оксидов, удовлетворяющих требованиям к катодным материалам среднетемпературных ТОТЭ, работающих в интервале 500– 800° С, наибольший интерес вызывают перовскиты, содержащие 3d-металлы конца ряда (Fe, Co, Ni и Cu). Это связано с их высокой кислородионной проводимостью, которая способствует повышению производительности катода в области средних температур [3].

Слоистые купраты Ln_2CuO_4 с перовскитоподобной структурой относительно недавно стали исследоваться в качестве катодного материала среднетемпературных ТОТЭ [6–16]. Среди изученных соединений большой интерес представляет Pr₂CuO₄, имеющий простой химический состав и сочетающий низкую величину коэффициента термического расширения (**КТР**) (11.8 ppm K^{-1}) с высокой общей электропроводностью (~100 См/см при 1173 К) [6]. Этот оксид, однако, имеет относительно низкую величину кислород-ионной проводимости, что связано с присутствием в его кристаллической структуре (Т'-фаза) сжатого флюоритного блока Pr_2O_2 [6]. В то же время La_2CuO_4 со структурой K₂NiF₄ (Т-фаза), имеющий в своем составе блок со структурой каменной соли, обладает более высокой (на несколько порядков) кислород-ионной проводимостью, но демонстрирует низкую электропроводность (~15 См/см при 1273 К), которая практически не зависит от температуры [17]. Среди купратов (A,A')₂CuO_{4 – δ}, содержащих в составе два различных по размеру А-катиона, существуют фазы (Т*-фаза), в кристаллической структуре которых содержатся од-





Рис. 1. Кристаллическая структура T*-фазы. Обозначения атомов даны для структуры $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$. Красные полиэдры — тетрагональная пирамида CuO₅. Синим цветом обозначены атомы кислорода, зеленым — La, коричневым — Tb/La.

новременно блоки со структурой каменной соли и флюорита (рис. 1). Такие соединения известны, в частности, среди купратов $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ (x = = 0.3, 0.4) [18]. Исследование высокотемпературных свойств этих оксидов показало, что они обладают приемлемой величиной электропроводности на воздухе (~34 См/см при 993 К для состава $Pr_{16}Sr_{04}CuO_{4-\delta}$), а также более высокой кислород-ионной проводимостью, чем Pr₂CuO₄, что связано с присутствием в их структуре блока каменной соли [19]. Следует отметить, что недостатком таких фаз в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ может стать присутствие в их составе катионов Sr^{2+} . Их наличие может способствовать повышенной реакционной способности при контакте с электролитом ТОТЭ на основе кислотного оксида – Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (8YSZ). Среди купратов существуют также оксиды, кристаллизующиеся в структуре Т*-фазы, при этом содержащие в качестве А-катиона исключительно катионы РЗЭ. К таким фазам относятся $La_{2_x}Tb_xCuO_4$ (x = 0.6-0.8) и $La_{2_x}Dy_xCuO_4$ (x = 0.8 - 0.9) [20].

Цель настоящей работы — синтез купратов $La_{1.2-x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$ (x = 0 и 0.05) со структурой T*-фазы и исследование их высокотемпературных физико-химических свойств, а именно термического расширения и электропроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов $La_{1,2-x}Sr_{x}Tb_{0,8}CuO_{4\pm\delta}$ (x = 0 и 0.05) проводили цитратным методом в соответствии с методикой [20]. Для этого в расплав моногидрата лимонной кислоты C₆H₈O₇ · H₂O (50кратный мольный избыток) добавляли водный раствор, полученный растворением стехиометрических количеств La₂O₃ (99.999%), CuO (99.999%) и Ть₄О₇ в горячей концентрированной азотной кислоте, а также $Sr(NO_3)_2$. Оксид лантана перед использованием прокаливали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч с целью разложения образовавшихся при длительном хранении на воздухе карбонатов. Полученную смесь упаривали в фарфоровой чашке на газовой горелке до образования густой карамелеобразной массы. Полученные прекурсоры обжигали при 923 К в течение 12 ч. Затем синтезированные порошки перетирали в агатовой ступке в среде ацетона, прессовали в таблетки и обжигали в трубчатой печи в токе кислорода при 1273 К в течение 48 ч, скорость нагрева составляла 1 град/мин. Далее таблетки повторно перетирали, перепрессовывали и повторяли процедуру обжига еще 3-4 раза.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре в камере Гинье Huber G670 Guinier (Cu K_{a1} излучение, $\lambda = 1.5406$ Å, детектор Image Plate) и на дифрактометре Bruker D8-Advance (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). Фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Для уточнения параметров элементарных ячеек использовали программный пакет STOE "WinXPOW".

Высокотемпературную рентгенографию применяли для изучения температурной зависимости параметров элементарной ячейки $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$ в интервале 298—1073 К. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8-Advance, оснащенном высокотемпературной камерой XRK Anton Paar (Германия). Кристаллические структуры полученных соединений были уточнены с использованием программного пакета TOPAS.

Термомеханические измерения и определение коэффициентов термического расширения проводили при помощи дилатометра NETZSCH DIL 402С. Для калибровки прибора использовали образцовую меру (эталонный материал, представляющий собой стержень из сапфира высотой 4.72 мм). Образцы представляли собой таблетки с плоскопараллельными гранями. Диаметр таблетки ≤6 мм, высота от 4.5 до 5.5 мм. Измерения проводили в статической воздушной атмосфере в температурном интервале 303–1123 К со скоростью нагрева 5 град/мин и под нагрузкой 20 сН. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Proteus Analysis.

Термогравиметрические эксперименты проводили при помощи термоанализатора Netzsch STA 449C в атмосфере искусственного воздуха (20% O₂, 80% Ar) и Ar/H₂ (8%) в температурном интервале от 298 до 1073 K со скоростью нагрева 10 град/мин.

Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием потенциостата P-30S (ООО "Элинс", Россия). Измерения проводили в режиме циклической развертки потенциала в интервале от -100 до +100 мВ со скоростью 20 мВ/с в интервале температур от 373 до 1173 К на воздухе и при варьировании парциального давления кислорода от 0.21 атм до 2 \times 10⁻⁴ атм. Образцы для измерений представляли собой плотноспеченную керамику цилиндрической формы (диаметр 8 мм. высота ~12 мм). Потенциальные контакты формировали на боковой поверхности образца с помощью платиновой пасты. Организацию токовых контактов осуществляли нанесением платиновой пасты на торцевые поверхности цилиндра. После этого образец сушили при 373 К в течение 1 ч и затем отжигали при 1173 К в течение 5 ч для полного удаления органических составляющих пасты. Температуру контролировали с помощью Pt-Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца. Парциальное давление кислорода определяли потенциометрическим датчиком кислорода на основе стабилизированного ZrO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы $La_{1,2} - xSr_xTb_{0,8}CuO_{4\pm\delta}$ (x = 0и 0.05) проиндицированы в тетрагональной сингонии в пр. гр. Р4/пт с параметрами элементарных ячеек a = 3.862(3), c = 12.426(1) Å для La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4±δ} и a = 3.866(2), c = 12.466(3) Å для $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4 \pm \delta}$. Из литературы известно, что в структуре Т*-фазы могут присутствовать как кислородные вакансии, так и сверхстехиометрический кислород, локализованный в тетраэдрических междоузлиях блока со структурой каменной соли [20]. В настоящей работе точное содержание кислорода в полученных купратах не определяли, однако, учитывая, что при их синтезе была воспроизведена методика [15], можно высказать предположение, что их кислородный состав также близок к стехиометрическому: La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4.05(3)} и La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4.01(4)}.



Рис. 2. Температурные зависимости относительного расширения образцов La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4 $\pm \delta$} (*1*) и La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4 $\pm \delta$} (*2*) на воздухе.

Высокотемпературное термическое расширение

На рис. 2 приведены температурные зависимости относительного удлинения образцов $La_{1,2-x}Sr_{x}Tb_{0,8}CuO_{4+\delta}$ (x = 0 и 0.05). Для обоих составов наблюдается практически линейное термическое расширение в исследуемом температурном интервале. Полученные величины линейных КТР близки и составляют 12.2 ppm K⁻¹ для $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4 \pm \delta}$ и 12.7 ppm K^{-1} для $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4+\delta}$. Они сопоставимы с КТР стандартных электролитов ТОТЭ на основе стабилизированного диоксида циркония 8YSZ (10.8 ppm K^{-1} [21]) и допированного оксида церия Се_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (20GDC, 12.8 ppm K⁻¹ [22]). Необходимо отметить, что на дилатометрических кривых отсутствует ярко выраженный эффект химического расширения, который проявляется в виде роста КТР с температурой и связан преимущественно с потерей оксидом части кислорода. Такое поведение демонстрируют, например, купраты $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ (x = 0.3, 0.4) со структурой T*-фазы [21]. Отсутствие яркого эффекта химического расширения в случае купратов $La_{1,2-x}Sr_xTb_{0,8}CuO_{4+\delta}$ (x = 0, 0.05), по всей видимости, связано с тем, что степень окисления катионов Си в них близка к +2, что существенно затрудняет потерю ими кислорода с ростом температуры.

Кристаллическую структуру $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4 \pm \delta}$ при различной температуре уточняли методом Ритвельда по данным высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции, полученным на воздухе в интервале температур 298–1173 К. В качестве исходных атомных координат использовали данные [20]. На рис. 3 приведены температурные зависимости параметров *a* и *c* элементарной ячейки $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4 \pm \delta}$. Расчетные величины

681



Рис. 3. Температурная зависимость параметров *a* (а) и *c* (б) элементарной ячейки $La_{1,2}Tb_{0,8}CuO_{4\pm\delta}$.

КТР вдоль кристаллографических направлений а и с составляют 11.7 и 15.8 ppm K^{-1} соответственно. Таким образом, фаза демонстрирует анизотропию KTP с коэффициентом KTP(c)/KTP(a) == 1.35. Линейный КТР, вычисленный из температурной зависимости объема элементарной ячейки в виде $V^{1/3}$, равен 13.0 ppm K⁻¹ и близок к величине КТР, полученной из данных дилатометрии (12.2 ррт K⁻¹).

Помимо расчета величин КТР также были проанализированы температурные зависимости основных межатомных расстояний в структуре $La_{1,2}Tb_{0,8}CuO_{4\pm\delta}$ (рис. 4). Учитывая высокие погрешности в определении положения атомов кислорода по рентгенографическим данным, имеет смысл обсудить лишь тенденции в изменении расстояний между катионами и ионами кислорода в кристаллической структуре $La_{1,2}Tb_{0,8}CuO_{4\pm\delta}$. С увеличением температуры наибольшее расширение демонстрирует связь Cu-O2 (55(2) ppm K^{-1}), отвечающая расстоянию между катионом меди и аксиальным атомом кислорода в пирамиде CuO_5 , а также связь Tb-O1 (40(2) ppm K $^{-1}$), соответствующая расстоянию между катионом Тb, принадлежащим флюоритному блоку, и атомом кислорода O1 из расположенного над ним слоя CuO₂ (рис. 1). Интересно отметить, что очень быстрое увеличение длины связи Cu–O2 приводит к тому, что связь между катионом La, принадлежащим блоку со структурой каменной соли, и этим же атомом кислорода О2, наоборот, быстро сокращается с ростом температуры (KTP(La-O2) == -29.4 ppm K⁻¹). Подобное поведение часто демонстрируют и другие оксиды со структурой Т-фазы, например, Pr_{1,25}Sr_{0,75}Cu_{0,25}Co_{0,75}O_{4-δ} [23]. Следует также отметить быстрый рост длины связи Тb–O1 (рис. 4в) с температурой. Из литературы известно, что в купратах со структурой Т'-фазы внутри флюоритного блока R₂O₂ присутствуют короткие связи R–O, что приводит к их слабому удлинению с ростом температуры. В то же время длинные связи между катионом R и атомами кислорода, принадлежащими слою CuO₂, демонстрируют более сильное удлинение с ростом температуры. Так, в Sm₂CuO₄ указанные связи на ~50% длиннее связей внутри флюоритного блока [6]. Для изученного в настоящей работе купрата $La_{1,2}Tb_{0,8}CuO_4 + \delta$ они отличаются в 3.7 раза (рис. 4в и 4г). Вероятной причиной этого может быть наличие переменной степени окисления у катионов Tb, что может сказываться на природе химической связи Тb-О.

Высокотемпературная электропроводность

Температурные зависимости электропроводности для La_{1.2 - x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4 ± δ} (x = 0, 0.05) на воздухе представлены на рис. 5. Они подчиняются модифицированному уравнению Аррениуса для термоактивационного поведения с учетом того, что носителями заряда в исследуемых соединениях являются поляроны малого радиуса:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),\tag{1}$$

где *T* – абсолютная температура; *k* – константа Больцмана; *А* – предэкспоненциальный множитель; $E_{\rm a}$ – энергия активации.

Электропроводность обоих соединений демонстрирует полупроводниковое поведение во всем исследованном интервале температур при парциальном давлении кислорода. При температуре ~673 К наблюдается уменьшение наклона зависимостей электропроводности, сопровождае-



Рис. 4. Температурные зависимости основных межатомных расстояний в кристаллической структуре $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$. Обозначения атомов соответствуют рис. 1.

мое снижением величины энергии активации (E_a) от 0.46 до 0.35 эВ и от 0.41 до 0.31 эВ для La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4±δ} и La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4±δ} соответственно. Немного более высокая электропроводность Sr-содержащего состава (при 973 K 0.28 См/см для La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4±δ} и 0.56 См/см для La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4±δ}) обусловлена, по-видимому, гетеровалентным замещением катионов La³⁺ на Sr²⁺, что способствует увеличению концентрации дырочных носителей заряда (h°) согласно следующим квазихимическим уравнениям:

$$2SrO + CuO \xrightarrow{La_2CuO_4}$$
 (2)

$$\rightarrow 2\mathrm{Sr}'_{\mathrm{La}} + \mathrm{Cu}^{x}_{\mathrm{Cu}} + 3O^{x}_{\mathrm{O}} + V^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}},$$

$$V_{\rm O}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2(\Gamma) \to O_{\rm O}^x + 2h^{\bullet},$$
 (3)

где $Sr_{La}^{'}$ – атом стронция в регулярной позиции лантана, Cu_{Cu}^{x} – атом меди в регулярной позиции,



Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности La_{1.2 – x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4 ± δ} (*x* = 0 (*1*) и 0.05 (*2*)) на воздухе.



Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности $La_{1,2} - {}_xSr_xTb_{0,8}CuO_{4 \pm \delta}$, где x = 0 (а) и 0.05 (б), при различном парциальном давлении кислорода.

 O_{O}^{x} – атом кислорода в регулярной позиции, $V_{O}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода.

С целью изучения природы носителей заряда в купратах $La_{1.2-x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$ нами исследована температурная зависимость электропроводности при различном парциальном давлении кислорода (рис. 6). Следует отметить, что с повышением парциального давления кислорода наблюдается небольшой рост электропроводности изученных образцов. Это также указывает на то, что основными носителями заряда в исследованных соединениях являются дырки, локализованные на ионах меди (Cu[•]_{Cu}):

$$2\mathrm{Cu}_{\mathrm{Cu}}^{x} + V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_{2}(\mathrm{r}) \rightarrow 2\mathrm{Cu}_{\mathrm{Cu}}^{\bullet} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{x}.$$
 (4)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

Наличие кислородных вакансий в этих соединениях может быть обусловлено процессами потери кислорода как с ростом температуры, так и вследствие понижения парциального давления кислорода в газовой фазе. Кроме того, в случае Sr-содержащего состава образование кислородных вакансий также обусловлено гетеровалентным замещением катионов лантана на стронций (уравнение (2)).

Следует отметить, что для $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$ до 973 К температурные зависимости электропроводности при варьировании парциального давления кислорода ведут себя одинаково. Однако при дальнейшем повышении температуры электропроводность становится практически независимой от *pO*₂. Для $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$ можно отметить симбатное поведение температурных зависимостей электропроводности при изменении парциального давления кислорода.

Для детального анализа изменения электропроводности от pO_2 и установления механизма взаимодействия кислорода из газовой фазы с твердым телом были построены изотермы проводимости в билогарифмических координатах (рис. 7). Полученные зависимости $\lg \sigma - \lg (p_{O_2})$ имеют линейный вид. В случае $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4\pm\delta}$ (рис. 7а) тангенс угла наклона в температурном интервале 373–873 К составляет ~1/4. Такое пове-

дение $\left(\sigma \sim p_{O_2}^{\overline{4}} \right)$ может отвечать процессу внедре-

ния кислорода в вакантные кислородные позиции в кислородной подрешетке, описываемому уравнением (3) [24].

Повышение температуры от 873 до ~1023 К приводит к уменьшению тангенса угла наклона изотерм проводимости до ~1/6, в результате чего внедрение кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку может осуществляться за счет образования междоузельного кислорода [25]:

$$\frac{1}{2}O_2(\epsilon) \Leftrightarrow O_i'' + 2h^{\bullet}.$$
 (5)

Дальнейшее повышение температуры до 1173 К приводит к нивелированию зависимости проводимости от pO_2 . Возможной причиной такого поведения может быть частичный переход катионов

Tb из степени окисления +3 (Tb_{Tb}^x) в степень окисления +4 (Tb_{Tb}^{\bullet}):

$$\operatorname{Tb}_{\operatorname{Tb}}^{x} \Leftrightarrow \operatorname{Tb}_{\operatorname{Tb}}^{\bullet} + e'.$$
 (6)

В результате термической активации дырки, локализованные на атомах меди, могут выступать в качестве ловушек для образующихся свободных электронов (*e*'):

$$Cu_{Cu}^{\bullet} + e' \Leftrightarrow Cu_{Cu}^{x}, \tag{7}$$



Рис. 7. Зависимости электропроводности $La_{1,2-x}Sr_xTb_{0,8}CuO_{4\pm\delta}$, где x = 0 (а) и 0.05 (б), от парциального давления кислорода при различной температуре: 1 - 1173, 2 - 1093, 3 - 1013, 4 - 933, 5 - 843, 6 - 753, 7 - 673 К (цифрами указан тангенс угла наклона соответствующих прямых).

вследствие чего концентрация основных носителей заряда падает и проводимость становится независимой от парциального давления кислорода в изотермических условиях.

Поведение электропроводности соединения La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4±δ} в зависимости от pO_2 (рис. 76) отличается от описанного выше поведения купрата La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4±δ}. Наклон изотерм проводимости от pO_2 практически не изменяется при варьировании температуры. Тангенс угла наклона составляет 0.10 ± 0.02, что соответствует, по-видимому, доминированию процесса внедрения кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку с образованием междоузельного кисло- $\frac{1}{2}$ рода (уравнение (5), $\sigma \propto p_{O_2}^6$). Вместе с тем присутствие катионов Sr²⁺ может вызывать процесс ассоциации кислородных вакансий, приводящий к дополнительной генерации междоузельного кислорода [10]:

$$\operatorname{Sr}'_{\operatorname{La}} + \operatorname{O}^{x}_{\operatorname{O}} \Leftrightarrow \left(\operatorname{Sr}'_{\operatorname{La}} V^{\bullet \bullet}_{\operatorname{O}} \right)^{\bullet} + \operatorname{O}''_{i},$$
 (8)

наличие которого может несколько снижать концентрацию дырочных носителей заряда вследствие процесса перехода его в газовую фазу:

$$O_i'' + 2Cu_{Cu}^{\bullet} \Leftrightarrow \frac{1}{2}O_2(r) + 2Cu_{Cu}^x.$$
(9)

По всей видимости, возможность протекания данных процессов и обусловливает явно выраженное отсутствие изменения наклона изотерм проводимости от pO_2 при варьировании температуры. На реализацию подобного механизма указывают структурные данные работы [20], полученные при помощи низкотемпературной нейтронографии. Из них следует, что частичное замещение катионов Tb на Sr приводит к образованию кислородных вакансий в аксиальной позиции пирамиды CuO₅ (кислород O2, рис. 1) и одновременному увеличению содержания междоузельного кислорода в блоке NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование высокотемпературного термического расширения слоистых купратов La_{1.2 - x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4±δ} (x = 0, 0.05) со структурой T*-фазы выявило, что они имеют линейные КТР (12.2 и 12.7 ppm K⁻¹ для x = 0.0 и 0.05 соответственно), сопоставимые с КТР стандартных электролитов ТОТЭ на основе флюоритоподобных оксидов 8YSZ и 20GDC. Полученные значения КТР значительно ниже, чем для купратов Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-δ} с аналогичной кристаллической структурой (например, для x = 0.4 КТР составляет 14.9 ppm K⁻¹ при 423–773 К и 17.3 ppm K⁻¹ при 773–1273 К [19]).

Исследование высокотемпературных электропроволящих свойств показало, что основными носителями заряда в изученных сложных оксидах являются дырки, локализованные на ионах меди. Данные соединения имеют более низкие величины электропроводности (0.3-0.6 См/см при 973 К), чем исследованные ранее оксиды $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ со структурой Т*-фазы (34 См/см при 993 К для Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_{4 – δ} [19]). Вероятная причина такой аномально низкой электропроводности – образование катионов Tb⁴⁺ с ростом температуры, которые выполняют роль ловушек для основных носителей заряда. Таким образом, вследствие низкой проводимости оксидные фазы $La_{1.2 - x}Sr_{x}Tb_{0.8}CuO_{4 \pm \delta}$ (x = 0, 0.05) могут найти лишь крайне ограниченное применение в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ, например, в виде очень тонких пленок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды". Измерение электропроводности материалов выполнено в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aguadero A., Fawcett L., Taub S. et al. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 3925. https://doi.org/10.1007/s10853-011-6213-1
- Jacobson A.J. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 660. https://doi.org/10.1021/cm902640j
- Istomin S.Ya., Antipov E.V. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 686.
- https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390 4. Istomin S.Ya., Lvskov N.V., Mazo G.N. et al. // Russ.
- 4. *Istomin S. Ia., Lyskov N.v., Mazo G.N. et al.* // Russ Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 644. https://doi.org/10.1070/RCR4979
- Tarutin A.P., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 154 https://doi.org/10.1039/D0TA08132A
- Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 698. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.035
- Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 18357. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.099
- Zheng K., Gorzkowska-Sobas A., Swierczek K. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 4089. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.072
- 9. Lyskov N.V., Mazo G.N., Leonova L.S. et al. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 8. P. 747. https://doi.org/10.1134/S1023193513080120
- Kolchina L.M., Lyskov N.V., Pestrikov P.P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 165. P. 91. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.059

- Mukherjee K., Hayamizu Y., Kim C.S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 34295. https://doi.org/10.1021/acsami.6b08977
- Khandale A.P., Pahune B.S., Bhoga S.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 15417. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.055
- dos Santos-Gomez L., Porras-Vazquez J.M., Hurtado J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 788. P. 565. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.237
- Niemczyk A., Olszewska A., Du Z. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 15492. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.119
- Chaudhari V.N., Khandale A.P., Bhoga S.S. // Ionics. 2017. V. 23. P. 2553. https://doi.org/10.1007/s11581-017-1999-8
- Li H., Cai Zh., Li. Q. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 972. https://doi.org/10.1016/i.jallcom.2016.05.350
- Boehm E., Bassat J.-M., Steil M.C. et al. // Solid State Sci. 2013. V. 5. P. 973. https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00091-8
- Hwang H.Y., Cheong S.-W., Cooper A.S. et al. // Physica C. 1992. V. 192. P. 362. https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90842-Z
- Mazo G.N., Kazakov S.M., Kolchina L.M. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.039
- Lappas A., Prasides K. // J. Solid State Chem. 1995. V. 115. P. 332. https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1142
- 21. Stochniol G., Gupta A., Naoumidis A. et al. // Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V) / Eds. Stimming U. et al. N.J.: Electrochemical Society, Pennington, 1997. P. 888.
- 22. *Tietz F.* // Ionics. 1999. V. 5. P. 129. https://doi.org/10.1007/BF02375916
- Mazo G.N., Kazakov S.M., Kolchina L.M. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 381. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.081
- 24. Hong D.J.L., Smyth D.M. // J. Solid State Chem. 1993. V. 102. P. 250. https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1029
- Hong D.J.L., Smyth D.M. // J. Solid State Chem. 1992. V. 97. P. 427. https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90052-W

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1 - y}Co_yO_{3 - \delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu)

© 2022 г. И. Б. Головачев^{*a*}, А. А. Трушников^{*a*}, Н. Е. Волкова^{*a*}, *, Т. В. Аксенова^{*a*}, В. А. Черепанов^{*a*}

^аИнститут естественных наук и математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

> *e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru Поступила в редакцию 21.10.2021 г. После доработки 10.12.2021 г. Принята к публикации 13.12.2021 г.

Образцы с общей формулой $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu, y = 0.1-0.9) исследованы при 1100°С на воздухе. По результатам РФА образцов, полученных по глицерин-нитратной технологии, установлены области существования твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$: $0.1 \le y \le 0.7$ для Ln = Nd; $0.1 \le y \le 0.5$ для Ln = Sm и $0.1 \le y \le 0.4$ для Ln = Eu. Кристаллическая структура однофазных оксидов описана в кубической элементарной ячейке (пр. гр. *Pm*3*m*). Показано, что при увеличении содержания кобальта и радиуса РЗЭ наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$: Содержание кислорода ($3-\delta$) на воздухе в диапазоне температур 25–1100°С определено методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования. Обмен кислородом между твердым оксидом и газовой фазой начинается при температуре ~350°С. Содержание кислорода и средняя степень окисления 3*d*-металлов в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ уменьшаются с ростом концентрации кобальта и порядкового номера лантанида.

Ключевые слова: сложные оксиды, перовскиты, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22060095

введение

Широкая область применения твердых растворов на основе феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$, частично замещенного по А- и В-подрешеткам, основана на их высокой смешанной электронно-ионной проводимости [1–3] и связана с конструированием на их основе кислородпроводящих мембран [4] и твердооксидных топливных элементов [5–10].

Кристаллическая структура незамещенного феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$ зависит от содержания кислорода (3 – δ), которое определяется условиями синтеза и термообработки [11–16]. Известно, что функциональные свойства в большой степени определяются кристаллической структурой оксидов, а двойное допирование является перспективной стратегией для стабилизации кислородной подрешетки и, следовательно, структуры феррита бария [17–21].

Как правило, введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в А-позицию приводит к стабилизации кубической структуры перовскита, а частичное замещение железа на кобальт положительно сказывается на электротранспортных свойствах оксидных материалов.

Замещение бария на лантаноиды больших радиусов (La, Pr, Nd) приводит к образованию широкого ряда твердых растворов с кубической структурой и статистическим распределением ионов бария и РЗЭ в А-подрешетке [21-24]. Использование в качестве заместителя лантанидов средних радиусов (Sm, Gd) при соотношении Ln : Ba ~ 2 : 3 позволяет получить упорядоченные трех- или пятислойные структуры [24-26], при этом частичное замещение железа на кобальт приводит к стабилизации упорядоченных структур. Легирование феррита бария BaFeO_{3-б} лантанидами маленьких радиусов (У) вследствие меньшей разницы в ионных радиуса железа и иттрия по сравнению с таковыми для иттрия и бария приводит к формированию твердых растворов, замещенных по B-подрешетке BaFe_{1- $_{z}$}Y_zO_{3- δ}[27, 28].

В некоторых случаях катионное упорядочение и связанное с ним упорядочение вакансий в кислородной подрешетке не являются положительным фактором с точки зрения транспортных характеристик. В рамках настоящей работы рассмот-

687

рена возможность получения разупорядоченных фаз за счет уменьшения содержания РЗЭ по сравнению с известными слоистыми перовскитами $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu), изучена их структура и кислородная нестехиометрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных реактивов использовали оксиды неодима Nd_2O_3 , самария Sm_2O_3 , европия Eu_2O_3 (все 99.99%) и карбонат бария $BaCO_3$ (ос. ч.), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, а также оксалат железа $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.) и металлический кобальт. Металлический кобальт получали восстановлением оксида Co_3O_4 (ос. ч.) в токе водорода при 400–600°С.

Навески исходных компонентов растворяли в 4 М азотной кислоте HNO_3 (ос. ч.) при нагревании и добавляли глицерин $C_3H_8O_3$ (ч. д. а.). Полученный раствор выпаривали в фарфоровой чашке. После обезвоживания и высыхания вязкого геля полученный состав подвергали пиролизу. Сухой остаток медленно (50 град/ч) нагревали до температуры 1100°С.

Заключительный отжиг образцов проводили при 1100°С на воздухе в течение 120 ч (с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта), затем образцы медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч.

Фазовый состав образцов определяли рентгенографически с использованием дифрактометров Shimadzu XDR-7000 (Си K_{α} -излучение, интервал углов 2 $\theta = 20^{\circ}-80^{\circ}$, скорость 0.04 град/мин, экспозиция 5 с) и Inel Equinox 3000 (Си K_{α} -излучение, 2 $\theta = 20^{\circ}-80^{\circ}$, шаг 0.024°, экспозиция 4 с) при комнатной температуре на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD. Уточнение структуры и параметров ячейки выполняли методом Ритвельда с помощью программы Fullprof 2008.

Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC (Netzsch Gmbh) в интервале температур 25–1100°C на воздухе (скорость нагрева/охлаждения 1 град/мин). Абсолютные значения содержания кислорода определяли методом восстановления образцов в токе водорода до оксидов Ln_2O_3 , BaO и металлических железа Fe и кобальта Co непосредственно на установке TГA ($H_2: N_2 = 90: 10\%$). Водород получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода "Спектр-12". Дополнительно содержание кислорода в $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ было определено методом йодометрического титрования. Методика йодометрического титрования подробно описана в работе [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения возможности образования твердых растворов состава $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu) по глицерин-нитратной технологии были синтезированы образцы с различным содержанием кобальта (y = 0.1-0.9). На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что области существования твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ находятся в интервалах составов $0.1 \le y \le 0.7$ (Ln = Nd), $0.1 \le y \le 0.5$ (Ln = Sm) и $0.1 \le y \le 0.4$ (Ln = Eu).

Определенная ранее область существования родственных твердых растворов аналогичного состава $Ba_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, равная $0 \le y \le 0.8$, хорошо вписывается в наблюдаемую зависимость – сужение области гомогенности при уменьшении радиуса РЗЭ. Подобная тенденция, вероятно, определяется как размерным фактором, так и изменением содержания кислорода и связанной с этим средней степенью окисления *3d*-металлов.

На рис. 1а–1в представлены рентгеновские профили однофазных образцов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu).

Рентгенограммы всех однофазных образцов описаны в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm\overline{3}m$). На рис. 2 в качестве примера представлены рентгенограммы твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ граничного состава, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

Уточненные по методу Ритвельда параметры элементарных ячеек всех однофазных образцов представлены на рис. 3. Видно, что введение кобальта в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-\nu}Co_{\nu}O_{3-\delta}$ приводит к практически линейному увеличению параметра элементарной ячейки твердого раствора. Такой результат может показаться странным, если не принимать во внимание изменение содержания кислорода при увеличении содержания кобальта. Как будет показано ниже, замещение железа на кобальт в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ сопровождается уменьшением содержания кислорода и, следовательно, средней степени окисления ионов 3d-металлов, что приводит к незначительному расширению кристаллической решетки ($r_{\rm Fe^{3+}}/r_{\rm Fe^{4+}}$ = = 0.785/0.725 Å и $r_{\text{Co}^{3+}}$ = 0.75 Å [29]). Нарушение линейности концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-\nu}Co_{\nu}O_{3-\delta}$ свидетельствует о достижении предельной растворимости ионов кобальта в подрешетке железа.



Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов: а – Ва $_{0.9}Nd_{0.1}Fe_1$ _ $_yCo_yO_3$ _ $_\delta$ (0.1 \leq y \leq 0.7); б – Ва $_{0.9}Sm_{0.1}Fe_1$ _ $_yCo_yO_3$ _ $_\delta$ (0.1 \leq y \leq 0.5); в – Ва $_{0.9}Eu_{0.1}Fe_1$ _ $_yCo_yO_3$ _ $_\delta$ (0.1 \leq y \leq 0.4).

Уменьшение параметра a_p элементарной ячейки твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ при одинаковых концентрациях металлов в B-подрешетке в ряду заместителей Nd–Sm–Eu связано с



Рис. 2. Рентгенограммы $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_1 - {}_yCo_yO_3 - \delta$ (Ln = Nd, y = 0.7; Ln = Sm, y = 0.5; Ln = Eu, y = 0.4), обработанные по методу Ритвельда: красные точки – экспериментальные данные; сплошная черная линия – теоретический спектр.

размерным фактором: больший радиус РЗЭ соответствует большему значению a_p [29].

Фазовый состав образцов, находящихся за пределами области гомогенности, приведен в табл. 1. На рис. 4 в качестве примера представлены рентгенограммы двухфазных образцов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Nd, y = 0.8; Ln = Sm, y = 0.6; Ln = Eu, y = 0.5), обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

Абсолютное значение содержания кислорода в $Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.1, 0.3 \times 0.5$) и $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Eu; y = 0.3) определяли методом полного восстановления образцов в токе водорода. Дополнительно для образцов $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.1 \times 0.3$) содержание кислорода было рассчитано из данных йодометрического титрования. Видно, что данные, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой.

Содержание кислорода в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, а также средняя степень окисления кобальта и железа, приведенная к комнатной температуре, представлены в табл. 2. Значение средней степени окисления ионов железа было получено из допущения, что весь кобальт как более электроотрицательный элемент находится в степени окисления +3.

Видно, что увеличение содержания кобальта в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ приводит к закономерному уменьшению содержания кислорода (3 – δ) и средней степени окисления 3*d*-металлов. Это связано с большей электроотрицательностью ко-



Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-\nu}Co_{\nu}O_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu).

бальта по сравнению с железом (ЭО_{Fe} = 1.72; ЭО_{Co} = 1.82 по шкале Полинга [30]) и, следовательно, с образованием оксидов с меньшими степенями окисления при прочих равных условиях. При этом средняя степень окисления железа остается практически неизменной во всем интервале существования твердых растворов и близка к +3.5. Таким образом, отношение Fe⁴⁺/Fe³⁺ остается близким к единице.

Природа лантанидов также оказывает влияние на содержание кислорода в твердых растворах: с уменьшением радиуса лантанида значение $(3 - \delta)$ уменьшается. Данную тенденцию можно объяснить уменьшением прочности связи в ряду Nd–O (703 кДж/моль), Sm–O (619 кДж/моль), Eu–O (557 кДж/моль) [31].



Рис. 4. Рентгенограммы $Ba_{0,9}Ln_{0,1}Fe_{1-y}Co_{y}O_{3-\delta}$ (Ln = Nd, y = 0.8; Ln = Sm, y = 0.6; Ln = Eu, y = 0.5), обработанные по методу Ритвельда: I – рефлексы, относящиеся к граничным твердым растворам $Ba_{0,9}Ln_{0,1}Fe_{1-y}Co_{y}O_{3-\delta}$, 2 – рефлексы, относящиеся к фазе двойного перовскита LnBa(Co,Fe)₂O_{6-\delta}.

Подобное поведение отмечено для родственных перовскитоподобных соединений $Ba_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ в работах [21, 25, 32–36].

Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления ионов 3*d*-металлов в $Ba_{0,9}Ln_{0,1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ были получены методом высокотемпературной термогравиметрии в широком диапазоне температур на воздухе (рис. 5, 6).

Обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается при температуре около 300—350°С. Увеличение температуры приводит к росту кислородной нестехиометрии. При этом наблюдается монотонное уменьшение содержания кислорода вплоть до значений, соответству-

Таблица 1. Номинальный и фазовый состав образцов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (0.5 $\leq y \leq$ 0.9), находящихся за пределами области гомогенности

Номинальный состав образца	Фазовый состав образца
$Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$	$Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_{3-\delta} + LnBa(Co, Fe)_2O_{6-\delta}$
$Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$	
$Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$	$Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta} + SmBa(Co, Fe)_2O_{6-\delta} + Ba(Co, Fe)O_{3-\delta}$
$Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_{3-\delta}$	$Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta} + SmBa(Co, Fe)_2O_{6-\delta}$
$Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{0.4}Co_{0.6}O_{3-\delta}$	
$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$	$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta} + EuBa(Co, Fe)_2O_{6-\delta} + Ba(Co, Fe)O_{3-\delta}$
$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_{3-\delta}$	$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta} + EuBa(Co, Fe)_2O_{6-\delta}$
$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	

Ln	у		25°C	1100°C		
		$3-\delta$	$z_{\rm M}$	z _{Fe}	$3-\delta$	z_{M}
Nd	0.3	2.73(1)	3.36	3.51	2.58(1)	3.06
Sm	0.1	2.76(1)	3.42	3.47	2.61(1)	3.12
	0.3	2.71(1)	3.32	3.46	2.57(1)	3.04
	0.5	2.68(1)	3.26	3.52	2.55(1)	3.00
Eu	0.1	2.73*(4)	3.37	3.41	2.59(1)	3.08
	0.3	2.69*(4) 2.69(1)	3.28	3.41	2.56(1)	3.02

Таблица 2. Содержание кислорода $(3 - \delta)$ и средняя степень окисления 3*d*-металлов (*z*_M) и ионов железа (*z*_{Fe}) в оксидах состава Ba_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} при 25 и 1100°С на воздухе

* Данные, полученные методом йодометрического титрования.

ющих средней степени окисления 3*d*-переходных металлов, равной +3 (y = 0.5 для Ln = Sm). В случае родственных ферритов не допированных кобальтом, приближение к этой точке (Fe³⁺), как правило, сопровождается появлением перегибов на зависимости содержания кислорода от внешних термодинамических параметров (T, po_2) [37, 38], которые отсутствуют у разупорядоченных кобальтитов [39, 40]. Возможность появления такого перегиба просматривается в Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3 – δ}, в оксиде с y = 0.3 он сомнителен, а при y = 0.5 он не возникает. Таким образом, увеличение содержания кобальта приводит к более равномерному уменьшению содержания кислорода с температурой.



Рис. 5. Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления кобальта и железа в образцах $Ba_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1 - y}Co_yO_{3 - \delta}$ (0.1 $\leq y \leq \leq 0.5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение порядкового номера (уменьшение радиуса) РЗЭ приводит к сужению области гомогенности твердых растворов $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$. Это коррелирует с уменьшением термической стабильности кобальтитов при увеличении порядкового номера РЗЭ [41, 42]. Все однофазные образцы кристаллизуются в структуре идеального кубического перовскита. Увеличение радиуса лантанида и концентрации ионов кобальта в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметра элементарной ячейки. Содержание кислорода в $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ уменьшается при увеличе-



Рис. 6. Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления кобальта и железа в образцах $Ba_{0.9}Ln_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu).

нии концентрации ионов кобальта как более электроотрицательного по сравнению с железом элемента и уменьшении радиуса РЗЭ вследствие уменьшения энергии связи Ln–O в этом ряду. Полагая, что все ионы кобальта при комнатной температуре находятся в степени окисления +3, соотношение Fe⁴⁺/Fe³⁺ остается близким к единице независимо от состава оксида.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер АААА-А20-120061990010-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Penwell W.D., Giorgi J.B. // Sens. Actuators, B: Chem. 2014. V. 191. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.095
- Rembelski D., Viricelle J.P., Combemale L. et al. // Fuel Cells. 2012. V. 12. № 2. P. 256. https://doi.org/10.1002/fuce.201100064
- Dong F, Chen D., Chen Y. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 15071. https://doi.org/10.1039/C2JM31711G
- Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Kovalevsky A.V. et al. // J. Membr. Sci. 1999. V. 163. P. 307. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00172-6
- Tsipis E.V., Kharton V.V. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1367. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0611-6
- 6. Wei Z., Wang J., Yu X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 46. P. 23868. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.188
- Lin Y, Ran R., Zheng Y. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 180. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.044
- Ding X., Gao X., Zhu W. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 23. P. 12092. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.009
- 9. *Kim Y.-D., Yang J.-Y., Saqib M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 6. P. 7985. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.149
- Chen D., Chen C., Dong F. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 250. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.010
- Delattre J.L., Stacy A.M., Siegrist T. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 928. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.09.032
- Mori K., Kamiyama T., Kobayashi H. et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2003. V. 329–333. P. 807. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)02571-1
- Zhu X., Wang H., Yang W. // Solid State Ion. 2006. V. 177. P. 2917. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.08.027

- Gonzalez-Calbet J.M., Parras M., Vallet-Regi M. et al. // J. Solid State Chem. 1990. V. 86. P. 149. https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90129-L
- Parras M., González-Calbet J.M., Vallet-Regi M. et al. // Solid State Ion. 1993. V. 63–65. P. 714. https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90185-6
- Yáng Z., Harvey A.S., Infortuna A. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 153. https://doi.org/10.1107/S0021889809002040
- Yang K., Wang Y., Yang Z. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020 V. 45. P. 34080. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.086
- Okiba T., Sato T., Fujishiro F. et al. // Solid State Ion. 2018. V. 320. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.036
- Wang J., Saccoccio M., Chen D. et al. // J. Power Sources. es. 2015. V. 297. P. 511. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.016
- Wang J., Lam K.Y., Saccoccio M. et al. // J. Power Sources. 2016. V. 324. P. 224. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.089
- Volkova N.E., Bazueva M.V., Aisarinova D.T. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 860. Art. 158438. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158438
- Okiba T., Sato T., Fujishiro F. et al. // Solid State Ion. 2018. V. 320. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.036
- Parras M., Vallet-Regi M., Gonzáles-Calbet J.M. et al. // J. Solid State Chem. 1988. V. 74. P. 110. https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90336-2
- 24. Volkova N.E., Urusova A.S., Gavrilova L.Ya. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 8. Р. 1800. https://doi.org/10.1134/S1070363216080041 [Волкова Н.Е., Урусова А.С., Гаврилова Л.Я. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1258.]
- Volkova N.E., Mychinko M.Yu., Golovachev I.B. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 1297. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.391
- 26. Volkova N.E., Lebedev O.I., Gavrilova L.Ya. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 6303. https://doi.org/10.1021/cm503276p
- 27. *Karen P., Andresen P.H., Kjekshus A.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. № 1. P. 48. https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90199-6
- Liu X., Zhao H., Yang J. et al. // J. Membr. Sci. 2011. V. 383. № 1–2. P. 235. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.059
- 29. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- 30. *Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L.* Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity. N.Y.: Prentice Hall, 1997.
- 31. *Cottrell T.L.* The Strengths of Chemical Bonds. London: Butterworth, 1958.
- Li X., Jiang X., Pang S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 13850. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.083
- Golovachev I.B., Mychinko M.Yu., Volkova N.E. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 301. Art. 122324. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122324

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- 34. Kundu A.K., Mychinko M.Yu., Caignaert V. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 36. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.050
- 35. *Maignan A., Martin C., Pelloquin D. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. № 2. P. 247. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934
- 36. Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Tsvetkov D.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2011. V. 85. № 3. Р. 427. https://doi.org/10.1134/S0036024411030022 [Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Цветков Д.С. и др. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 493.]
- Yoo J., Park C.Y., Jacobson A.J. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.026

- Mizuzaki J., Yoshihiro M., Yamauchi Sh., Fueki K. // J. Solid State Chem. 1985. V. 58. P. 257. https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90243-9
- 39. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 7. P. 69. https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90066-7
- Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. // Solid Oxide Fuel Cells VI / Eds. Singhal S.C., Dokiya M. N.J., 1999. P. 404.
- 41. Кропанёв А.Ю., Петров А.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. С. 2027.
- 42. Кропанёв А.Ю., Петров А.Н., Жуковский В.М. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 11. С. 2938.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.881.5:546.33:544.03:544.623

НАТРИЙ-ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ВАНАДАТЕ Na₃ErV₂O₈ С ГЛАЗЕРИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2022 г. О. Н. Леонидова^{а, *}, И. А. Леонидов^а, М. В. Патракеев^а, Р. Ф. Самигуллина^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: olga@ihim.uran.ru Поступила в редакцию 08.11.2021 г. После доработки 06.12.2021 г. Принята к публикации 08.12.2021 г.

Ванадат Na₃ErV₂O₈ с глазеритоподобной структурой получен на воздухе методом твердофазного синтеза. Параметры элементарной ячейки (пр. гр. симметрии $P2_1/n$), рассчитанные на основе данных порошковой рентгенографии, при комнатной температуре составляют: a = 5.488, b = 9.723, c = 7.213 Å, $\beta = 93.06^{\circ}$. Фазовый переход из низкотемпературной α -модификации в высокотемпературную β -модификацию при 866°C имеет энтальпию 36.9 Дж/г. Методом дилатометрии установлено, что коэффициент линейного термического расширения (α_L) в α -фазе увеличивается от 8.0 × $\times 10^{-6}$ до 12.5 × 10^{-6} K⁻¹. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается резким расширением Na₃ErV₂O₈ и увеличением α_L до 15.0 × 10^{-6} K⁻¹ в β -фазе. Методом импедансной спектроскопии проведено исследование электропроводности (σ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (p_{O_2}) в газовой фазе. Неизменность значений σ в широком диапазоне p_{O_2} свидетельствует об ионном характере электропроводности. Методом Тубандта установлено, что носителями заряда являются катионы натрия.

Ключевые слова: ванадаты, глазерит, электропроводность, метод Тубандта **DOI:** 10.31857/S0044457X22060137

введение

Двойной ванадат Na₃ErV₂O₈ относится к семейству сложных оксидов M₃MeX₂O₈ (М – щелочной металл, Me = Fe, Bi, Sc, Y, редкоземельный элемент, X = P, V, As) с глазеритоподобной структурой, как у природного минерала $K_3Na(SO_4)_2$ [1-4]. Низкотемпературная модификация α-Na₃ErV₂O₈ имеет моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки a = 5.490, b == 9.739, *c* = 7.215 Å, β = 93.07° (5) [2]. В этой структуре ионы Er³⁺ расположены в 2*d*-позициях Вайкоффа, образуя октаэдры ErO₆, ионы V⁵⁺ находятся в 4е-позициях с образованием тетраэдров VO₄. Ионы Na⁺ локализуются в двух положениях: в позициях 2c (Na(1)) образуют искаженную пирамиду $Na(1)O_5$, а в позициях 4e (Na(2)) – октаэдры $Na(2)O_6$. В высокотемпературной фазе β -Na₃ErV₂O₈, которая кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P\overline{3}m$) с параметрами элементарной ячейки a = 5.64, c = 7.46 Å, натрий находится в октаэдрическом кислородном окружении [2].

Глазеритоподобные оксиды $M_3RX_2O_8$, содержащие ионы редкоземельных элементов, вызывают интерес как оптические материалы [5–9]. Вместе с тем наличие в структуре обеих модификаций междоузельных позиций, которые имеют общие грани с позициями, занятыми натрием, способствует образованию непрерывных путей для миграции ионов натрия. К настоящему времени считается, что электропроводность глазеритоподобных оксидов $Na_3Bi(PO_4)_2$ и $Na_3Bi(AsO_4)_2$ обусловлена переносом ионов натрия [10-12]. Фазовые переходы в фосфате $Na_3Bi(PO_4)_2$ и твердых растворах на его основе приводят к сложным температурным зависимостям электропроводности с различными энергиями активации [9, 10].

В этой статье мы сообщаем об исследованиях электропроводности, ионных чисел переноса, термического расширения и фазовых переходов ванадата $Na_3ErV_2O_8$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец Na₃ErV₂O₈ получали методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств Na₂CO₃, Er₂O₃ и V₂O₅. Исходные реагенты смешивали в агатовой ступке. Полученный порошок помещали в платиновый тигель и обжигали при 540–950°C на воздухе с несколькими промежуточными перетираниями. Кристаллическую структуру соединения и наличие примесей посто-



Рис. 1. Рентгенограмма Na₃ErV₂O₈ при комнатной температуре. Положения брэгговских рефлексов от-мечены штрихами.

ронних фаз определяли методом порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с CuK_{α} -излучением. Параметры элементарной ячейки Na₃ErV₂O₈ уточняли с использованием программы PowderCell 2.3.

Образцы для исследования электропроводности и термического расширения готовили прессополученного ванием порошка ванадата $Na_3ErV_2O_8$ в таблетки толщиной 5 мм и диаметром 6 мм. Таблетки спекали на воздухе при 950°С в течение 10 ч. Электропроводность (σ) измеряли методом импедансной спектроскопии (Solatron 1260 Frequency Response Analyzer). Частотные зависимости комплексного импеданса получали при постоянной температуре в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. Для обеспечения хорошего электрического контакта между образцом и Ptэлектродами измерительной ячейки на плоские поверхности таблеток наносили Pt-электроды. Изменение о в зависимости от парциального давления кислорода (*p*_{O₂}) в газовой фазе измеряли в изотермических условиях в электрохимической ячейке, изготовленной из твердого кислородпроводящего электролита Zr(Y)O₂. Ячейка оснащена двумя парами Pt-электродов, которые обеспечивали варьирование и контроль p_{O_2} [13].

Для измерения чисел переноса ионов методом Тубандта использовали образцы в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1.5 мм [14]. Круглые поверхности таблеток были отполированы. Таблетки собирали в ячейки: (+)Pt|Na₃ErV₂O₈(I)|Na₃ErV₂O₈(II)|Pt(-), где Pt-электроды в виде пластин были плотно прижаты к плоским поверхностям крайних таблеток. Сила пропускаемого через таблетки постоянного тока составляла ~0.5 мА, напряжение варьировали от 1 до 5 В. Таблетки и Pt-электроды взвешивали с точностью 10^{-5} г до и после эксперимента.



Рис. 2. Кривые ДТА при нагреве и охлаждении Na₃ErV₂O₈ на воздухе.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью термоанализатора Setaram Setsys Evolution-1750 на воздухе со скоростью нагрева и охлаждения 5 град/мин. Дилатометр LINSEIS L75V использовали для исследования термического расширения образца на воздухе, скорость нагрева составляла 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограмме (рис. 1) синтезированного ванадата Na₃ErV₂O₈ при комнатной температуре были проиндексированы в пр. гр. $P2_1/n$, их положение и интенсивность хорошо согласуются с данными JCPDS (PDF2, файл 70-257). Параметры элементарной ячейки a =5.488, b = 9.723, c = 7.213 Å и $\beta = 93.06^{\circ}$ находятся в хорошем согласии с данными [2].

На кривых ДТА (рис. 2) как при нагреве, так и при охлаждении $Na_3ErV_2O_8$ фиксируется только по одному пику при температурах 866 и 828°С соответственно. Согласно данным [1], происходит превращение α -модификации в β -модификацию $Na_3ErV_2O_8$. Энтальпия обратимого фазового перехода первого рода составляет 36.9 Дж/г при нагреве и 41.0 Дж/г при охлаждении.

На рис. 3 показано изменение относительного удлинения $\Delta L/L_0$ ($L_0 - длина$ образца при 20°С, $\Delta L = L_T - L_0$) при нагревании Na₃ErV₂O₈. Фазовый переход приводит к резкому увеличению как $\Delta L/L_0$, так и коэффициента линейного термического расширения ($\alpha_L = \Delta L/(L_0\Delta T)$) Na₃ErV₂O₈. Если до перехода (при 850°С) значение α_L составляло 12.5 × 10⁻⁶ K⁻¹, то при 870°С оно увеличилось до 15.0 × 10⁻⁶ K⁻¹.

Типичные годографы (кривые Z'-Z, где Z – действительная часть, Z' – мнимая часть) комплексного импеданса (Z^*) керамических образцов Na₃ErV₂O₈ при различных температурах приведены на рис. 4. Высокочастотные дуги Z'-Z



Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения и коэффициента термического расширения при нагреве $Na_3ErV_2O_8$ на воздухе.

обусловлены сопротивлением и емкостью объема зерен поликристаллического образца. Наличие низкочастотного хвоста на кривых Z'-Z указывает на ионную природу проводимости при использовании ионно-блокирующих электродов [15, 16]. Поскольку Рt-электроды, применяемые нами в экспериментах, являются обратимыми для кислород-ионного транспорта в оксидах, низкочастотный хвост на годографах импеданса указывает на преобладание катионной проводимости в Na₃ErV₂O₈. Подобный вид годографов импеданса ранее наблюдался у других катионных проводников [17, 18]. Электросопротивление образца (R) определяли на основе значений Z в минимуме между высокочастотным полукругом и низкочастотным хвостом. Поскольку в широком диапазоне частот значения Z не зависят от частоты переменного тока и близки к значениям *R*, частота 1 кГц была выбрана для детальных измерений полной проводимости как функции Т и $p_{\Omega_{1}}$.

Температурная зависимость электропроводности Na₃ErV₂O₈ на воздухе в координатах Аррениуса показана на рис. 5. При нагревании фазовый переход из α - в β -фазу около 870°С приводит к скачку σ в ~2 раза. Обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит около 830°С, что хорошо согласуется с данными ДТА и дилатометрии. Наблюдаемый гистерезис на зависимости $\sigma(T)$ при нагреве и охлаждении образца является характерной особенностью фазовых переходов 1 рода. Поскольку температурная зависимость электропроводности описывается уравнением $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$, где k — константа Больцмана, значения энергии активации E_a рассчитывали из графиков lg(σT) от обратной температуры.

Энергия активации σ в α -Na₃ErV₂O₈ составляет 1.0 эВ. Такое же значение E_a получено при нагревании образца выше фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. При охлаждении β -фазы величина E_a составляет 0.85 эВ. Несовпадение значений σ и E_a при нагреве



Рис. 4. Годографы импеданса $Na_3ErV_2O_8$ при различных температурах.

и охлаждении β -фазы можно объяснить медленной кинетикой фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$, которая приводит к уменьшению температуры этого перехода на 40° и к гистерезису электропроводности в его окрестностях (рис. 5). Так как величина E_a в α -Na₃ErV₂O₈ больше, чем в Na₃BiAs₂O₈ (0.76 эВ [11]), это приводит при температуре >300°C к более высоким значениям σ в ванадате по сравнению с арсенатом, обладающим такой же моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/n$). В интервале температур 450–560°C значения σ в ванадате AgBaScV₂O₈ с проводимостью по ионам Ag⁺ и глазеритоподобной структурой [19, 20].



Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности $Na_3ErV_2O_8$ в координатах Аррениуса при нагреве (1) и охлаждении (2) на воздухе.



Рис. 6. Зависимости электропроводности $Na_3ErV_2O_8$ от парциального давления кислорода в газовой фазе при постоянных температурах (°C): 650 (1), 700 (2), 750 (3), 800 (4), 850 (5), 900 (6).

На рис. 6 представлены изотермические зависимости полной электропроводности (σ) Na₃ErV₂O₈ от парциального давления кислорода. В общем случае в ванадатах с катионной проводимостью при постоянной температуре зависимость σ от p_{O_2} определяется уравнением [18, 21]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n^o p_{O_2}^{-1/4}, \qquad (1)$$

где σ_n^o — электронная проводимость при $p_{O_2} = 1$ атм, а σ_i — не зависящая от p_{O_2} ионная проводимость. Неизменность значений σ в широких диапазонах p_{O_2} свидетельствует о том, что электронная проводимость в Na₃ErV₂O₈ пренебрежимо мала. Поэтому значения σ_i совпадают со значениями σ на воздухе, а ионное число переноса $t_i \sim 1$.

Для определения типа иона, ответственного за перенос, выполнено измерение чисел переноса методом Тубандта при 700°С. После пропускания заряда Q = 14.2 Кл через три таблетки анодная (I) и средняя (II) таблетки, а также платиновый электрод, примыкающий к анодной таблетке, были отделены друг от друга. Масса таблетки (I), примыкающей к аноду, уменьшилась на $\Delta m_1 = 4.4$ мг. Масса средней (II) таблетки практически не изменилась ($\Delta m_{II} = 0.2$ мг). Суммарная масса таблетки (III) и платинового катода увеличилась на $\Delta m_{\rm III} = 5.8$ мг. Уменьшение массы анодной таблетки и увеличение массы катодной таблетки явно указывают на то, что носителями заряда в Na₃ErV₂O₈ являются катионы. Отношение $\Delta m_1/Q$, составляющее 0.31 мг/Кл и почти равное половине электрохимического эквивалента оксида Na₂O $(\Theta(Na_2O)/2 = 0.33 \text{ мг/Кл})$, означает, что перенос заряда в Na₃ErV₂O₈ осуществляется ионами Na⁺.



Рис. 7. Рентгенограмма поверхности платинового электрода (катода) после окончания эксперимента по методу Тубандта.

Отклонение $\Delta m_1/Q$ от $\Im(Na_2O)/2$ вызвано небольшими потерями массы при разделении таблеток и платинового электрода (анода).

РФА поверхности платинового электрода (катода) после отделения от него таблетки (III) показал образование Na_2PtO_3 [22] (рис. 7). Поэтому превышение изменения массы таблетки (III) и платинового катода над изменением массы таблетки (I) после пропускания постоянного тока объясняется протеканием электрохимической реакции на катоде:

$$2Na^{+} + 2e^{-} + Pt + 3/2O_2(ra3) = Na_2PtO_3.$$
 (2)

Избыточная суммарная масса таблетки (III) и платинового катода, обусловленная окислением платины кислородом воздуха с образованием платината Na_2PtO_3 , подтверждает перенос ионов Na^+ через три таблетки $Na_3ErV_2O_8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Na₃ErV₂O₈ с глазеритоподобной Ванадат структурой получен на воздухе методом твердофазного синтеза. В результате исследований электропроводности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, а также чисел переноса методом Тубандта установлен униполярный перенос заряда в Na₃ErV₂O₈ катионами Na⁺. Фазовый переход из низкотемпературной α-модификации (пр. гр. $P2_1/n$) в высокотемпературную β -модификацию (пр. гр. $P\overline{3}m$) при 866°С приводит к резкому расширению кристаллической структуры и росту электропроводности в два раза. Неизменность значений σ в широком диапазоне p_{O_2} свидетельствует о высокой стабильности Na₃ErV₂O₈ в восстановительной атмосфере.

696
Исследование выполнено в рамках темы государственного задания ИХТТ УрО РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119031890026-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Vlasse M., Parent C., Salmon R. et al.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. № 3. P. 318. https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90528-9
- Salmon R., Parent C., Le Flem G., Vlasse M. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. 1976. V. 32. P. 2799.
 - https://doi.org/10.1107/S0567740876008911
- 3. *Lazoryak B.I.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 4. Р. 307. [*Лазоряк Б.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 287.]
- Morozov V.A., Lazoryak B.I., Malakho A.P. et al. // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. P. 377. https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9250
- Zhang Q., Hu Y., Ju G. et al. // J. Mater. Sci. Mater-El. 2017. V. 28. № 3. P. 2529. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5827-0
- 6. *Qin L., Wei D.-L., Huang Y. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. № 3. P. 1195.
- https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.006 7. *Tao Z., Tsuboi T., Huang Y. //* Inorg. Chem. 2014. V. 53.
- Nº 8. P. 4161. https://doi.org/10.1021/ic500208h
- 8. *Sobczyk M*. // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 5. P. 852. https://doi.org/10.1021/ic500208h
- 9. *Kimani M.M., Thompson L., Snider W. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 24. P. 13271. https://doi.org/10.1021/ic301922e
- Diouri M., Sadel A., Zahil M. et al. // J. Alloys. Compd. 1992. V. 188. P. 206. https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90677-2

- Drache M., Obbade O., Conflant P. et al. // Ann. Chim. Sci. Mat. 1998. V. 23. P. 89. https://doi.org/10.1016/S0151-9107(98)80030-5
- Bdey S., Bourguiba N.F., Savvin S.N. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 272. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.01.034
- Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L. // Solid State Ion. 2001. V. 139. P. 325. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00681-6
- Morozov V.A., Deyneko D.V., Dzhevakov P.B. et al. // Solid State Ion. 2021. V. 359. P. 115518. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115518
- Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. // Adv. Mater. 1990. V. 2. P. 132. https://doi.org/10.1002/adma.19900020304
- Song S., Yan B., Zheng F. et al. // Solid State Ion. 2014. V. 268. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.009
- Reddy M.V., Adams S. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 2921. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3615-2
- Leonidova O.N., Patrakeev M.V., Leonidov I.A. // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1083. https://doi.org/10.1007/s10008-019-04202-y
- Sorokin N.I. // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 1. P. 110. https://doi.org/10.1134/S1063774519010267
- Solov'ev O.I., Rusakov D.A., Filaretov A.A., Komissarova L.N. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 10. P. 1877. [Соловьев О.И., Русаков Д.А., Филаретов А.А., Комиссарова Л.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 10. С. 1862.] https://doi.org/10665285/12/61101877
- Leonidov I.A., Leonidova O.N., Slepukhin V.K. // Inorg. Mater. 2000. V. 36. Р. 72. [Леонидов И.А., Леонидова О.Н., Слепухин В.К. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 1. С. 83.] https://doi.org/10.1007/BF02758384
- Kasuya R., Miki T., Morikawa H., Tai Y. // Int. J. Min. Process. 2014. V. 128. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.02.005

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.776'33'36'63+544.62

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ НАТРИЯ В ТРОЙНОМ МОЛИБДАТЕ Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄

© 2022 г. Я. В. Бакланова^{*a*, *}, А. Л. Бузлуков^{*b*}, Д. С. Федоров^{*a*}, Т. А. Денисова^{*a*}, А. П. Тютюнник^{*a*}, А. А. Савина^{*c*, *d*}, Е. Г. Хайкина^{*d*, *e*}, И. Ю. Арапова^{*b*}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^bИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137 Россия

^сСколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

^dБайкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

^еБурятский государственный университет им. Д. Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

*e-mail: baklanovay@ihim.uran.ru Поступила в редакцию 28.10.2021 г. После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Представлены результаты исследования катионного транспорта в тройном молибдате $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ с аллюодитоподобной структурой. По данным ЯМР на ядрах ²³Na установлено, что частота ионных перескоков достигает значений $\tau_d^{-1} \sim 10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$ при T = 550 - 600 K, а величина энергии активации для диффузии натрия составляет $E_a \sim 0.9$ эВ. Подвижность ионов Na⁺ в целом более медленная, чем в двойном молибдате $Na_5Sc(MoO_4)_4$, что обусловлено структурными особенностями. В соединении $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ часть позиций натрия замещена ионами Cs^+ , препятствующими диффузии натрия по каналу вдоль оси *с*. В результате 2D-механизм транспорта ионов Na^+ , типичный для семейства аллюодитов $Na_5R(MoO_4)_4$, не реализуется. Наиболее вероятным механизмом диффузии натрия в $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ являются последовательные атомные перескоки по зигзагообразному пути в плоскости *ab*.

Ключевые слова: аллюодит, ядерный магнитный резонанс, диффузия натрия **DOI:** 10.31857/S0044457X22060034

введение

В последние годы сложные молибдаты натрия, содержащие двух- и трехзарядные катионы, широко исследуются в связи с их многообещающими функциональными свойствами и различным практическим применением (сегнетоэлектрики [1], фотокатализаторы [2, 3], люминофоры [4], лазеры [5] и др.). Особое внимание уделяется использованию этих соединений в качестве катодных материалов, а также твердых электролитов для натрий-ионных аккумуляторов [6–16]. Одними из представителей данного класса фаз являются аллюодитоподобные молибдаты Na₅R(MoO₄)₄ (R = Sc, In) и Na_{4 – 2x}M_{1 + x}(MoO₄)₃ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), демонстрирующие высокие проводящие характеристики [6, 8, 10–12, 17].

Согласно [11, 17], кристаллическая структура $Na_5R(MoO_4)_4$ представляет собой трехмерный каркас, образованный октаэдрами натрия и/или атома R и тетраэдрами молибдена, в пустотах ко-

торого расположены катионы натрия (рис. 1а, 1б). Взаимное расположение позиций натрия с учетом их частичной и смешанной заселенности позволяет предположить наличие не только одномерных каналов проводимости ионов натрия вдоль оси с, но и промежуточных каналов в плоскости bc. Подход, основанный на сочетании рентгеноструктурного анализа, ядерной магнитной спектроскопии и первопринципных расчетов, показал, что аллюодитоподобные молибдаты демонстрируют двумерную диффузию [11, 17, 18], в отличие от фосфатов и сульфатов натрия, в которых диффузия натрия является одномерной. Более того, энергетические барьеры для двух отдельных одномерных каналов вдоль оси с могут быть выше, чем для перехода между этими каналами через промежуточную позицию натрия.

Тройные молибдаты $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ (R = In, Sc, Fe) аллюодитоподобного типа при температурах выше 770 К также демонстрируют довольно высокие транспортные характеристики.



Рис. 1. Кристаллические структуры $Na_5R(MoO_4)_4$ (a, б) [11, 17] и $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ (R = In, Sc) (в, г) [20].

Значения ионной проводимости достигают величин 10^{-2} — 10^{-3} См/см, сравнимых с таковыми для соединений типа NaSICON, что позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных материалов для различных электрохимических устройств [19, 20]. Молибдаты $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ (R = In, Sc, Fe) относятся к группе соединений с псевдоорторомбической аллюодитоподобной структурой. Кристаллическая решетка тройных молибдатов, так же как и соединений Na₅R(MoO₄)₄, образована сочлененными по ребрам парами октаэдров Na/RO₆, соединенными вершинами с тетраэдрами МоО₄. Такие слои объединены между собой мостиковыми тетраэдрами МоО₄ (рис. 1в, 1г). Однако в структуре Na₂₅Cs₈R₅(MoO₄)₂₄, в отличие от Na₅R(MoO₄)₄, широкие одномерные каналы вдоль оси с помимо ионов натрия заняты частично ионами цезия, которые препятствуют диффузии натрия по 1D-каналу вдоль оси с. Таким образом, 2D-механизм транспорта ионов Na⁺, типичный для семейства аллюодитов $Na_5 R(MoO_4)_4$, не может быть реализован в соединениях $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ (R = In, Sc, Fe). Хотя кристаллическая структура последних включает множество неэквивалентных позиций натрия и укладка полиэдрических слоев отличается от наблюдаемой в структуре $Na_5R(MoO_4)_4$, структурные элементы $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ И

 $Na_5R(MoO_4)_4$ имеют близкие черты. Схожесть структурных мотивов этих соединений позволяет провести детальный анализ данных ЯМР с соотнесением наблюдаемых сигналов к определенным структурным позициям в $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ и установить путь диффузии ионов натрия. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В поликристаллическом однофазном состоянии тройной молибдат состава $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ синтезировали по керамической технологии отжигом на воздухе стехиометрических смесей Na_2MoO_4 , Cs_2MoO_4 и $Sc_2(MoO_4)_3$ (723 K, 10 ч + 743 K, 10 ч + + 773 K, 45 ч) с промежуточной гомогенизацией через каждые 15 ч. Безводный Na_2MoO_4 получали прокаливанием соответствующего дигидрата при 823–873 K, $Cs_2MoO_4 -$ из Cs_2CO_3 и MoO_3 отжигом при 673–723 K в течение 25–40 ч и при 823 K в течение 60 ч. Средний молибдат скандия синтезировали по реакции:

$$Sc_2O_3 + 3MoO_3 = Sc_2(MoO_4)_3$$
 (723–973 K, 80 ч).

Рентгенограммы получали на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенном линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемку проводили в Си $K_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов 20 5°–120° с шагом 0.02°. В качестве внешнего

стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки a == 5.43075(5) Å. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных PDF2 (ICDD, 2016). Уточнение строения поликристаллического тройного молибдата Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвельда (программный пакет GSAS) [21, 22]. В качестве исходной модели использовали результаты PCA, полученные при определении строения этого соединения по монокристальным данным [20].

Температурные рентгенографические исследования проводили с использованием высокотемпературной приставки STOE для капилляров (диапазон температур 298–773 К, геометрия Дебая– Шеррера, интервал углов 20 10°–90°, шаг 0.02°).

Спектры ЯМР с вращением образца под магическим углом (MAS — Magic Angle Spinning) на ядрах ²³Na записывали с использованием стандартного зонда Agilent 4.0 mm MAS Probehead (спектрометр AGILENT VNMR 400WB, 9.4 T, ²³Na, ларморовская частота 105.82 МГц) в температурном диапазоне 300—445 К при скорости вращения 10 кГц. Температуру образца устанавливали изменением температуры газа-носителя, величины химических сдвигов определяли относительно 0.1 M NaCl.

Статические ЯМР-спектры на ядрах ²³Na получены на спектрометре Avance III 500WB (Bruker) в температурном диапазоне 300-740 К во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7$ Тл (ларморовская частота $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц). Для нагревания образца в статической воздушной атмосфере использовали коммерческий высокотемпературный широкополосный зонд (Bruker Biospin GmbH), включающий РЧ-катушку с платиновым проводом, немагнитный нагреватель и термопару Е-типа (точность стабилизации температуры ±5 K). Образец был плотно упакован внутрь незапаянной кварцевой ампулы. ЯМР-спектры были получены путем преобразования сигнала Фурье свободной прецессии: p_{τ} —*асq*. Длительность возбуждающего импульса составляла $p_{\tau} = 2$ мкс, что соответствует углу поворота вектора ядерной намагниченности θ ~ 60°. Для обработки спектров использовали программу DMFit [23]. Времена спин-решеточной релаксации (T_1) на ядрах ²³Na измерены методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности: $2p_{\tau}-t_{inv}-p_{\tau}-acq.$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Семейство тройных молибдатов состава $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ относится к группе соединений с псевдоромбической аллюодитоподобной структурой [20]. $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ кристаллизу-

ется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c, Z=2$) с близкими к Na₅Sc(MoO₄)₄ параметрами элементарной ячейки а, b и почти в четыре раза увеличенным параметром $c \sim 28.7$ Å (для Na₅Sc(MoO₄)₄ $c \sim$ ~ 7.3 Å [11]). Часть мостиковых тетраэдров MoO_4 и, соответственно, часть октаэдров Na/Sc внутри слоев решетки Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ развернуты по сравнению с Na₅Sc(MoO₄)₄, что приводит к расширению межслоевого пространства для внедрения крупных ионов цезия. Большая по размеру ячейка Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ по сравнению с кристаллической решеткой Na₅Sc(MoO₄)₄ предполагает наличие 16 неэквивалентных позиций натрия: атомы скандия и натрия занимают шесть октаэдрических позиций Sc/Na(1)-Na(6) с различным соотношением, атомы натрия в позициях Na7-Na10, Na12 и Na14 имеют искаженную октаэдрическую, Nall и Nal3 – квадратно-пирамидальную, Na15 и Na16 – тригонально-призматическую координацию [20]. Средние значения длин связей Sc/Na-O в октаэдрах Na1/ScO₆-Na6/ScO₆, Na7O₆-Na8O₆ составляют 2.3051 Å, а заселенность данных позиций в среднем равна 0.583 (табл. 1). Эти значения близки к таковым для октаэдра Na4/ScO₆ в Na₅Sc(MoO₄)₄ (средние значения длин связей Sc/Na4-O и заселенность позиции Na4/Sc составляют 2.322 Å и 0.625 соответственно). Аналогичная картина наблюдается и для позиций Na9O₆, Na10O₆, Na12O₆ и Na14O₆ в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ и Na1 в Na₅Sc(MoO₄)₄: длины связей Na-O в этих октаэдрах имеют очень близкие значения, в среднем равные 2.525 Å. Остальные позиции натрия (Nall, Nal3, Nal5 и Nal6) также могут быть объединены в одну группу, поскольку имеют аналогичную с позициями Na2 и Na3 в Na₅Sc(MoO₄)₄ заселенность и близкие значения длин связей (2.513–2.621 Å). Таким образом, детальный анализ кристаллической структуры позволяет сгруппировать определенные позиции натрия в тройном молибдате Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ и соотнести их с узлами Na в двойном молибдате Na₅Sc(MoO₄)₄: позиции Na9, Na10, Na12 и Na14 (синие октаэдры на рис. 1), Na11, Na13, Na15, Na16 (серые сферы), все позиции Na/Sc и Na7, Na8 (лиловые октаэдры) в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ подобны позициям Na1, Na2, Na3 и Na/Sc в Na₅Sc(MoO₄)₄ (табл. 1).

Методом высокотемпературной дифракции в интервале температур 298—723 К изучено термическое расширение молибдата $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$. В указанном температурном интервале аномалий в изменении параметров и объемов элементарной ячейки не наблюдается (табл. 2): зафиксировано линейное возрастание указанных кристаллографических характеристик при нагревании. Тепловое расширение молибдата анизотропно, коэф-

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ НАТРИЯ

	$Na_5Sc(MoO_4)_4$		$Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$				
позиция	R, Å	заселенность	группы позиций	позиция	<i>R</i> , Å	заселенность	
Na1	2.488	1.0	Na1'	Na9, Na10, Na12, Na14	2.525	1.0	
Na2 + Na3	2.760	0.75	Na2' + Na3'	Na11, Na13, Na15, Na16	2.570	0.75	
Na4/Sc	2.322	0.625	Na4'	Na1–6/Sc, Na7, Na8	2.304	0.583	

Таблица 1. Средние длины связей Na–O (R, Å) и заселенности позиций ионов Na⁺ в структурах Na₅Sc(MoO₄)₄ [11] и Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ [20]

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ и коэффициенты теплового расширения решетки (α) в интервале температур 298–723 К

Т, К	298	473	673	773
<i>a</i> , Å	14.0253(7)	14.1013(7)	14.2433(10)	14.2993(9)
b, Å	12.6561(6)	12.7286(6)	12.8508(9)	12.8902(8)
<i>c</i> , Å	28.748(2)	28.827(2)	28.976(2)	29.039(2)
β, град	89.92(1)	89.93(1)	89.98(1)	90.01(1)
$V, Å^3$	5102.8(5)	5174.2(5)	5303.8(6)	5352.6(6)
α	$a \times 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$		39.9(8)	
	$b \times 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$		36.9(8)	
	$c \times 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$		21.1(4)	
	$\beta \times 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$		2.3(1)	
	$V \times 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$		97.4(9)	

фициенты линейного теплового расширения (α) приведены в табл. 2.

На основании приведенного выше кристаллографического анализа симуляцию спектров ЯМР ²³Na проводили в модели, предполагающей наличие трех спектральных компонент, близких по своему виду к тем, что наблюдались нами ранее для аллюодита Na₅Sc(MoO₄)₄ [11].

Как видно из рис. 2, спектры ЯМР ²³Na в $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ действительно близки по своему виду к тем, что регистрировали для родственного Na₅Sc(MoO₄)₄, и могут быть удовлетворительно описаны в модели, предполагающей доминирующее влияние квадрупольных эффектов второго порядка. Ядра со спином I > 1/2, имеющие несферическое распределение заряда, взаимодействуют с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым на ядре его локальным окружением [24]. В случае сильных магнитных полей влияние квадрупольных эффектов обычно описывается как малые поправки к зеемановской энергии в рамках теории возмущений. В первом порядке теории возмущений наличие квадрупольного взаимодействия приводит к характерному расщеплению спектра ЯМР и появлению (в случае ядер с I = 3/2) трех линий: линии, соответствующей центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), и двух сателлитных линий ($m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$). Для порошкового образца сателлиты смещены относительно центральной линии на расстояние $\pm 1/2v_0(1 - \eta_0)$, где квадрупольная частота v_0 и параметр асимметрии η₀ определяются компонентами тензора ΓЭΠ: $v_Q = 3eQV_{zz}/2I(2I-1)h$, $\eta_Q = (|V_{yy}| - |V_{xx}|)/|V_{zz}|$, где Q – квадрупольный момент ядра (Q = 0.104барн для ²³Na). В случае высоких значений Q и V_{ii} (или же в слабых магнитных полях) наблюдаются также и квадрупольные эффекты второго порядка, которые проявляются в характерном расщеплении линии центрального перехода, пропорциональном квадрату квадрупольной частоты и обратно пропорциональном резонансной частоте. В рамках модели Quad^{2nd} спектры ЯМР ²³Na в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ представляют собой суперпозицию трех спектральных линий, соответствующих центральным переходам ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) ядер ²³Na, расположенных в позициях Na1', Na2' + + Na3' и Na4' (табл. 1). Оценки параметров квадрупольного взаимодействия — квадрупольной частоты (v_0) и параметра асимметрии (η_0) – близки к обнаруженным ранее в $Na_5Sc(MoO_4)_4$ (табл. 3).



Рис. 2. Спектры ЯМР (MAS) ²³Na для соединений Na₅Sc(MoO₄)₄ (a) и Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ (б), зарегистрированные при комнатной температуре на резонансной частоте 105.82 МГц: I – экспериментальные линии, 2 – результат аппроксимации, 3-5 соответствуют сигналам от позиций Na1, Na2 + Na3 и (Na/Sc) для Na₅Sc(MoO₄)₄ и Na1', Na2' + Na3' и Na4' для Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ соответственно.

Анализ спектров ЯМР ²³Na (MAS) в интервале температур 298–443 К показал, что для Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄, в отличие от Na₅Sc(MoO₄)₄, для которого были обнаружены изменения спектров ЯМР с ростом температуры, профиль спектра почти не меняется вплоть до 443 К (рис. 3). Поэтому были проведены измерения спектров ЯМР ²³Na в статическом режиме в области температур от 300 до 740 К. В отличие от MAS ЯМР, статические спектры ЯМР ²³Na при температурах ниже 600 К имеют вид неразрешенной асимметричной линии, являющейся суперпозицией сигналов от ядер натрия во всех 16 позициях (рис. 4а).

На рис. 4а и 46 представлены соответственно температурная эволюция спектров ЯМР ядер ²³Na в соединении Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ и зависимость полуширины (полной ширины линии на половине высоты, Full Width at Half Height) в области температур 300–740 К. Как видно из представленных данных, при температурах выше 550 К наблюдается сужение ЯМР-сигнала, сопровождаемое также изменением формы линии: при T > 700 К спектр трансформируется в симметричную линию лоренцевой формы. Подобное поведение обусловлено, вероятнее всего, усреднением диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий вследствие движения ионов Na⁺ [24, 25]. Температурное поведение ЯМР-спектров позволяет оценить параметры ионной диффузии в соединении Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄. Так, в частности, "динамические" изменения ЯМРспектра следует ожидать при температурах, при которых частота атомных скачков (τ_d^{-1}) превышает характерные частоты взаимодействий, определяющих форму линии "жесткой решетки", т.е. в отсутствие атомного движения, в нашем случае – это квадрупольные эффекты второго порядка [24, 26]. Принимая во внимание ширину ЯМР-спектров в "жесткой решетке" (~5 кГц, рис. 4), можно заключить, что величина τ_d^{-1} в исследуемом соединении достигает значений порядка 10⁴-10⁵ с⁻¹ при T = 550-600 К. Кроме того, можно попытаться также оценить и величину энергии активации (E_a) для движения натрия в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄. Действительно, простейший феноменологический подход, предложенный авторами [27], предполагает, что E_a (мэВ) = 1.617 T_0 (К), где T_0 – температура начала динамического сужения линии.

Таблица 3. Параметры квадрупольного взаимодействия (квадрупольная частота v_Q и параметр асимметрии η_Q (показан в скобках)) в соединениях Na₅Sc(MoO₄)₄ [11] и Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄

Позиции Na	$Na_5Sc(MoO_4)_4$	$Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$
Na1'	0.6-0.7 МГц (0.6)	0.88 МГц (0.42)
Na2' + Na3'	1.5 МГц (0.9-1.0)	0.98 МГц (0.68)
Na4'	1.5-1.6 МГц (0.5)	1.4 МГц (0.50)



Рис. 3. Температурное изменение спектров ЯМР MAS 23 Na тройного молибдата Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄.

Полагая величину $T_0 = 550-600$ К, получим значение $E_a \sim 0.9-0.95$ эВ. С одной стороны, эта величина близка к оценкам E_a , полученным из данных по проводимости соединения Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ в интервале температур 570-770 К ($E_a \sim 0.8$ эВ [20]), а с другой — при подстановке полученных оценок τ_d^{-1} и E_a в соотношение Аррениуса $\tau_d^{-1} = \tau_{d0}^{-1} \exp(-E_a/k_BT)$ получим $\tau_{d0}^{-1} \sim 10^{12} \,\mathrm{c}^{-1}$, что является вполне разумной величиной (значение τ_{d0}^{-1} определяет частоту ионных перескоков при максимальной температуре и соответствует, как правило, фононным частотам).

Помимо регистрации спектров проведены измерения времен спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ²³Na. Во всем исследованном интервале температур восстановление намагниченности системы ядерных спинов $M_{z}(t)$ отклоняется от экспоненциального поведения. Обнаруженный эффект довольно ожидаем. Так, в частности, наличие двух "ветвей" является типичным для квадрупольных механизмов спин-решеточной релаксации ядер со спином I = 3/2 [28-30]. Следует отметить, что точная аппроксимация зависимости $M_{z}(t)$ в общем случае неселективного возбуждения спектра и наличия помимо квадрупольного также и диполь-дипольного межъядерного взаимодействия является довольно сложной задачей (например, [31]). По этой причине мы ограничились оценкой "эффективных" значений T_1 , полученных в предположении $M_z(t = T_1) = M_{z0} \times$ $\times (1-1/e) \sim 0.63 \times M_{z0}$, где M_{z0} – равновесное значение ядерной намагниченности. На рис. 5 пока-

зано температурное поведение $T_1^{-1}(T)$ ядер ²³Na в соединении Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄. Как видно из представленных данных, при T > 500 К наблюдается резкий рост скорости релаксации, обусловленный, по-видимому, модуляцией дипольного и квадрупольного взаимодействий вследствие ионной диффузии. Простейшая модель, позволяющая описать "динамический" вклад в скорость спин-решеточной релаксации, предложена Н. Бломбергеном, Е. Парселлом и Р. Паундом (**БПП**) [32]. Модель БПП предполагает наличие максимума скорости релаксации при температуре, при которой частота ионных скачков становится сравнимой с резонансной частотой: $\tau_d^{-1} \sim \omega_0$. Кроме того, ожидается, что зависимость ln T_1^{-1} от T^{-1} представляет собой симметричный пик с уг-

 T^{-1} представляет собой симметричный пик с углами наклона, равными $-E_a/k_B$ и E_a/k_B на низкои высокотемпературных склонах соответственно.

Зависимость $T_1^{-1}(T^{-1})$, представленная на вставке к рис. 5, дает оценку $E_a \sim 0.4$ эВ. Эта величина существенно ниже значений, полученных из анализа ЯМР-спектров и измерений электропроводности. Этот эффект обусловлен, очевидно, тем фактом, что мы все еще далеки от ожидаемого асимптотического поведения вследствие ограниченности температурного диапазона измерений.

Действительно, из рис. 5 видно, что значения скорости релаксации (~10 с⁻¹) существенно ниже, чем можно ожидать при динамической" модуляции квадрупольного взаимодействия с $v_Q \sim 1$ МГц, характерной для соединения Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄. Для сравнения в молибдатах Na₉Al(MoO₄)₆ [9] и Na₉Sc(MoO₄)₆ [13] при сопоставимых величинах v_Q максимальные значения T_1^{-1} ядер ²³Na составляют ~10² с⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о более медленной ионной динамике в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄ по сравнению с двойным молибдатом Na₅Sc(MoO₄)₄. Оценки параметров ионного транспорта дают значения частоты атомных перескоков $\tau_d^{-1} \sim 10^4 - 10^5 \,\mathrm{c}^{-1}$ при $T = 550 - 600 \,\mathrm{K}$, а величина энергии активации для диффузии натрия составляет $E_a \sim 0.9$ эВ. Такое довольно высокое значение энергии активации ожидаемо и из структурных соображений. Как отмечалось выше, уже в отличие от Na₅Sc(MoO₄)₄, наличие ионов цезия в каналах вдоль оси с препятствует одномерной диффузии, что приводит к существенному замедлению ионного транспорта, и для движения ионов натрия в этом случае необходимо участие позиций Nal'.



Рис. 4. Характерные спектры ЯМР ядер ²³Na в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄, записанные на резонансной частоте $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц в интервале температур 300–740 K (а). Температурная зависимость полуширины линии ЯМР ядер ²³Na в интервале температур 300–740 K (б).



Рис. 5. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер 23 Na в Na₂₅Cs₈Sc₅(MoO₄)₂₄, измеренная на резонансной частоте $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц в интервале температур 300–740 К. На вставке показан "аррениу-совский" график $T_1^{-1}(T^{-1})$ и приведена оценка энергии активации для диффузии натрия (см. текст).



Рис. 6. Пути диффузии ионов натрия в тройном молибдате $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$.

На основании структурных данных можно предложить наиболее вероятный путь для диффузии натрия в $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$, который является зигзагообразным в плоскости *ab* и соответствует перескокам $Na15 \rightarrow Na11 \rightarrow Na12 \rightarrow Na8 \rightarrow Na13 \rightarrow Na16 \rightarrow Na13 \rightarrow Na14 \rightarrow Na7 \rightarrow Na15$ (рис. 6).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-12-00395). И.Ю. Арапова признательна Министерству науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А19-119012990095-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Isupov V.A.* // Ferroelectrics. 2005. V. 321. P. 63. https://doi.org/10.1080/00150190500259699
- House M.P., Shannon M.D., Bowker M. // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 210. https://doi.org/10.1007/s10562-008-9467-8
- Tian S.H., Tu Y.T., Chen D.S. et al. // Chem. Eng. J. 2011. V. 169. P. 31.
- https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.045
- Wang Z., Liang H., Wang Q. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2009. V. 164. P. 120. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.08.002
- Voron'ko Yu.K., Subbotin K.A., Shukshin V.E. et al. // Optic. Mater. 2006. V. 29. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.004
- Yudin V.N., Zolotova E.S., Solodovnikov S.F. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 10. P. 01307. https://doi.org/10.1002/ejic.201801307
- Sorokin N.I. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 1128. https://doi.org/10.1134/S1063783409060079
- Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 253. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031
- Savina A.A., Morozov V.A., Buzlukov A.L. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 8901. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989

- Gao J., Zhao P., Feng K. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 940. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05308
- Medvedeva N.I., Buzlukov A.L., Skachkov A.V. et al. // J. Phys. Chem., C. 2019. V. 123. P. 4729. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11654
- Ennajeh I., Georges S., Smida Y.B. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 38918. https://doi.org/10.1039/C5RA02276B
- Buzlukov A.L., Arapova I.Yu., Baklanova Y.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 144. https://doi.org/10.1039/c9cp05249f
- 14. Kozhevnikova N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 838. https://doi.org/10.1134/S0036023614080142
- Kozhevnikova N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 992. https://doi.org/10.1134/S0036023614090113
- Kozhevnikova N.M., Tsyretarova S.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 520. https://doi.org/10.1134/S0036023615040087
- Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Baklanova Y.V. et al. // Solid State Ionics. 2020. V. 351. P. 115328. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115328
- Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Suetin D.V. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 293. P. 121800. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121800
- Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 220. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.09.004
- Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 5450. https://doi.org/10.1039/c7nj00202e
- 21. *Toby B.H.* // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210. https://doi.org/10.1107/S0021889801002242
- 22. *Larson A.A.C., Von Dreele R.B.* Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748. Los Alamos, NM, 2004.
- 23. *Massiot D., Fayon F., Capron M. et al.* // Magn. Reson. Chem. 2002. V. 40. P. 70. https://doi.org/10.1002/mrc.984
- 24. *Abragam A*. The Principles of Nuclear Magnetism. UK: Clarendon Press, 1961. 599 p.
- 25. *Slichter C.P.* Principles of Magnetic Resonance. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 397 p.
- 26. Spiess H.W. // Colloid. Polym. Sci. 1983. V. 261. P. 193.
- Waugh J.S., Fedin E.I. // Sov. Phys. Solid State. 1963.
 V. 4. P. 1633.
- Hubbard P.S. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 985. https://doi.org/10.1063/1.1674167
- 29. Van der Maarel J.R.C. // Concepts Magn. Reson. 2003. V. 19A. P. 97. https://doi.org/10.1002/cmr.a.10087
- Groot L.C.A., Van der Maarel J.R.C., Leyte J.C. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2699. https://doi.org/10.1021/j100061a030
- 31. Yesinowski J.P. // J. Magn. Reson. 2015. V. 252. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.jmr.2014.12.012
- Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679. https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.786-31

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ γ-WO₃ и *h*-WO₃ В ПРИСУТСТВИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. А. Д. Филиппова^{*a*}, А. А. Румянцев^{*a*, *b*}, А. Е. Баранчиков^{*a*}, *, И. В. Колесник^{*c*}, О. С. Иванова^{*a*}, Н. Н. Ефимов^{*a*}, А. В. Хорошилов^{*a*}, В. К. Иванов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bГБОУ Школа № 185, ул. Михалковская, 3, Москва, 125008 Россия

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

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru Поступила в редакцию 15.09.2021 г. После доработки 23.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Предложен селективный метод получения однофазных порошков оксида вольфрама(VI) γ -WO₃ (моноклинная сингония) и *h*-WO₃ (гексагональная сингония), основанный на гидротермальной обработке (180–220°C) В-паравольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты (мольное соотношение вольфрама и лимонной кислоты 1 : 1 или 1 : 2.5) в диапазоне pH 0.5–2.5. Стартовое значение pH реакционных смесей оказывает ключевое влияние на фазовый состав продуктов синтеза: формирование однофазных порошков γ -WO₃ возможно при температурах 180–220°C при pH 0.5–1.0, увеличение водородного показателя до 2.0–2.5 способствует образованию *h*-WO₃. Впервые проведена оценка величин солнцезащитных факторов (SPF и UVAPF) порошков γ -WO₃ и *h*-WO₃ с использованием стандартизированной методики измерения (ГОСТ ISO 24443-2016).

Ключевые слова: оксид вольфрама, дисперсные материалы, солнцезащитный фактор, комплексы вольфрама

DOI: 10.31857/S0044457X22060083

введение

Материалы на основе оксидов вольфрама находят широкое применение в качестве фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных примесей [1-6], фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии [7–10], катализаторов [11], датчиков рН [12-14], высокочувствительных газовых сенсоров [15-21], источников тока [22] и др. Значительное внимание привлекает и антибактериальная активность оксидов вольфрама, что позволяет использовать их для создания медицинских изделий. В частности, показана эффективность WO₃ против грамположительных и грамотрицательных бактерий (например, E. coli и S. aureus) [23, 24]. Значительный интерес вызывает возможность использования нанодисперсных оксидов вольфрама для создания тераностических препаратов [25].

Функциональные характеристики оксидов вольфрама в значительной степени определяются особенностями их фазового и химического состава. В частности, для триоксида вольфрама характерен выраженный полиморфизм [26–35], дающий возможность получать материалы с заданными физико-химическими свойствами, в том числе с контролируемым значением ширины запрещенной зоны (от 3.6 до 2.6 эВ и даже меньше) [36, 37]. Наличие кислородных вакансий в структуре WO₃ определяет особенности его взаимодействия с видимым, УФ- и ближним ИК-излучением [31, 38–42], а также биологическую активность материалов на его основе [43, 44].

Физико-химические характеристики триоксида вольфрама, в частности его высокая химическая устойчивость [45] и низкая токсичность по отношению к клеткам эукариот [25], делают его привлекательным для создания фотопротекторных материалов, в том числе космецевтического назначения. В то же время в литературе практически отсутствуют данные о фотопротекторных характеристиках дисперсных материалов на основе WO₃.

Химический и фазовый состав дисперсных материалов на основе оксидов вольфрама в существенной степени определяется методом их получения. К настоящему времени разработано множество методов синтеза WO₃, включая сольвотермальный синтез [46, 47], химическое осаждение из растворов [48–50], электрохимический синтез [51, 52], физическое осаждение из газовой фазы [53] и др. Одним из наиболее удобных методов получения триоксида вольфрама является гидротермальная обработка, обеспечивающая получение материалов с заданным фазовым составом и морфологией за счет возможности варьирования в широких пределах условий проведения синтеза, включая продолжительность и температуру, состав реакционной смеси и др. [54, 55].

Известно, что введение в реакционную смесь органических молекул - полидентатных лигандов – в ряде случаев обеспечивает возможность селективного гидротермального синтеза оксилных соединений металлов с заданным химическим и фазовым составом [56-59]. Указанный подход применяется и для направленного синтеза триоксида вольфрама. Так, использование в качестве дополнительного реагента ЭДТА позволяет получать однофазный WO₃ · 0.33H₂O [60], щавелевой кислоты — $WO_3 \cdot H_2O$ [61]. В то же время имеюшиеся в литературе сведения о гидротермальном синтезе оксидов вольфрама в присутствии органических модификаторов (в том числе лимонной кислоты [62, 63]) являются достаточно ограниченными, а ключевые факторы, определяющие фазовый состав продуктов синтеза, нельзя считать установленными.

Целью настоящей работы стал анализ влияния условий синтеза (температура, стартовое значение pH) на фазовый состав оксида вольфрама, получаемого методом гидротермальной обработки в присутствии лимонной кислоты. Особое внимание было уделено определению фотопротекторных характеристик (солнцезащитные факторы SPF и UVAPF) полученных дисперсных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали Впаравольфрамат аммония ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 2.6H_2O$, ч. д. а., Вектон), соляную кислоту (ос. ч., Химмед), лимонную кислоту безводную (х. ч., Химмед), водный раствор аммиака (ч. д. а., Химмед), дистиллированную воду. Химический состав Впаравольфрамата аммония был уточнен нами ранее [17].

Для синтеза к 5 мМ раствору В-паравольфрамата аммония при постоянном перемешивании добавляли 1 М раствор лимонной кислоты $(C_6H_8O_7)$ до достижения мольных соотношений W : $C_6H_8O_7 = 1 : 1$ или 1 : 2.5. После стабилизации pH растворов (~1.7) к ним добавляли водный раствор аммиака (3 М) или соляную кислоту (2 М) до заданного значения pH (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5). Полученные реакционные смеси переносили в стальные автоклавы емкостью 100 мл с тефлоновыми вкладышами (степень заполнения 60%), которые помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до заданной температуры (180 или 220°С). Изотермическую выдержку осуществляли в течение 21 ч, после чего автоклавы извлекали и остужали на воздухе. Сформировавшиеся осадки отделяли центрифугированием (20000 об/мин, 3 мин), несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50°С в течение 48 ч на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков осуществляли с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение) в диапазоне углов 20 10°-70° с шагом 0.02° 20 и выдержкой 0.2 с/шаг. Индицирование дифрактограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF2 (2012). Оценку размеров областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) проводили по формуле Шеррера, профили пиков аппроксимировали псевдофункциями Войта.

Величину удельной поверхности (S_{yg}) порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (КАТА-КОН, Россия) с использованием модели Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) по 5 точкам в диапазоне парциальных давлений азота 0.05–0.25. Перед измерениями проводили дегазацию образцов в потоке сухого гелия при 180°C в течение 30 мин.

Анализ химического состава образцов методом инфракрасной (**ИК**) спектроскопии проводили с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Perkin Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения в интервале частот 400–4000 см⁻¹ при спектральном разрешении 1 см⁻¹.

Для регистрации спектров диффузного отражения использовали модульный спектрометр Ocean Optics QE65000, снабженный интегрирующей сферой Ocean Optics ISP-50-8-R-GT и источником излучения Ocean Optics HPX-2000. Анализ проводили в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм с шагом 0.8 нм.

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

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию проводили в атмосфере искусственного воздуха (50 мл/мин) в интервале температур 20–1000°С на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter в платиновых тиглях с крышкой. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин. Калибровки по чувствительности и температуре проводили по металлическим стандартам компании Netzsch.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на радиоспектрометре Bruker Elexsys E-680X в Х-диапазоне (рабочая частота 9.8 ГГц) при комнатной температуре, амплитуде модуляции 5 Гс и мощности СВЧ-излучения 2 мВт. Время развертки — 120 с.

Фотокаталитическую активность порошков триоксида вольфрама анализировали в модельной реакции фоторазложения кристаллического фиолетового. Для этого суспензию фотокатализатора (1.5 мг) в водном растворе красителя (0.0196 мМ) помещали в кювету (полиметилметакрилат) с длиной оптического пути 10 мм. Суспензии предварительно термостатировали при 37°С в течение 45 мин при перемешивании для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. В качестве источника излучения использовали дейтериево-галогеновую лампу Ocean Optics HPX-2000. Спектры поглощения суспензий регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics OE65000 с интервалом 3−5 мин в течение 180 мин. В качестве контрольного образца использовали водный раствор кристаллического фиолетового той же концентрации, не содержащий оксида вольфрама. Оптическую плотность суспензий определяли на длине волны 590 нм, соответствуюшей максимуму поглошения кристаллического фиолетового.

Фотопротекторные характеристики (величина солнцезащитного фактора (SPF) и величина защитного фактора от ультрафиолетового излучения спектра A (UVAPF)) порошков определяли в соответствии с международным стандартом ГОСТ ISO 24443-2016. Готовили однородную суспензию, состоящую из 0.2 г анализируемого порошка и 1.8 г раствора, содержащего 9.9 мас. % H₂O, 90 мас. % глицерина, 0.1 мас. % додецилсульфата натрия. Суспензию (35 мг) равномерно распределяли по поверхности подложки ЗМ^{тм} Transpore[™] Таре (площадь 26.9 см²). Для определения величин SPF и UVAPF регистрировали спектры в режиме диффузного отражения в диапазоне длин волн 290-400 нм с помошью спектрометра Perkin Elmer Lambda 950, снабженного интегрирующей сферой диаметром 150 мм. В качестве образца сравнения использовали подложку 3М[™] Тranspore[™] Таре, покрытую раствором додецилсульфата натрия в водно-глицериновой смеси идентичного состава, не содержащей порошка WO₃. Для корректного определения значений UVAPF и SPF облучение образцов проводили с использованием источника ATLAS MTS Suntest CPS+, имитирующего солнечное излучение. Дозу излучения рассчитывали исходя из спектров поглощения образцов по методике, описанной в стандарте ГОСТ ISO 24443-2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА порошков, полученных гидротермальной обработкой реакционных смесей, содержащих В-паравольфрамат аммония и лимонную кислоту, приведены на рис. 1 и в табл. 1. Из приведенных данных следует, что основным фактором, определяющим фазовый состав продуктов гидротермального синтеза при выбранных условиях, является стартовое значение pH реакционных смесей.

Так, гидротермальная обработка В-паравольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты при pH 0.5 во всех случаях приводит к образованию однофазного γ -WO₃ (PDF2 72-1465). Аналогичным образом при стартовых значениях pH 2.0 и 2.5 во всех случаях происходит формирование однофазного *h*-WO₃ (PDF2 33-1387). Выход однофазного γ -WO₃ составил ~90%, а однофазного *h*-WO₃ – около 70%. Согласно результатам проведенных нами дополнительных экспериментов, при стартовых значениях pH > 4 гидротермальная обработка не приводит к формированию твердофазных продуктов.

В промежуточном диапазоне стартовых значений рН (1.0 и 1.5) в ряде случаев наблюдалось образование многофазных порошков, в которых наряду с у-WO₃ присутствовал гидратированный триоксид вольфрама WO₃ · 0.33H₂O, кристаллизующийся в орторомбической сингонии (PDF2 72-199). Формированию WO₃ · 0.33H₂O способствовала относительно низкая температура гидротермальной обработки (180°С). Данное наблюдение соответствует сведениям о закономерностях фазообразования при гидротермальном синтезе оксидов вольфрама. Вангом и соавт. в гидротермальных условиях при температуре 140°С были получены двухфазные смеси, содержащие $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ и γ -WO₃, а при более высоких температурах (180 и 220°С) – однофазные порошки у-WO₃ [64]. Ли с соавт. показали, что увеличение продолжительности гидротермальной обработки при 180°С способствует превращению WO3 · 0.33H2O в безводный у-WO₃ [65]. Таким образом, полученные нами данные подтверждают высказанные ранее предположения о закономерностях фазовых превращений при формировании γ-WO₃ в гидротермальных условиях [66].

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые предположения о характере влияния лимонной кислоты и pH на особенности формирования WO₃ в гидротермальных условиях. Величина pH раствора В-паравольфрамата аммония (5 мМ) составляет ~6.2. При



Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм порошков оксида вольфрама, полученных гидротермальной обработкой смесей В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты (мольное соотношение $W: C_6H_8O_7 = 1:1$) при температурах 180 (а) и 220°C (б). Стартовое значение рН реакционных смесей составляет 0.5 (1), 1.5 (2), 2 (3).

этом значении водородного показателя термодинамически устойчивым в водных растворах является изополианион состава $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ [67]. При добавлении лимонной кислоты к раствору В-паравольфрамата аммония происходит уменьшение pH до ~1.7. В водных растворах при pH 1–2 вольфрам преимущественно находится в форме аниона $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ [67].

При добавлении в реакционную смесь водного раствора аммиака и увеличении pH до 2.0 или 2.5 происходит образование метавольфрамат-аниона α -[H₂W₁₂O₄₀]^{6–} [67], структура которого характеризуется наличием оси симметрии C_3 и включает в себя кольцевой фрагмент, состоящий из шести сочлененных ребрами октаэдров [WO₆].

При добавлении в реакционную смесь соляной кислоты и уменьшении pH до 0.5 или 1.0 в результате быстрой поликонденсации изополианионов $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ образуется гидратированный аморфный триоксид вольфрама $WO_3 \cdot nH_2O$ [68]. При этом в нем сохраняется структурный мотив, присущий изополианионам $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, которые характеризуются наличием оси симметрии C_4 и включают в себя сочлененные через вершины и грани октаэдры $[WO_6]$ [69]. Таким образом, можно предположить, что структура изополианиона, устойчивого в том или ином диапазоне pH, является существенным фактором, определяющим кристаллическую структуру оксида вольфрама, кристаллизующегося в гидротермальных условиях. В частности, симметрия структуры h-WO₃ позволяет рассматривать ее в качестве производной структуры метавольфрамат-аниона α -[H₂W₁₂O₄₀]^{6–} [69].

Высказанные выше предположения не учитывают химических процессов, протекающих при взаимодействии анионов вольфрамовых кислот с лимонной кислотой (цитрат-анионами). Отметим, что в выбранном диапазоне pH (0.5–2.5) лимонная кислота ($pK_{a_1} = 3.14, 20^{\circ}$ С) присутствует преимущественно в недиссоциированной форме либо в форме однозарядного аниона [70].

Проведенный обзор литературы показал, что особенности взаимодействия анионов вольфрамовых кислот с лимонной кислотой остаются в значительной степени неизученными. Согласно имеющимся экспериментальным данным [71, 72], в диапазоне pH 1–10 возможно существование различных цитратных комплексов вольфрама, являющихся преимущественно моноядерными или биядерными. В биядерных комплексах в

t °C	Параметр	pH							
<i>i</i> , C	Параметр	0.5	1	1.5	2	2.5			
	Мольное соотношение $W: C_6H_8O_7 = 1:1$								
180	Фазовый состав	γ-WO ₃	γ -WO ₃ +	γ -WO ₃ +	<i>h</i> -WO ₃	<i>h</i> -WO ₃			
			$+$ WO ₃ \cdot 0.33H ₂ O	$+$ WO ₃ \cdot 0.33H ₂ O					
	<i>D</i> _{ОКР} , нм	75	73	82	20	25			
	$S_{\rm yg},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	3	_	5	_	37			
220	Фазовый состав	γ-WO ₃	γ-WO ₃	γ-WO ₃	<i>h</i> -WO ₃	<i>h</i> -WO ₃			
	<i>D</i> _{ОКР} , нм	82	76	71	46	51			
	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$	7	_	7	_	10			
	·	Мольно	е соотношение W	$V: C_6H_8O_7 = 1:2.5$	5	ļ			
180	Фазовый состав	γ-WO ₃	γ-WO ₃	γ -WO ₃ +	<i>h</i> -WO ₃	<i>h</i> -WO ₃			
				$+$ WO ₃ \cdot 0.33H ₂ O					
	<i>D</i> _{ОКР} , нм	61	57	50	21	22			
	$S_{\rm yg}$, м ² /г	11	_	21	_	31			
220	Фазовый состав	γ-WO ₃	γ-WO ₃	γ-WO ₃	<i>h</i> -WO ₃	<i>h</i> -WO ₃			
	<i>D</i> _{ОКР} , нм	61	57	80	40	41			
	$S_{ m yg}$, м $^2/\Gamma$	8	—	20	—	18			

Таблица 1. Фазовый состав и физико-химические характеристики образцов триоксида вольфрама, полученных гидротермальным методом в присутствии лимонной кислоты

зависимости от pH сочленение октаэдров [WO₆] реализуется через один или два мостиковых атома кислорода. Можно предположить, что характер сочленения октаэдров [WO₆] в цитратных комплексах вольфрама (через ребра или вершины) оказывает определенное влияние на структуру кристаллических оксидов вольфрама, формирующихся в гидротермальных условиях. Отметим, что при pH < 1 в условиях быстрой поликонденсации вольфрамсодержащих анионов с образованием аморфного гидратированного оксида вольфрама такое влияние может быть незначительным.

Согласно данным растровой электронной микроскопии, для порошков γ-WO₃ характерно наличие частиц в форме параллелепипедов размером порядка 200 нм (рис. 2а), типичных для моноклинного оксида вольфрама [54]. В свою очередь, для гексагональной модификации оксида вольфрама характерны частицы в форме стержней длиной до 1 мкм (рис. 2б), что также согласуется с литературными данными [62]. Повышение температуры гидротермальной обработки приводит к увеличению размера частиц гексагонального оксида вольфрама почти в два раза (от 285 до 600 нм по длине и от 30 до 70 нм по толщине), что можно объяснить ростом частиц по механизму растворения—кристаллизации (созревание Оствальда).

Профильный анализ дифрактограмм показал, что значения D_{OKP} для γ -WO₃, полученного при

различных условиях синтеза, являются практически идентичными и составляют 60–80 нм. Для порошков гексагонального оксида вольфрама, полученного при 180°С характерна более высокая степень дисперсности ($D_{OKP} = 20-25$ нм). Повышение температуры гидротермальной обработки до 220°С приводит к практически двукратному росту размера OKP *h*-WO₃ (до 40–50 нм).

На рис. За приведены результаты термического анализа порошка моноклинного оксида вольфрама, полученного при мольном соотношении $W: C_6H_8O_7 = 1:1, pH 0.5$ и температуре 220°C.

Образец γ -WO₃ демонстрирует общую потерю массы около 1%, что соответствует удалению адсорбированной и химически связанной воды. Потеря массы при температурах 200–550°С может указывать на присутствие в образце примеси аморфного гидратированного оксида вольфрама (менее 1%).

В целом, термические эффекты, наблюдаемые при нагреве γ-WO₃, соответствуют литературным данным [73]. По-видимому, процесс дегидратации вероятной примесной аморфной фазы не позволяет различить слабый эндотермический эффект (~75 Дж/моль), соответствующий переходу моноклинного WO₃ в орторомбический WO₃, который должен наблюдаться при температуре ~330°C. Эндотермический эффект при 740°C со-



Рис. 2. Типичные результаты РЭМ порошков γ -WO₃ (а) и *h*-WO₃ (б). Образцы получены гидротермальной обработкой смеси В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты в мольном соотношении W: C₆H₈O₇ = 1 : 1 при 180°C. Стартовое значение pH составляет 0.5 (а), 2.5 (б).



Рис. 3. Результаты термического анализа γ -WO₃ (а) и *h*-WO₃ (б). Образцы получены гидротермальной обработкой при 220°С, мольное соотношение W : C₆H₈O₇ = 1 : 1, стартовое значение pH 0.5: термогравиметрический (*I*), дифференциальный термический анализ в режиме нагрева (*2*).

ответствует фазовому переходу орторомбического WO₃ в высокотемпературную моноклинную модификацию ($P2_1/c$). При 795°С происходит образование низкотемпературной тетрагональной модификации WO₃ (P4/ncc), которая при 890°С переходит в высокотемпературную тетрагональную модификацию (P4/mmm). Отметим, что фазовый состав порошка после термического анализа соответствовал γ -WO₃ (PDF2 72-1465), что согласуется с полностью обратимым характером всех перечисленных фазовых превращений [73].

На термограмме гексагонального оксида вольфрама (рис. 3б) эндотермические эффекты при 180 и 380°С соответствуют, по-видимому, удалению воды и ионов аммония, присутствующих в туннелях кристаллической структуры h-WO₃ [74]. Интерпретация природы превращений, протекающих в диапазоне 450–650°С, является неоднозначной. Вероятнее всего, значительный экзотермический эффект при 480°С связан с кристаллизацией промежуточной фазы, которая при нагревании до 580°С разрушается с образованием γ-WO₃.

Для получения более детальной информации о характере превращений, протекающих при нагревании гексагонального оксида вольфрама, был проведен анализ дифрактограмм порошков h-WO₃, нагретых в алундовых (5 мл) тиглях в муфельной печи на воздухе со скоростью 10 град/мин до температур 510, 532 и 562°C с быстрой закалкой на воздухе (рис. 4). Полученные данные указывают на то, что при нагревании



Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм порошков h-WO₃: исходный образец (I) (условия получения см. рис. 3); образцы, полученные нагревом исходного образца до 510 (2), 532 (3) и 562°C (4).

h-WO₃ кристаллическая структура порошка изменяется — наблюдается исчезновение рефлекса (001), сдвиг рефлекса (200) в область больших углов и появление новых рефлексов, расположенных близко к рефлексам (001) и (210) исходного порошка. По-видимому, в диапазоне температур 450—550°С формируется промежуточная модификация WO₃ со структурой, близкой к гексагональной.

При нагревании образца h-WO₃ выше 650°C регистрируются все фазовые переходы, характерные для безводного WO₃. Фазовый состав порошка h-WO₃ после нагрева до 1000°C и последующего охлаждения соответствовал γ -WO₃.

В ИК-спектрах порошков γ -WO₃ и *h*-WO₃, полученных гидротермальным методом, присутствуют полосы поглощения, отвечающие характеристическим частотам колебаний связей W–O–W (680, 803 см⁻¹ для γ -WO₃ и 748, 860 см⁻¹ для *h*-WO₃) и W–O (1012 см⁻¹ для γ -WO₃ и 963, 1384 см⁻¹ для *h*-WO₃) [75, 76]. В ИК-спектрах также присутствуют полосы поглощения при 3180 см⁻¹ (v(OH)) и 1606, 1585, 1420 см⁻¹ (δ (OH)), что указывает на присутствие воды в полученных



Рис. 5. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области образцов h-WO₃ (1) и γ-WO₃ (2). Образцы получены гидротермальной обработкой смеси В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты (мольное соотношение W: C₆H₈O₇ = 1 : 1, 220°C) при стартовых значениях pH 2.5 (1), 0.5 (2).

порошках. Полоса поглощения при 1038 см⁻¹ соответствует колебаниям $\delta(W-O-H)$. Согласно данным ИК-спектроскопии, в порошках не обнаружено примесей органических соединений — лимонной кислоты или продуктов ее превращений.

Оптические характеристики порошков оксида вольфрама определяли методом спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне (рис. 5). Отметим, что для порошков γ -WO₃ характерна желтая окраска, что согласуется с полученными спектрами. Для порошков *h*-WO₃ характерна синяя окраска, что также согласуется с положением максимума отражения при ~450 нм.

Расчет с использованием функции Кубелки– Мунка позволил провести оценку оптической ширины запрещенной зоны, которая составила 2.8 эВ для γ -WO₃ и 3.1 эВ для *h*-WO₃, что согласуется с литературными данными [77, 78].

Интенсивную окраску (зеленую или синюю) оксида вольфрама обычно связывают с присутствием в его структуре центров W⁺⁵ [79], обладающих парамагнитными свойствами [80]. Наличие таких центров в порошках *h*-WO₃ было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии (рис. 6). В спектре ЭПР таким центрам соответствует характерный синглетный сигнал (352 мТ), соответствующий значению *g*-фактора 1.989, что удовлетворительно согласуется с данными [81, 82]. Отметим, что спектр ЭПР γ -WO₃ не содержит сигналов, это служит косвенным подтверждением стехиометрического состава данного соединения [83].



Рис. 6. ЭПР-спектры образцов *h*-WO₃ (1) и γ -WO₃ (2). Образцы получены гидротермальной обработкой смеси В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты (мольное соотношение W : C₆H₈O₇ = 1 : 1, 220°C) при стартовых значениях pH 2.5 (1), 0.5 (2).

Оценка фотокаталитической активности порошков WO₃ была проведена с использованием модельной реакции фоторазложения красителя кристаллического фиолетового [84]. Установлено, что порошки оксида вольфрама как моноклинной, так и гексагональной модификации не проявляют выраженных фотокаталитических свойств. Степень разложения красителя (пропорциональная интенсивности оптического поглощения на соответствующей длине волны) в ходе эксперимента продолжительностью 90 мин составила не более 5%. В аналогичных условиях степень разложения красителя в присутствии коммерческого фотокатализатора Evonik AEROX-IDE® TiO2 P25 составляет ~45%, а в присутствии пигмента Kronos® 2971 (кристаллический рутил), одобренного к использованию в качестве пищевой добавки и компонента косметических средств, - около 30%. Относительно низкая фотокаталитическая активность оксидов вольфрама может быть связана с быстрой рекомбинацией носителей заряда [85]. Такая рекомбинация может происходить на дефектах структуры, в том числе на поверхности частиц оксида вольфрама,

Таблица 2. Значения солнцезащитных факторов оксида вольфрама и коммерческого пигмента Kronos® 2971

Материал	SPF	UVAPF
<i>m</i> -WO ₃	4.6	4.3
<i>h</i> -WO ₃	2.6	2.1
Kronos® 2971 [88]	4.3	7.1

которая, вероятно, покрыта слоем аморфизованного гидратированного оксида.

Низкая фотокаталитическая активность триоксида вольфрама позволяет рассматривать его в качестве альтернативы известным неорганическим УФ-фильтрам на основе кристаллических ZnO и TiO₂, используемых в составе солнцезащитной косметики [86, 87].

УФ-протекторные свойства материала могут быть количественно охарактеризованы величиной фактора защиты от ультрафиолетового излучения. Численное значение SPF представляет собой коэффициент защиты от излучения, вызывающего появление эритемы (покраснения кожи). Математическая обработка результатов спектроскопии поглощения в УФ-диапазоне позволяет скорректировать результаты определения солнцезащитных факторов (SPF и UVAPF) и привести их к значениям, получаемым методом *in vivo*. Результаты расчетов в сравнении с литературными данными представлены в табл. 2.

Таким образом, полученные значения солнцезащитных факторов для γ -WO₃ и *h*-WO₃ сопоставимы с соответствующими характеристиками используемых в косметической промышленности неорганических УФ-фильтров [88]. Отметим, что УФ-протекторные характеристики гексагонального оксида вольфрама уступают таковым для моноклинной модификации WO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведен подробный анализ влияния условий синтеза (температура и водородный показатель) на фазовый состав и морфологию оксидов вольфрама, полученных гидротермальным методом в присутствии лимонной кислоты. Предложен селективный метод синтеза однофазных высокодисперсных порошков у-WO₃ и h-WO₃. Установлено, что стартовое значение pH реакционной смеси является ключевым фактором, определяющим фазовый состав продуктов синтеза. Полученные порошки у-WO₃ и h-WO₃ xaрактеризуются крайне низкой фотокаталитической активностью в реакции фотоиндуцированного разложения кристаллического фиолетового. С использованием стандартизированной методики измерения (ГОСТ ISO 24443-2016) показано, что порошки γ-WO₃ и *h*-WO₃ проявляют выраженные УФ-протекторные свойства, определены значения солнцезащитных факторов (SPF и UVAPF) полученных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Habazaki H. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. № 26. P. 4181.
 - https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00435-8
- Mendieta-Reyes N.E., Díaz-García A.K., Gómez R. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 3. P. 1903. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03047
- 3. *Hunge Y.M., Mahadik M.A., Mohite V.S. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2016. V. 27. № 2. P. 1629. https://doi.org/10.1007/s10854-015-3934-y
- Gao X., Xiao F., Yang C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 19. P. 5831. https://doi.org/10.1039/c3ta10724h
- Cong S., Geng F., Zhao Z. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 47. P. 10518. https://doi.org/10.1002/adma.201601109
- Morales W., Cason M., Aina O. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 20. P. 6318. https://doi.org/10.1021/ja8012402
- Granqvist C.G. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 1789.
- https://doi.org/10.1002/adma.200300378 8. Svensson J.S.E.M., Granqvist C.G. // Sol. Energy Ma-
- ter. 1984. V. 11. № 1–2. P. 29. https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90025-X
- Simchi H., McCandless B.E., Meng T. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 617. P. 609. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.047
- 10. *Zheng H., Tachibana Y., Kalantar-zadeh K.* // Langmuir, 2010. V. 26. № 24. P. 19148. https://doi.org/10.1021/la103692y
- Ghashghaee M., Ghambarian M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1570. https://doi.org/10.1134/S0036023618160015
- Drensler S., Walkner S., Mardare C.C. et al. // Phys. Status Solidi. 2014. V. 211. № 6. P. 1340. https://doi.org/10.1002/pssa.201330376
- Fenster C., Smith A.J., Abts A. et al. // Electrochem. Commun. 2008. V. 10. № 8. P. 1125. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.008
- Santos L., Neto J.P., Crespo A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 15. P. 12226. https://doi.org/10.1021/am501724h
- Li X.L., Lou T.J., Sun X.M. et al. // Inorg. Chem. 2004.
 V. 43. № 17. P. 5442. https://doi.org/10.1021/ic049522w
- Polleux J., Gurlo A., Barsan N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 45. № 2. P. 261. https://doi.org/10.1002/anie.200502823
- 17. Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 3. P. 1758. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1668-3

- Staerz A., Somacescu S., Epifani M. et al. // ACS Sensors. 2020. V. 5. № 6. P. 1624. https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00113
- Punetha D., Pandey S.K. // IEEE Sens. J. 2020. V. 20. № 24. P. 14617. https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3009661
- 20. *Duraisami M.S., Parasuraman K.* // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2020. V. 11. № 5. P. 578. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-5-578-589
- 21. Duraisami M.S., Anburaj D.B., Parasuraman K. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2021. V. 12. № 3. P. 291.
 - https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-291-302
- Huang K., Pan Q., Yang F. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2008. V. 41. № 15. P. 155417. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/155417
- 23. Gondal M.A., Dastageer M.A., Khalil A. // Catal. Commun. 2009. V. 11. № 3. P. 214. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.011
- 24. Mazrad Zihnil A.I., In I., Park S.Y. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 59. P. 54486. https://doi.org/10.1039/C6RA08180K
- Han B., Popov A.L., Shekunova T.O. et al. // J. Nanomater. 2019. V. 2019. P. 5384132. https://doi.org/10.1155/2019/5384132
- Greenwood N.N., Earnshaw A. Chromium, Molybdenum and Tungsten // Chem. Elem. Elsevier, 1997. P. 1002.
 https://doi.org/10.1016/JD078.0.7506.2265.0.50020.0

https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50029-8

- 27. *Gerand B., Nowogrocki G., Guenot J. et al.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 29. № 3. P. 429. https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3
- 28. Wiseman P.J., Dickens P.G. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. № 3. P. 374. https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90225-9
- 29. *Kollender J.P., Mardare A.I., Hassel A.W.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 4. P. H187. https://doi.org/10.1149/2.0711503jes
- *Zhao Z.-G., Miyauchi M.* // J. Phys. Chem. C. 2009.
 V. 113. № 16. P. 6539. https://doi.org/10.1021/jp900160u
- 31. *Magnéli A., Andersson G., Blomberg B. et al.* // Anal. Chem. 1952. V. 24. № 12. P. 1998. https://doi.org/10.1021/ac60072a039
- 32. *Williamson E.H., Yao N.* Tungsten Oxide Nanorods: Synthesis, Characterization, and Application // Nanotechnol. Catal. N.Y.: Springer, 2007. P. 115. https://doi.org/10.1007/978-0-387-34688-5_8
- Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten. Boston: Springer US, 1999. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9
- 34. Baker H. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, 1998. V. 3.
- Trasorras J.R.L., Wolfe T.A., Knabl W. et al. Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds // Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Weinheim: Wiley, 2016. P. 1.

https://doi.org/10.1002/14356007.a27_229.pub2

 Smith W., Zhang Z.-Y., Zhao Y.-P. // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 2007. V. 25. № 6. P. 1875.

https://doi.org/10.1116/1.2799968

- 37. Sivakumar R., Gopalakrishnan R., Jayachandran M. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2007. V. 29. № 6. P. 679. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.017
- Hjelm A., Granqvist C.G., Wills J.M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 4. P. 2436. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.2436
- 39. Xin Y., Zhou H., Ni X. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 71. P. 57757.
- https://doi.org/10.1039/C5RA09518B
 40. *Regragui M., Jousseaume V., Addou M. et al.* // Thin Solid Films. 2001. V. 397. № 1–2. P. 238.
- https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01405-5
 41. Yan J., Wang T., Wu G. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 1580.
 - https://doi.org/10.1002/adma.201404792
- Vasilopoulou M., Davazoglou D. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2013. V. 16. № 5. P. 1196. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.02.006
- 43. Popov A.L., Han B., Ermakov A.M. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 108. P. 110494. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110494
- Popov A.L., Balko O.B., Baranchikov A.E. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2017. V. 178. P. 395. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.021
- 45. *Pourbaix M.* // Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National A, 1974.
- Fan Y., Xi X., Liu Y. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2020.
 V. 140. № October 2019. P. 109380. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109380
- 47. Choi H.G., Jung Y.H., Kim D.K. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 6. P. 1684. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00341.x
- 48. Susanti D., Diputra A.A.G.P., Tananta L. et al. // Front. Chem. Sci. Eng. 2014. V. 8. № 2. P. 179. https://doi.org/10.1007/s11705-014-1431-0
- 49. Tasaso A., Ngaotrakanwiwat P. // Energy Procedia. 2015. V. 79. P. 704. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.546
- Livage J., Ganguli D. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2001. V. 68. № 3–4. P. 365. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00369-X
- Meulenkamp E.A. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 5. P. 1664. https://doi.org/10.1149/1.1837657
- 52. Baeck S.H., Jaramillo T., Stucky G.D. et al. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 8. P. 831. https://doi.org/10.1021/n1025587p
- 53. Xia Z., Wang H., Su Y. et al. // Coatings. 2020. V. 10. № 6. P. 577. https://doi.org/10.3390/coatings10060577
- 54. Wenderich K., Noack J., Kärgel A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 7. P. 917. https://doi.org/10.1002/ejic.201701156
- 55. Ghosh K., Roy A., Tripathi S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 29. P. 7307. https://doi.org/10.1039/c7tc01714f
- 56. Zhang H., Yang D., Li D. et al. // Cryst. Growth Des. 2005. V. 5. № 2. P. 547. https://doi.org/10.1021/cg049727f

- 57. Cho S., Jang J.-W., Jung S.-H. et al. // Langmuir. 2009. V. 25. № 6. P. 3825. https://doi.org/10.1021/la804009g
- 58. Fattakhova Z.A., Zakharova G.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 480. https://doi.org/10.1134/S0036023620040051
- 59. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459. https://doi.org/10.1134/S003602362004018X
- 60. *Ma Y.L., Zhang L., Cao X.F. et al.* // CrystEngComm. 2010. V. 12. № 4. P. 1153. https://doi.org/10.1039/b915363b
- 61. *Li J., Liu X., Cui J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 19. P. 10108. https://doi.org/10.1021/am508121p
- Wang X., Zhang H., Liu L. et al. // Mater. Lett. 2014.
 V. 130. P. 248. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.138
- 63. Sánchez-Martínez D., Martínez-De La Cruz A., López-Cuéllar E. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 2. P. 691. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.024
- 64. Wang L., Hu H., Xu J. et al. // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 17. P. 2955. https://doi.org/10.1557/jmr.2019.189
- Li J., Huang J., Wu J. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 6. P. 4495. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.025
- 66. Bushkova T.M., Egorova A.A., Khoroshilov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 496. https://doi.org/10.1134/S0036023621040070
- 67. *Gumerova N.I., Rompel A.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 21. P. 7568. https://doi.org/10.1039/D0CS00392A
- Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. et al. Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State. Weinheim: Wiley, 2000. 321 p. ISBN: 978-0-471-97056-9 2000. P. 321.
- G9. Juelsholt M., Lindahl Christiansen T., Jensen K.M.Ø. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 8. P. 5110. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12395
- 70. Apelblat A. Citric Acid. Cham: Springer Int. Publ., 2014 https://doi.org/10.1007/978-3-319-11233-6
- Cruywagen J.J., Krüger L., Rohwer E.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991. № 7. P. 1727. https://doi.org/10.1039/DT9910001727
- 72. Cervilla A., Ramirez J.A., Llopis E. // Trans. Met. Chem. 1986. V. 11. № 5. P. 186. https://doi.org/10.1007/BF01064255
- 73. *Han B., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 4. P. 1533. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09345-z
- 74. *Szilágyi I.M., Pfeifer J., Balázsi C. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 94. № 2. P. 499. https://doi.org/10.1007/s10973-007-8601-y
- 75. Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 2. P. 235. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8
- 76. *Muresan L., Popovici E.J., Tomsa A.R. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. V. 10. № 9. P. 2261.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- 77. Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 20. https://doi.org/10.1063/1.3421540
- 78. Gondal M.A., Bagabas A., Dastageer A. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 323. № 1–2. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.03.019
- 79. *Woodward P.M., Sleight A.W., Vogt T.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 131. № 1. P. 9. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7268
- Kleperis J.J., Cikmach P.D., Lusis A.R. // Phys. Status Solidi. 1984. V. 83. № 1. P. 291. https://doi.org/10.1002/pssa.2210830132
- Wang Z., Wang D., Sun J. // Sensors Actuators, B: Chem. 2017. V. 245. P. 828. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.038
- Liu Q., Wang F., Lin H. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 17. P. 4399. https://doi.org/10.1039/C8CY00994E

- Zhang R., Ning F., Xu S. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 274. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.109
- 84. Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2015. V. 303–304. P. 36. https://doi.org/10.1016/i.jphotochem.2015.01.010
- Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 235. P. 185. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.015
- 86. *Smijs T., Pavel //* Nanotechnol. Sci. Appl. 2011. P. 95. https://doi.org/10.2147/NSA.S19419
- Tsuzuki T., He R., Wang J. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2012. V. 9. № 10/11/12. P. 1017. https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.049463
- Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 169. P. 105099. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОКСИДА МЕДИ(II) В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ С ГЛИЦИНОМ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. В. Д. Журавлев^{а,} *, Л. В. Ермакова^а, Ш. М. Халиуллин^а, В. Г. Бамбуров^а, Т. А. Патрушева^а, Н. М. Поротникова^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: zhvd@ihim.uran.ru Поступила в редакцию 08.09.2021 г. После доработки 15.10.2021 г. Принята к публикации 24.10.2021 г.

Рассмотрено влияние соотношения лимонной кислоты ($\phi = 0.5 - 1.3$) и глицина ($\phi = 0.5$; 0.7–0.9) на скорость реакций горения, фазовый состав и размерность порошка CuO_x, получаемого из раствора нитрата меди, в условиях открытого и "закрытого" реакторов. Моделирование реакций горения при синтезе CuO_x показало, что расчеты T_{max} по уравнению, выведенному для синтеза в реакциях горения, возможны и для реакций термолиза или пиролиза. Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии изучены формирование, морфология и дисперсность образцов после окончания реакции горения и термообработки при 500°C. Характеристики профилей горения демонстрируют переход от режима объемного горения к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу и далее к термолизу ксерогелей при увеличении содержания лимонной кислоты. Установлено, что замедление скорости окислительно-восстановительных реакций не снижает потери CuO за счет уноса меди в составе органических летучих компонентов.

Ключевые слова: Solution Combustion Synthesis, CuO, Cu, Cu₂O, максимальная температура горения **DOI:** 10.31857/S0044457X22060265

введение

Керамика на основе оксида меди(II) относится к материалам с гигантской диэлектрической проницаемостью и хорошей термической стабильностью [1, 2]. Кроме того, CuO – потенциальный материал для фотоники, газовых катализаторов, биосенсоров, суперпроводников и суперконденсаторов [3-6]. Для получения нано- и тонкодисперсных порошков CuO используют различные методы. Так, авторы [7] использовали низкотемпературный гидротермальный метод для синтеза наноструктурного оксида меди из ацетата меди с 2-пиперидилметанолом. Синтез выполнен в автоклаве при температурах 100-200°С. В работе [1] CuO получали полимеризацией нитрата меди с акриловой кислотой с последующим прокаливанием при 500°С в течение 6 ч на воздухе. В работе [8] синтез вели в реакции горения из раствора нитрата меди и глицина (мочевины) в условиях стехиометрического содержания топлива и окислителя. Растворы упаривали и переносили в муфельную печь, нагретую до 450°С, выдерживали в ней в течение 1.5 ч и получали чистый моноклинный оксид меди. Синтез CuO, Cu и CuNi в реакциях горения нитрата меди и карбогидразида при отношении топливо/окислитель от 0.5 до 2.0

описан в работе [9]. Сжигание раствора проводили в печи, нагретой до 350°С.

Реакции горения из растворов (Solution Combustion Synthesis (SCS)) [10-21] активно используют в качестве быстрого и с минимальной экологической нагрузкой метода получения простых и сложных оксидов, композитов на их основе, подложек для катализаторов. Однако большинство авторов, как правило, делают акцент на свойствах получаемых материалов, не изучая возможности метода. Обычно синтез ведут в малых, можно сказать в микроколичествах (менее 2-3 г), а финальную часть окислительно-восстановительного процесса – горение получаемого ксерогеля проводят в закрытых муфельных печах [8, 9]. Это может быть оправдано при синтезе оксидов с участием активных восстановителей, например, из растворов нитрата меди с глицином, когда реакция протекает достаточно бурно с выносом прекурсора из реактора [22]. Отличительной особенностью топлива, имеющего в своем составе аминогруппы, является разложение или деструкция с выделением аммиака (NH₃) при нагревании. При одновременном выделении диоксида азота (NO₂) от распада нитратных групп образуется гипергольная смесь двух газов, которая самовоспламеняется и горит очень бурно, вовлекая в реакцию остальную часть ксерогеля [23]. Увеличение массы получаемого оксида при постоянной открытой площади реактора также приводит к увеличению температуры горения [24] и, как следствие, к возрастанию скорости выхода отходящих газов и выносу материала. Для снятия ограничений по интенсивности реакции и массе получаемого материала можно использовать его избыток по сравнению со стехиометрическим отношением топливо/окислитель [25, 26] или менее энергичный восстановитель в топливо, например, карбоновые кислоты [20, 27, 28]. Также в реакционном растворе заменяют часть активного восстановителя на менее активный, имеющий более длинную цепочку углеродных атомов [29].

В настоящей работе исследовано влияние состава двойного топлива, состоящего из глицина и лимонной кислоты, на фазовый состав прекурсоров при синтезе оксида меди(II), размерность и морфологию порошков оксидов меди. Измерены температуры реакций горения и рассчитаны теоретические температуры горения с учетом фазового состава полученных прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали нитрат меди (ч. д. а.), глицин (х. ч.) и лимонную кислоту 1-водную (ч.) Для проведения эксперимента в 150 мл раствора нитрата меди, содержащего 135.78 г/л Сu(NO₃)₂, вносили навески глицина и лимонной кислоты в расчете на синтез 8.64 г CuO и в соответствии с выбранными значениями φ, после чего исходный раствор приобретал pH 2.

Синтез вели в открытом цилиндрическом алюминиевом реакторе объемом 2 л с площадью открытой поверхности 346 см². Количество глицина и лимонной кислоты для условий стехиометрии ($\phi = 1$) рассчитывали по уравнениям:

$$Cu(NO_3)_2 + 1.11NH_2CH_2COOH → → CuO + 1.555N_2 + 2.7775H_2O + 2.22CO_2.$$
(1)

$$Cu(NO_3)_2 + 0.555C_6H_8O_7 \cdot H_2O \rightarrow → CuO + N_2 + 2.775H_2O + 3.33CO_2.$$
 (2)

В первой серии экспериментов (открытый реактор) количество глицина составляло 50, 70, 80 и 90% от стехиометрического значения ($\phi_{r\pi} = 0.5$, 0.7, 0.8, 0.9). В каждом опыте с определенным содержанием глицина количество лимонной кислоты изменялось от $\phi_{\pi\mu\mu} = 0.5$ до $\phi_{\pi\mu\mu} = 1.3$.

Вторую серию опытов ($\phi_{r\pi} = 0.5, 0.7$ и $\phi_{\pi um} = 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$) выполняли в "закрытом" реакторе, т.е. в реакторе, закрытом сверху алюминиевой крышкой с отверстием посередине для помещения термопар и выхода газообразных

продуктов реакции. Раствор упаривали на электрическом нагревателе мощностью 1 кВт до формирования ксерогеля и инициации реакции горения.

РФА образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Си K_{α} -излучение, $2\theta = 25^{\circ}$ – 65°). Обработку данных и анализ фазового состава образцов проводили с помощью картотеки PDF4 (ICDD, USA, Release 2009) и программы Powder Cell for Windows 2.4, описание профилей отражений – с использованием функции псевдо-Войта. Доля фаз приведена в мас. %.

Структурно-морфологические характеристики исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6390 LA с приставкой JED 2300. Удельную поверхность порошков оксида меди(II) определяли методом Брунауэра—Эммета—Теллера (**БЭТ**) на установке Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity по тепловой десорбции азота. Для определения дисперсности (размеров) частиц методом лазерного рассеяния использовали лазерный измеритель частиц Horiba LA-950V2.

Измерение температур горения выполняли с помощью трех термопар типа ТПП, помещенных в реактор на высоте +0, 20 и 40 мм от его дна [30]. Все термопары расположены на одной линии, нижняя термопара – вдоль оси реактора, две другие – параллельно ей и на расстоянии 20 мм в разные стороны от осевой линии. Регистрацию температур осуществляли с помощью видеографического регистратора Ш932.9А-015/1 (НПФ "Сенсорика", Екатеринбург) с периодом 0.3 с.

Расчеты максимальных температур горения выполнены с помощью программы SCSTempCal (http://www.ihim.uran.ru/razr/newmath/razr_88.html) [24].

Количество и массовую долю углерода и углеродсодержащих остатков в полученном продукте определяли из данных количественного РФА соединений меди в прекурсоре и потерь при прокаливании выше 500°С (когда прекурсор переходит в CuO, углеродсодержащие компоненты окисляются и улетают).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что максимальная интенсивность в реакциях горения наблюдается при стехиометрическом соотношении топливо/окислитель ($\phi = 1.0$) [10]. Как следствие, отклонение значений ϕ от стехиометрических и использование менее энергичного восстановителя, например лимонной кислоты, приводит к снижению интенсивности реакции горения. Наши контрольные эксперименты с лимонной кислотой и нитратом меди в условиях стехиометрии показали, что процесс протекает без выброса порошка

(0	Фазы, мас. %					
Ψ	Cu	Cu ₂ O	CuO			
ф _{лим} = 1	1.6	27.6	70.8			
$\phi_{\rm fit}=0.5$	—	9.4	90.6			

Таблица 1. Фазовый состав образцов после синтеза с глицином или лимонной кислотой

за пределы реактора, но сопровождается невысоким открытым пламенем, и в отходящих газах видна примесь желто-коричневого цвета, свидетельствующая о наличии диоксида азота. Образец после синтеза содержит смесь фаз CuO : Cu₂O ≈ 2.6 : 1, а также примесь меди (табл. 1). Синтез с глицином без выброса прекурсора возможен лишь при $\phi = 0.5$ [22], полученный образец содержит CuO в качестве доминантной фазы с заметным количеством примеси Cu₂O (табл. 1).

Использование двойного восстановителя в указанных в табл. 2 количествах позволяет провести процесс получения материалов без выбросов и без образования диоксида азота. Однако в экспериментах после начала реакции появлялось зеленое пламя умеренной интенсивности. Цвет пламени явно связан с присутствием в нем катионов меди. Процесс завершался формированием массы черного или желто-коричневого цвета (в зависимости от относительного содержания Си и/или Cu₂O) в виде крупных "каракулевых" завитков. Учитывая идентификацию нескольких оксидов меди в составе прекурсора, в дальнейшем его формульное написание условно примем как CuO_y. После охлаждения материал для разрушения крупных агрегатов частиц и получения нормального распределения по размерам проходил помол мелющими телами из диоксида циркония при нагрузке 5:1 и скорости вращения 500-600 об/мин в нестандартной мельнице типа "пьяная бочка", у которой ось вращения пересекает ось цилиндра под определенным углом.

Изменение фазового состава образцов, полученных в открытом реакторе, в зависимости от соотношения глишина и лимонной кислоты в исходных растворах представлено в табл. 2 и на рис. 1а-1в, рис. S1. Наблюдается тенденция увеличения массовой доли CuO с ростом содержания лимонной кислоты и глицина, т.е. с увеличением $\Sigma(\phi_{\text{гл}} + \phi_{\text{лим}})$. Хотя все эксперименты выполнены в восстановительном режиме реакций горения, фаза Си в заметном количестве присутствует лишь в двух образцах: при $\phi_{\text{гл}} = 0.5$ с $\phi_{\text{лим}} = 0.8$ и $\phi_{r\pi} = 0.9$ с $\phi_{\pi um} = 0.8$ (табл. 2). В остальных образцах ее доля постепенно снижается (рис. 1а, 1г) или остается в пределах 2.7-8.9 мас. % (рис. 16, 1в). Содержание Си₂О с увеличением доли лимонной кислоты также уменьшается, но Си₂О присутствует в прекурсорах в существенно больших, чем мель. количествах (от 17.0 до 47.1 мас. %). Наблюдаемые экстремумы на графиках (рис. 16, 1в) связаны, скорее всего, с нестабильностью реакций горения и взаимодействием продуктов горения, чем с определенным взаимодействием топлива и нитрата меди в реакционном ксерогеле.

При проведении синтеза в "закрытом" реакторе в диапазоне 0.7 $\leq \varphi_{\text{лим}} < 1$ в фазовом составе доминирует медь (рис. 16, 1г, табл. 3). Дальнейшее увеличение $\varphi_{\text{лим}}$ приводит к возрастанию массовых долей Cu₂O и CuO. Этот эффект является несколько неожиданным, поскольку реакция горения протекает в восстановительной области в закрытом реакторе. С возрастанием $\varphi_{\text{лим}}$ и, соответственно, суммарного φ недостаток кислорода также увеличивается, что должно приводить к снижению массовых долей Cu₂O и CuO.

Согласно литературным данным [23], первоначально в ходе реакции горения формируется СиО. Под воздействием восстановительной среды, образовавшейся в реакторе, происходит восстановление оксидов меди вплоть до металла [23]. В работах [31, 32] представлен механизм восстановления NiO до никеля водородом, который образуется при разложении глицина под действием

						Фазы,	мас. %					
$φ_{\text{лим}} = 0.5$			$\phi_{\rm frm} = 0.7$		$\phi_{\text{гл}} = 0.8$		$\phi_{\scriptscriptstyle \Gamma\!\Pi}=0.9$					
	Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu	Cu ₂ O	CuO
0.8	42.6	46.1	11.3	6.7	46.5	46.8	2.7	38.0	59.2	56.7	43.3	0
0.9	17.9	47.1	35.0	2.8	35.7	61.4	2.8	23.8	73.4	25.4	59.3	15.3
1.1	6.9	42.4	50.8	1.3	12.6	86.1	3.6	14.8	81.7	9.0	38.5	52.4
1.3	2.5	34.9	62.6	8.9	16.3	74.9	4.0	22.2	73.8	5.2	17.0	77.8

Таблица 2. Содержание* Cu, Cu₂O и CuO в прекурсорах после синтеза с лимонной кислотой и глицином в открытом реакторе

*Данные приведены в мас. % кристаллических фаз без учета аморфной составляющей.



Рис. 1. Зависимости изменения массовой доли фаз Cu, Cu₂O и CuO в прекурсорах от содержания лимонной кислоты $(\phi_{\pi\mu M})$ в образцах при синтезе в открытом ($\phi_{\Gamma\pi} = 0.5$ (a), 0.7 (б), 0.9 (в) и "закрытом" ($\phi_{\Gamma\pi} = 0.5$ (г)) реакторах.

каталитических свойств никеля и его оксида при добавлении аммиака. Причем фаза чистого металла образуется преимущественно в восстановительной области. И чем больше отклонение от стехиометрии, тем выше доля металлической фазы. Однако в наших экспериментах в закрытом реакторе не прослеживается однозначная корре-

Таблица 3. Фазовый состав образцов CuO_x, синтезированных в "закрытом" реакторе

$\phi_{\rm r \pi}$	Ф _{лим}	Фазы, мас. %					
		Cu*	Cu ₂ O*	CuO*	"C"		
0.5	0.5	31.2	61.4	7.4	4.6		
0.5	0.7	91.6	8.1	0.3	0.3		
0.5	0.9	66.6	24.2	9.2	0.0		
0.5	1.1	15.6	75.8	8.6	3.9		
0.5	1.3	2.9	53.9	43.2	2.8		
0.7	0.9	1.8	35.4	62.9	4.6		

* Без учета углеродсодержащих примесей "С".

ляция между $\phi_{\rm гл} + \phi_{\rm лим}$ и массовыми долями Си и CuO_x, что не позволяет достоверно объяснить в соответствии с приведенными в литературе механизмами особенности фазообразования в образцах, полученных авторами в реакциях горения из нитратных растворов меди с глицином и лимонной кислотой.

Для определения "порогового" содержания лимонной кислоты в качестве добавки к глицину, позволяющей снизить скорость реакции, были измерены профили горения при $\phi_{rn} = 0.5$, но с изменяющимся содержанием лимонной кислоты: $\phi_{лим} = 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$ (рис. 2). Измерения проводили в "закрытом" реакторе, в крышке которого располагалось отверстие диаметром 4.5 см для помещения термопар и отвода исходящих газов.

Профили 1 и 2 относятся к режиму объемного горения [25, 33], при котором фиксируется высокое пламя, достигающее отверстия в крышке реактора. Начиная с температурного профиля 3 (суммарное $\phi \ge 1.4$) реакция протекает по типу самораспространяющегося высокотемпературного



Рис. 2. Температурные профили получения CuO при $\phi_{\Gamma \Pi} = 0.5$ и $\phi_{\Pi UM} = 0.5$ (*1*), 0.7 (*2*), 0.9 (*3*), 1.1 (*4*), 1.3 (*5*).

синтеза (**CBC**), температурные профили 3 и 4 искривляются и становятся многопиковыми. Для данного режима синтеза разложение ксерогеля происходит в виде распространяющейся волны и сопровождается пламенем небольшой интенсивности. Направление движения носит вероятностный характер, что и приводит к разнообразию видов температурных профилей. Температурный профиль 5, соответствующий суммарному $\phi = 1.8$, иллюстрирует изменение температуры в реакторе при движении беспламенной волны горения (незначительное искрение по фронту волны). Температурные и временные характеристики процессов горения в закрытом реакторе приведены в табл. 4.

Время горения t_{rop} (от момента возгорания до момента достижения T_{max}) не превышает 7.2 с и, видимо, связано с горением глицин-нитратных комплексов, поджигающих цитрат-нитратные комплексы, реакции которых идут по типу CBC и с дальнейшим увеличением $\phi_{лим}$. Усредненная температура возгорания в экспериментах с двойным топливом для опытов с $\phi_{rn} = 0.5$ равна 146°C, а максимальная температура горения, пройдя через максимум (699°C) для суммарного $\phi = 1.2$,



Рис. 3. Зависимости изменения максимальных температур горения T_{max} (изм.) и T_{max} (расч.) от суммарного значения ϕ в закрытом реакторе.

плавно снижается (рис. 3) с увеличением доли лимонной кислоты в составе топлива. Особенностью, явно вызванной использованием двух типов комплексонов-восстановителей, является максимум температуры горения не для стехиометрического соотношения ($\Sigma \phi = 1$), а для смещенного к составу с $\Sigma \phi = 1.2$. Вероятно, это следствие побочных процессов окисления-восстановления при взаимодействии образующегося прекурсора с непрореагировавшей частью ксерогеля и влиянием разной природы теплопереноса между образующимися в прекурсоре фазами (табл. 4).

Знание фазового состава прекурсора и продуктов реакции позволяет теоретически рассчитать T_{max} по смоделированным реакциям горения (3)–(8):

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.556NH_2CH_2COOH + + 0.278C_6H_8O_7 \rightarrow 0.340Cu + 0.298Cu_2O + + 0.0644CuO + 1.278N_2 + 2.495CO_2 + + 5.5H_2O + 0.283C + 0.602O_2.$$
(3)

Таблица 4. Характеристики реакций горения ("закрытый" реактор)

$\phi_{\rm гл}$	Ф _{лим}	$T_{\rm bogr}, {}^{\circ}{ m C}$	<i>T</i> _{max} (изм.), °С	T _{max} (расч.), °С	Время горения (<i>t</i> _{rop}), с
0.5	0.5	151	545	563	7.2
0.5	0.7	135	699	694	3.7
0.5	0.9	143	574	537	2.4
0.5	1.1	148	505	539	3.0
0.5	1.3	153	445	429	4.8
0.7	0.9	140	495	483	~280



Рис. 4. Температурные профили получения CuO_x при $\phi_{\Gamma M} = 0.7$ и $\phi_{\Pi M M} = 0.9$ ("закрытый" реактор).

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.556NH_2CH_2COOH + + 0.389C_6H_8O_7 \rightarrow 0.925Cu + 0.0362Cu_2O + + 0.0024CuO + 1.278N_2 + 3.252CO_2 + + 5.944H_2O + 0.192C + 0.173O_2.$$
(4)

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.556NH_2CH_2COOH +$$

$$+ 0.5C_{6}H_{8}O_{7} \rightarrow 0.698Cu + 0.113Cu_{2}O + + 0.077CuO + 1.278N_{2} + 2.922CO_{2} + + 6.389H_{2}O + 0.0C + 1.190CO.$$
(5)

$$\operatorname{Cu}(\operatorname{NO}_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.556\operatorname{NH}_2\operatorname{CH}_2\operatorname{COOH} +$$

+
$$0.611C_6H_8O_7 \rightarrow 0.077Cu + 0.375Cu_2O +$$

+ $0.174CuO + 1.278N_2 + 2.468CO_2 +$
+ $6.833H_1O_7 + 0.239C_7 + 2.071CO_7$ (6)

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.556NH_2CH_2COOH +$$

$$+ 0.722C_{6}H_{8}O_{7} \rightarrow 0.034Cu + 0.281Cu_{2}O + + 0.405CuO + 1.278N_{2} + 1.939CO_{2} + + 7.278H_{2}O + 0.180C + 3.326CO.$$
(7)

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.778NH_2CH_2COOH + + 0.5C_6H_8O_7 \rightarrow 0.0216Cu + 0.188Cu_2O + + 0.602CuO + 1.389N_2 + 1.907CO_2 + + 6.944H_2O + 0.142C + 2.507CO.$$
(8)

Следует отметить, что в ксерогеле к моменту возгорания остается до 3 молей воды на 1 моль нитрата меди [34], что было учтено в расчетах [35]. Важным моментом является тот факт, что синтез проводили в "закрытом" реакторе, ограничивающем вынос продукта потоком исходящих газов и потери тепловой энергии на излучение [35], а также попадание в реактор кислорода из атмосферы. Вследствие этого и проведения синтеза в области восстановительного горения в газовых продуктах реакции появляется СО.

Из табл. 4 и рис. 3 видно, что максимальная температура горения достигается при суммарном $\varphi = 1.2$. При дальнейшем возрастании φ снижаются T_{\max} (изм.) и T_{\max} (расч.). Аппроксимации нисходящих ветвей зависимостей изменения максимальных температур описываются кривыми экспоненциального затухания с коэффициентами детерминации R^2 , равными 0.99 и 0.90 соответственно.

Исходя из полученных данных (табл. 4, рис. 3) можно предположить, что увеличение содержания двойного топлива ($\Sigma \phi = \phi_{\Gamma \pi} + \phi_{\pi \mu m}$) выше 1.8 нецелесообразно, так как выводит реакцию синтеза за рамки режима по типу CBC. Можно также предположить, что при других комбинациях топлива в рамках суммарного $\phi = 1.3-1.8$ реакция горения будет достаточно спокойной и близкой по типу к режиму CBC. Это подтверждает температурный профиль для синтеза CuO_x с $\phi_{\Gamma \pi} = 0.7$ и $\phi_{\pi \mu m} = 0.9$ (рис. 4).

В процессе возрастания температуры до ~140°С в реакторе образуется ксерогель, в котором в некоторый момент времени начинается окислительно-восстановительная реакция, а скорость подъема температуры (от $T_{\rm H, p.}$ – температуры начала реакции) начинает возрастать по всему объему ксерогеля, что зафиксировано на температурных профилях. Деструкция ксерогеля начинается в нижнем слое и сопровождается повышением температуры до ~495°С только через 280 с после начала реакции при непрерывном подводе

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОКСИДА МЕДИ(II)

Условия синтеза	Открытый	і реактор*	"Закрытый" реактор				
(D	$\phi_{\rm rm}=0.5$	$\phi_{r\pi} = 0.5$ $\phi_{r\pi} = 0.7$		$\phi_{\scriptscriptstyle \Gamma\Pi}=0.7$			
тлим	Δ <i>m</i> , мас. %						
0.5	_	_	52.8	_			
0.7	-	—	4.2	—			
0.8	17.1	24.9	—	—			
0.9	10.3	26.5	3.7	37.8			
1.1	24.8	28.9	3.7	—			
1.3	19.8	20.11	1.9	—			

Таблица 5. Потери целевого продукта в расчете на СиО при получении в реакциях горения

* Расчет потерь в открытом реакторе сделан без учета "С".

тепла от нагревателя, что не позволяет отнести процесс к синтезу в реакциях Solution Combustion Synthesis (SCS) вследствие не самоподдерживающегося характера горения. Образующийся нижний слой прекурсора CuO_x создает теплоизолирующий слой, в результате чего в верхних слоях ксерогеля (20-40 мм от дна реактора) температура стабилизируется на ~200-230°С, но непрерывный подвод тепла от нагревателя поддерживает рост объема реакционной массы. Она становится менее плотной, и процессы деструкции ксерогеля продолжаются. Окислительно-восстановительная реакция уже не является самораспространяющейся, ее следует квалифицировать как окислительный пиролиз. Тем не менее близость значений расчетной температуры (T_{max} (расч.) = 483°С) и экспериментально зафиксированной (495°С) свидетельствует о применимости уравнений программы SCSTempCal [24, 35] для моделирования подобных реакций в "закрытом" реакторе.

Несмотря на то, что в экспериментах с открытым реактором не происходит выноса порошка прекурсора, экспериментальная масса прекурсора в пересчете на оксид меди(II) с учетом РФА образцов оказывается меньше теоретической. В опытах, проводимых в открытом реакторе, процесс сопровождается появлением пламени зеленого цвета. Возможно, окрашивание пламени указывает на потерю части меди, присутствующей в пламени в виде летучих органических компонентов. Количество углеродсодержащих компонентов в образцах после синтеза в "закрытом" реакторе не превышало 4.6 мас. %. Данные о потерях CuO приведены в табл. 5. Из нее следует, что увеличение доли глицина в составе топлива способствует росту потерь CuO.

В закрытом реакторе при $\phi_{rn} = 0.5$ и $\phi_{лим} = 0.5$ зафиксирован аномально высокий вынос продукта из реактора. Такие большие потери массы вызваны морфологией синтезируемого оксида CuO_x (рис. 5а). Полученный порошок состоит из просвечивающих рыхлых агломератов размерами 50-100 мкм с многочисленными пустотами, формирующимися в условиях объемного горения. Вследствие малой насыпной плотности [22] они легко увлекаются потоком исходящих газов и через отверстие и незначительные щели в крышке реактора выносятся за его пределы. При увеличении количества лимонной кислоты в составе реакционного раствора агломераты синтезируемого оксида укрупняются, уплотняются и скрепляются друг с другом, образуя мелкоячеистую сетку (рис. 56, 5в). Вследствие этого сила потока исходящих газов становится недостаточной для увлечения частиц порошка. При дальнейшем увеличении флим агломераты образуют кристаллоподобную структуру, соединенную между собой мостиками (рис. 5г, 5д). Свободные пространства между частицами создают условия для беспрепятственного выхода газов, вследствие чего потери синтезируемого продукта снижаются до 1.9 мас. % (табл. 5).

Потери массы при синтезе в открытом реакторе существенно выше, чем в "закрытом" реакторе. Значительная потеря массы целевого продукта, видимо, связана как с более продолжительным временем открытого горения, сопровождающего окислительно-восстановительную реакцию, так и с образованием в составе прекурсора большей доли менее плотного по сравнению с Си (Cu₂O) порошка CuO. Кроме того, играют роль и более интенсивные конвекционные газовые потоки между открытым реактором и атмосферой.

Микроструктура порошков CuO_x представлена на вставках к рис. 5а—5д в масштабе 2 мкм. Отчетливо выделяются конгломераты с размерами от сотен нм до 2 мкм. С увеличением $\phi_{\text{лим}}$ прослеживается тенденция к упорядочиванию поверхностей, образованных сросшимися конгломератами.

РФА образцов, отожженных при 500°С, указывает на их монофазность, параметры кристаллической ячейки CuO: $a = 4.685 \pm 0.003$, $b = 3.427 \pm$



Puc. 5. CЭM-изображения порошков CuO_x после синтеза в "закрытом" реакторе: (a) $\phi_{\Gamma\Pi} = 0.5$, $\phi_{\Pi MM} = 0.5$, (b) $\phi_{\Gamma\Pi} = 0.5$, $\phi_{\Pi MM} = 0.5$, (c) $\phi_{\Gamma\Pi} = 0.5$, $\phi_{\Pi MM} = 0.5$, (c) $\phi_{\Gamma\Pi} = 0.5$, $\phi_{\Pi MM} = 0$

 \pm 0.001, $c = 5.133 \pm 0.019$ Å; $\beta = 99.33^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$. По данным седиментационного анализа, порошки после помола имеют нормальное распределение со средним диаметром частиц от 20.3 до 45 мкм. Традиционно считается, что в реакциях горения получают нано- и субмикронные порошки, и не упоминается об их агрегации. Особенностью данной схемы получения оксида меди является формирование плотных и крупных агрегатов микрочастиц за счет окисления Си и Си₂O (рис. 5е). Получаемые порошки имеют невысокую площадь удельной поверхности (от 0.73 до 4.29 м²/г).

Агрегаты CuO представляют собой частицы неправильной формы (рис. 5е) с изменяющейся от условий синтеза пористостью, плохо поддающиеся измельчению при помоле. Последнее косвенно свидетельствует об их повышенной твердости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования условий получения порошков CuO в реакциях горения с двойным топливом (глицин и лимонная кислота) установлено, что увеличение содержания лимонной кислоты при постоянном количестве глицина снижает скорость и интенсивность синтеза. Большее количество глицина при постоянном суммарном ф также способствует подавлению реакции горения.

В условиях восстановительного горения потери материала минимальны в "закрытом" реакторе и не превышают 1.9–4.2 мас. % при доминировании в составе топлива лимонной кислоты и $\varphi_{r\pi} = 0.5$. Потери в открытом реакторе выше и составляют 10–29 мас. % от теоретического выхода по CuO из-за беспрепятственного истечения газов и доминирования в составе прекурсора фазы CuO.

Наблюдаемый аномальный вынос продукта через технологическое отверстие крышки "закрытого" реактора при $\Sigma \phi = 1.0$ обусловлен увлечением рыхлых и относительно легких частиц потоком исходящих газов в условиях объемного горения.

Фазовый состав прекурсоров после окончания реакций горения представляет собой смесь CuO, Cu₂O и Cu. Присутствие в топливе лимонной кислоты ($\phi = 0.8-1.3$) подавляет формирование медного порошка и увеличивает выход CuO, вероятно, за счет снижения температуры в зоне реакции гипергольных газов и CO. Образование меди и ее оксидов, способных выступать в качестве катализаторов глубокого окисления углеводородов, приводит к аномально малому содержанию углеродных фрагментов топлива в полученных порошках (0–4.6 мас. %).

Изучение температурных профилей горения ксерогелей нитрата меди с лимонной кислотой и глицином показало, что к реакциям SCS в открытом реакторе можно отнести только синтез, выполненный с $\varphi_{\pi \mu M} < 0.9$ и $\varphi_{\pi \pi} = 0.7-0.9$. Повышение содержания лимонной кислоты в реакционной смеси увеличивает время окислительновосстановительных реакций в связи с переходом к пиролизу и/или термолизу от внешнего источника тепла. Однако расчеты T_{max} по термодинамическому уравнению, выведенному для реакций SCS [35], применимы и для такого типа реакций при наличии данных по фазовому составу полученных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема № АААА-А19-119031890026-6.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограммы прекурсоров, полученных а) в открытом реакторе и б) в "закрытом" реакторе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Putjuso T., Manyum P., Yimnirun R. et al. // Solid State Sciences. 2011. V. 13. № 1. P. 158. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.006
- Sarkar S., Jana P.K., Chaudhuri B.K. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 21. P. 212905. https://doi.org/10.1063/1.2393001
- 3. *Qiu G., Dharmarathna S., Zhang Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 468. https://doi.org/10.1021/jp209911k
- Brege J.J., Hamilton C. E., Crouse C. A. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 2239. https://doi.org/10.1021/nl900080f
- Cao Y., Fan J., Bai L. et al. // Cryst. Growth. Des. 2010. V. 10. P. 232. https://doi.org/10.1021/cg9008637
- Basu M., Sinha A.K., Pradhan M. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 6. P. 8785. https://doi.org/10.1039/C0CC03137B
- Gacia P.D., Shrestha L.K., Bairi P. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 9426. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.323
- Sadabadi H., Aftabtalab A., Zafarian S. et al. // Adv. Mater. Res. 2014. V. 829. P. 152. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.152
- 9. Rao G.R., Mishra B.G., Sahu H.R. // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3523. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.082
- Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. // Proceedings of the Combustion Institute. 2007. V. 31. P. 1789. https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052
- Dinka P., Mukasyan A.S. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 21627. https://doi.org/10.1021/jp054486n
- Ermakova L.V., Zhuravlev V.D., Khaliullin Sh.M., Vovkotrub E.G. // Thermochim. Acta. 2021. V. 695. P. 178809. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178809
- Deganello F., Tyagi A.K. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2018. V. 64. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001
- 14. Комлев А.А., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1346. [Komlev А.А., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 12. Р. 1247.] https://doi.org/10.1134/S0020168514120103
- Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В. и др. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. Р. 2256.] https://doi.org/10.1134/S1070363216100030
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 12. P. 2503. https://doi.org/10.1134/S1063783419120278
- 17. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Danilovich D.P. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 12. P. 1271. https://doi.org/10.1134/S0020168520120110

- Pleshakov I.V., Volkov M.P., Lomanova N.A. et al. // Techn. Phys. Lett. 2020. V. 46. № 11. P. 1072. https://doi.org/10.1134/S1063785020110115
- Cama T.S., Petrova A.E., Ugolkov V.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 725. https://doi.org/10.1134/S0036023620050046
- Surisa Sa-nguanprang, Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1102. https://doi.org/10.1134/S0036023620070189
- Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1287. https://doi.org/10.1134/S0036023620090065
- 22. Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Резницких О.Г. // Int. Scientific J. Alternative Energy and Ecology. 2007. V. 8. № 52. Р. 22.
- Podbolotov K.B., Khort A.A., Tarasov A.B. et al. // Combustion Science and Technology. 2017. V. 189. № 11. P. 1878. https://doi.org/10.1080/00102202.2017.1334646
- Khaliullin Sh.M., Popov I.S., Zhuravlev V.D. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 2. P. 87. https://doi.org/10.3103/S1061386220020077
- 25. Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P. et al. // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 117.
- Deganello F., Marcì G., Deganello G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 439. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012

- 27. *Morozov* N.A., *Sinelshchikova* O.Yu., *Besprozvannykh* N.V. *et al.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 5. P. 481. https://doi.org/10.1134/S1087659621050114
- Phuruangrat A., Kuntalue B., Thongtem S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 332. https://doi.org/10.1134/S0036023621030128
- Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 4. P. 226. https://doi.org/10.3103/S1061386219040058
- Khaliullin Sh.M., Koshkina A.A. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 11942. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.035
- Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. // AlChE J. 2011. V. 57. № 8. P. 2207. https://doi.org/10.1002/aic.12416
- Росляков С.И., Ковалев Д.Ю., Рогачев А.С. и др. // Докл. АН. 2013. Т. 449. № 3. С. 313. https://doi.org/10.7868/S086956521309017X
- 33. Халиуллин Ш.М., Бамбуров В.Г., Русских О.В. и др.// Докл. АН. 2015. Т. 461. № 4. С. 418. [Khaliullin Sh.M., Bamburov V.G., Russkikh O.V. et al. // Dokl. Chem. 2015. V. 461. № 2. P. 93. https://doi.org/10.1134/S0012500815040011]
- Małecka B., Łącz A., Drożdż E. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. V. 119. № 2. P. 1053. https://doi.org/10.1007/s10973-014-4262-9
- Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 93. P. 251. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05189-8

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032.5+544.034:[54.31+54.052]

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА И ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2022 г. А. А. Остроушко^{а, *}, Т. Ю. Максимчук^а, А. Е. Пермякова^а, О. В. Русских^а

^аУральский федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru Поступила в редакцию 27.10.2021 г. После доработки 13.12.2021 г. Принята к публикации 15.01.2022 г.

Изучены особенности процессов синтеза наноразмерных сложных оксидов перовскитного типа (манганит лантана), допированного диоксида церия в реакциях горения нитрат-полимерных прекурсоров в условиях генерирования электрических зарядов высокой плотности. Установлено влияние внешнего электромагнитного поля на генерирование зарядов, позволяющее изменять знак и величину заряда прекурсоров. Показано, что необходимым условием генерирования зарядов является лабильность степени окисления металлов, входящих в состав получаемых оксидов. Примеры оксидов алюминия, циркония иллюстрируют данный вывод отсутствием зарядов при горении прекурсоров. Создание инертной (N_2) или восстановительной газовой среды ($N_2 + CO$) препятствует обратимому окислению ионов марганца в перовските и церия в диоксиде, что, в свою очередь, препятствует возникновению зарядов. Введение оксидов азота (NO), углерода (CO) в азот как в среду горения, подавляющую формирование зарядов, не приводит к их увеличению, следовательно, заряды возникают непосредственно при выделении молекулярных частиц в процессе горения. Металлические носители прекурсоров снижают накапливаемый заряд за счет более высокой электрической емкости, а для пористых носителей – также диссипации зарядов.

Ключевые слова: сложные оксиды, наночастицы, синтез, реакции горения, органо-неорганические прекурсоры, генерирование электрических зарядов, влияние физико-химических факторов **DOI:** 10.31857/S0044457X22060186

введение

Сложные оксиды различных классов являются основой разнообразных функциональных материалов, используемых в устройствах преобразования энергии (фотоэлектрические преобразователи, твердооксидные топливные элементы) [1-7], сенсорике [8, 9], магнитной, сверхпроводящей и СВЧ-технике [10-19], катализе [18, 20-31] и других областях [8, 32-51]. Во многих случаях для создания указанных материалов используются наноразмерные сложные оксиды, получаемые методами так называемой "мягкой" химии [1, 5, 7-51]. Одним из активно используемых на практике методов синтеза широкого круга (с точки зрения структуры и состава) сложных оксидов является метод, основанный на процессах горения органо-неорганических композиций (прекурсоров) [1, 3, 7, 10–16, 18–20, 22–29, 32–39, 41–47, 51] – Solution Combustion Synthesis. Обычно для этого в качестве термически неустойчивых солевых форм металлических компонентов сложных оксидов используются соответствующие нитраты. Эти соли, как правило, хорошо растворимы. что облегчает получение исходных рабочих растворов, а также они обеспечивают экзотермический эффект горения композиций после удаления растворителя как окислитель. Органическими окисляемыми компонентами прекурсоров служат соединения разных типов: низкомолекулярные и полимеры. К ним относятся, в частности, глицин [11-13, 22, 32, 35-37, 39] и другие аминокислоты, глицерин [3], мочевина [7, 27, 28, 43, 44], лимонная [4, 7, 17, 26] или винная кислота, целлюлоза, поливиниловый спирт [23, 24, 51], поливинилпирролидон [46, 51], полиакриламид и др. Кроме того, эти компоненты способны препятствовать кристаллизации солей в ходе удаления растворителя, в том числе за счет комплексообразования [51-57]. Результатом синтеза являются, как правило, порошки с агрегированными частицами размером 10-50 нм, которые служат для получения керамики и функциональных по-крытий.

Понятно, что при использовании вышеназванного метода целенаправленного синтеза сложных оксидов с заданными свойствами необходимо решение ряда вопросов, относящихся к неорганической химии и смежным областям. Такие аспекты включают, например, диаграммы фазового состояния органо-неорганических систем, ряд из которых был исследован ранее [51, 58] (в частности, в период 2001-2007 гг., главным образом в ЖНХ); изучение процессов взаимодействия солевых и органических компонентов на разных этапах синтеза [51, 59]. Важным моментом является изучение и собственно физико-химических особенностей процесса синтеза сложных оксидов в реакциях горения. Так, в свое время было обнаружено явление генерирования электрических зарядов в органо-неорганических прекурсорах в ходе их нагревания и горения. Первые подробные сообщения об этом эффекте были размещены в "Журнале неорганической химии" [60, 61]. В настоящее время изучение генерирования зарядов и его практическое использование получило дальнейшее развитие [34, 62-65]. Показано, что наличие указанного эффекта, когда разность потенциалов между прекурсором и землей достигает сотен вольт. сушественно влияет не только на морфологию, но и на фазовый состав, целевые свойства сложных оксидов [63, 64], позволяет существенно снизить температуру спекания материалов [62] в процессе формирования керамики и покрытий. Причиной возникновения высоких электростатических зарядов является удаление в окружающую среду с газообразными продуктами ионизированных молекулярных частиц H₂O⁻, NO⁺ и др. [62], уносящих или, напротив, отдающих частицам прекурсора электроны. Ионизация прилежащей к прекурсору газовой среды была подтверждена ранее фотографическим методом [61]. Явление генерирования зарядов было обнаружено также при реализации процессов самораспространяющегося высокотемпе-(CBC), разность ратурного синтеза где потенциалов от сотых долей до 1-2 В возникала по разные стороны фронта горения [66-76] главным образом за счет разной подвижности носителей заряда положительного и отрицательного знака в зоне движения фронта. При реализации СВС также возникает хемоионизация среды [77].

Представляет интерес изучение процессов синтеза сложных оксидов, сопровождаемого генерированием зарядов, для различных систем, имеющих практическое значение. В частности, к таковым относятся перовскитоподобные материалы, например, допированный различными ионами манганит лантана [78—83], диоксид церия со структурой типа флюорита [84-87]. По этим и некоторым родственным системам имеются данные относительно процессов генерирования зарядов в процессе синтеза в реакциях горения [34, 62-65]. Данные исследований на основе рентгенографического контроля показывают возможность синтеза в реакциях горения оксидных фаз и композиций заданного состава, при этом продукты в зависимости от назначения могут подвергаться дополнительной термообработке. Вместе с тем актуально продолжение исследований в рассматриваемой области. Так, важным моментом является изучение возможного влияния природы основного металла на генерирование зарядов при синтезе оксидных материалов. В перовскитоподобных манганитах и диоксиде церия подрешетки основного переходного металла имеют разнонаправленную тенденцию к повышению или, соответственно, понижению степени окисления ионов. Немаловажным фактором при этом представляется изучение влияния состава газовой среды, задаваемой в зоне горения. Указанная среда способна оказывать влияние на степень окисления ионов металлов. Нельзя исключить влияние на генерирование зарядов несущей поверхности, на которой реализуются процессы горения. Существенный аспект, который также способен, по-видимому, влиять на химизм реакций горения, природу и интенсивность выноса заряженных молекулярных частиц, - это наличие внешнего электромагнитного поля в зоне реакции [34, 88, 89]. Данные аспекты требуют более подробного изучения.

Цель настоящей работы — изучение влияния природы основного металла, состава газовой среды, несущей поверхности, на которой реализуются процессы горения, и внешнего электромагнитного поля в зоне реакции на процесс генерирования зарядов при синтезе оксидных материалов на основе манганита лантана и диоксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы синтеза оксидных и сложнооксидных материалов изучали в реакционных сосудах в виде стандартных фарфоровых чашек емкостью 250 мл, керамических (фарфоровых), металлических (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т или пеноникель) носителей. Пеноникель был предварительно подвергнут легкому окислению нагреванием на воздухе (500°С, 2 ч), рабочий раствор прекурсора наносили на него пропиткой по влагоемкости. Горение композиций происходило под действием термического инициирования после предварительного удаления из них растворителя и формирования пленок или непосредственного в ходе упаривания рабочих растворов.

Для проведения исследований были приготовлены прекурсоры, рассчитанные на следующие валовые составы оксидных материалов: ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Ce_{1 – x}M_xO_{2 ± d} (M = Ag, Mn), La_{0.9}M_{0.1}MnO_{3 ± y} (M = Sr, Li, Na, K, Rb, Cs).

В качестве исходных реагентов использовали следующие нитраты квалификации не ниже "ч. д. а.": марганца(II) тетрагидрат $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; церия(III) гексагидрат Ce(NO₃)₃ · $6H_2O$; лантана гексагидрат La(NO₃)₃ · $6H_2O$; серебра AgNO₃; стронция Sr(NO₃)₂; алюминия нонагидрат Al(NO₃)₃ · 9H₂O; натрия NaNO₃; калия KNO₃; цезия CsNO₃. Нитраты в заданных пропорциях растворяли в листиллированной воде. Для приготовления растворов, содержащих цирконий, брали исходный реагент гидроксокарбонат Zr(OH)₂CO₃ · · xH₂O, который после термогравиметрического опрелеления солержания ниркония растворяли в азотной кислоте квалификации "ос. ч.". Для получения растворов нитратов лития и рубидия растворяли в азотной кислоте соответствующие карбонаты Li₂CO₃ и Rb₂CO₃. Все вышеназванные реактивы имели квалификацию не ниже "ч. д. а.". В качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки 11/2 по ГОСТ 10779-78. ПВС также растворяли в дистиллированной воде на водяной бане и смешивали с растворами солей в соотношениях. соответствующих стехиометрии горения по реакциям с образованием в качестве газообразных продуктов воды, диоксида углерода и молекулярного азота [62]. Коэффициент стехиометрии $\phi = 1$ соответствовал формальной реакции горения с образованием N₂, CO₂ и H₂O. Избыток органического реагента соответствовал условиям с $\phi > 1$. В реальных процессах горения имело место возникновение также некоторого количества монооксида углерода и оксидов азота [39, 51, 62]. Определение количества оксидов азота, монооксида углерода в выделяющихся при горении газообразных продуктах проводили с использованием газоанализатора Testo 350 XL (Германия). Состав среды в зоне горения в тех случаях, когда использовали не воздух, задавали путем непрерывной продувки реакционного сосуда, в частности, особо чистым азотом из баллона либо азотом с введением 5 об. % монооксида углерода СО или 5 об. % оксида азота(II) NO (использованы специальные поверочные газовые смеси).

Генерирование зарядов в композициях (прекурсорах) контролировали путем измерения разности потенциалов земля—прекурсор при помощи бесконтактного измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 (Белоруссия), используя размещенный в прекурсоре проволочный электрод из инертного проводящего материала, с выводом его конца на металлический экран. Ошибка измерений разности потенциалов для данного прибора в области от 10 В не превышает 3-5 отн. %, а в области относительно малых значений – 5–10 отн. %. Это подтверждено данными контрольных опытов, в которых разность потенциалов задавали источником постоянного тока Б5-46. Регистрацию данных проводили с применением оригинальной автоматизированной системы компьютерной регистрации данных [34] с программой, реализованной на языке программирования Python с использованием библиотеки PySerial. Для измерения напряженности магнитной и электрической составляющей внешнего электромагнитного поля, воздействующего на образцы прекурсоров, использовали индикатор электромагнитных полей "Импульс" (SOEKS, Россия). Холостой опыт с регистрацией фонового сигнала в измерительной системе проводили в отсутствие прекурсора.

Ренгенографический анализ осуществляли при помощи дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия): Си K_{α} -излучение, интервал углов 20° $\leq 20 \leq 80^{\circ}$, шаг 0.04°. Изучение образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на исследовательском комплексе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS, Германия; Уральский центр коллективного пользования "Современные нанотехнологии" УрФУ). Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, AURIGA series, Version 3.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воспроизводимость измерений генерируемой разности потенциалов

Синтез оксидных материалов, сопровождаемый процессом генерирования зарядов, относится к достаточно новым и практически полезным явлениям. При исследовании новых эффектов, в частности генерирования зарядов, для установления возможности их реального использования возникает логичный вопрос о воспроизводимости получаемых данных. Это позволяет понять, насколько объективны получаемые данные. С целью установления воспроизводимости хода указанных процессов и измеряемых данных была выбрана система реагентов, где заряды генерируются достаточно интенсивно [62], а именно манганит лантана, допированный стронцием. Проведена регистрация экспериментальных кривых в нескольких параллелях с нагревом реакционных сосудов при помоши электрической плитки (рис. S1). Опыты показали неплохую воспроизводимость процессов генерирования зарядов, совпадение данных измерений в параллельных экспериментах и возможность дальнейшего получения объективной информации с ее обсуждением. Статистическая обработка полученных данных дала величину погрешности измерения

достигаемых значений разности потенциалов прекурсор—земля, не превышающую 15 отн. %. Это говорит об их достоверности. Максимум разности потенциалов на экспериментальных кривых (рис. S1) в меньшей мере связан с температурой прекурсора. Он отвечает максимальному выделению газообразных продуктов реакции и коррелирует в данном случае (генерирование в прекурсоре зарядов положительного знака) с уносом в окружающую среду отрицательно заряженных частиц [62] (вода, карбонатоподобные группировки).

Изучение влияния электромагнитного поля на генерирование зарядов

Как мы предположили выше, на процессы генерирования зарядов, реализующиеся за счет выноса в окружающую среду ионизированных молекулярных частиц, может оказывать влияние наличие внешнего электромагнитного поля. Для подтверждения этого были проведены эксперименты, в которых нагревание прекурсоров для реализации реакций горения проводили при воздействии и отсутствии внешнего переменного электромагнитного поля. В качестве источника такого поля с частотой 50 Гц была использована электрическая плитка с кварцевой поверхностью. Измеренная напряженность магнитной составляющей ее переменного поля по нормали к нагревающей поверхности дала величину порядка 8 микро-Тесла, что вполне значимо для воздействия на заряженные частицы, а электрическая составляющая показала значения ~1 кВ/м. Для реализации процессов горения в отсутствие значимого по величине поля в качестве источника тепла использовали спиртовую горелку. Кроме того, были проведены эксперименты с композициями, способными гореть самостоятельно, после их кратковременного поджигания открытым пламенем.

Опыты на системе $La_{1-x}M_xMnO_{3\pm y}$ (М – щелочной металл, x = 0.1) были проведены исходя из того, что в ней в зависимости от вводимого щелочного металла при получении твердых растворов на основе манганита лантана наблюдали различные значения разности потенциалов прекурсор-земля [62]. Это достаточно удобно для наблюдения влияния электромагнитного поля в целом. На рис. 1 приведены сравнительные данные по экспериментам с нагреванием прекурсоров в чашках на плитке и от спиртовки. Для сравнения (точки, соответствующие нагреванию при помощи плитки) использованы полученные нами ранее сведения [62] по зависимости разности потенциалов от количества [Mn⁴⁺] в образцах. На этом же рисунке обозначены данные настоящей работы для аналогичных образцов. Видно, что общий вид полученной ранее в условиях воздей-

ствия поля зависимости [62] разности потенциалов от количества [Mn⁴⁺] неплохо воспроизводится и для образцов, которые горели в отсутствие поля. При этом собственно значения измеренной разности потенциалов при использовании спиртовки закономерно сместились вниз. в том числе для некоторых образцов были достигнуты отрицательные величины. Следовательно, электромагнитное поле, создаваемое спиральным нагревателем плитки, воздействует на заряженные частицы, удаляющиеся из прекурсора. Если учесть, что первоначально носителем отрицательного заряда является электрон, который в силу короткого свободного пробега должен ионизировать молекулы, например воды, то вышеназванное поле воздействует на электрон более сильно (в том числе на выход из наноразмерных объектов), чем на более массивные положительно заряженные частицы. Поэтому электромагнитное поле, способствующее в большей степени уносу отрицательно заряженных частиц, сдвигает разность потенциалов в положительную сторону. Магнитная составляющая поля способна придавать заряженным частицам спиральные траектории за счет воздействия силы Лоренца, а электрическая – ускорять эти частицы, сочетание двух составляющих способно в большей степени влиять на эмиссию электронов. Это видно, в частности, на примере диоксида церия, содержащего при введении 0.1–0.3 мол. ед. серебра ощутимое количество изолированных металлических частиц Ад. В таких образцах наблюдались значительные положительные заряды за счет усиления эмиссии электронов с частиц металла, при этом разность потенциала достигала +54 В при воздействии электромагнитного поля и +14 В без него. Полученная в условиях воздействия электромагнитного поля разность потенциалов составляла 40-60 В. Отдельное воздействие магнитного поля напряженностью до 20 микро-Тесла от дополнительного источника не приводило к заметному изменению разности потенциалов прекурсорземля относительно данных, полученных при нагревании от спиртовки, так как собственно магнитное поле не приводит к ускорению движения заряженных частиц.

Для подтверждения полученных при синтезе перовскитов закономерностей были проведены также эксперименты на другой системе – допированном марганцем диоксиде церия. Такая система, как и перовскитная, включала в себя ионы марганца также с образованием твердых растворов на основе диоксида церия [26]. В цитируемой работе речь шла о получении однофазных продуктов состава $Ce_{0.75}Mn_{0.25}O_{2 \pm d}$. В нашей работе при измерении относительно невысокого сигнала разности потенциалов в прекурсорах $Ce_{1-x}Mn_xO_{2 \pm d}$ (x = 0.1, 0.3) учитывали результаты холостых опытов (без прекурсоров) для повыше-



Рис. 1. Связь максимальной разности потенциала прекурсор-земля (dU), возникающей в процессе синтеза, и эффективного значения концентрации [Mn^{4+}] в составе манганита лантана: La_{0.9}Na_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}K_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}K_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Li_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Cs_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Li_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Cs_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Ci_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), Ca_{0.9}Cs_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Li_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), La_{0.9}Cs_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), Ca_{0.9}Ci_{0.1}MnO_{3 ± y} (I), Ca_{0.9}Ci_{0.1}MnO_{1.1}MnO_{3 ± y} (I), Ca_{0.9}Ci_{0.1}MnO_{1.1}M

ния достоверности измерений. На рис. 2 видно, что прекурсор для получения диоксида церия, содержащий ощутимое количество марганца, может приобретать существенный отрицательный заряд. При этом измеренные значения разности потенциалов были ниже, чем для экспериментов, проведенных с использованием тепла от электрической плитки, как и в предыдущем случае. Максимально достижимые заряды в присутствии электромагнитного поля (нагрев от плитки) имели положительный знак и достигали у разных прекурсоров следующих значений: 20 В для СеО2 ± d, 9 В – Се_{0.9}Mn_{0.1}O_{2± d}, 22 В – Се_{0.7}Mn_{0.3}O_{2± d}. Следует отметить, что образцы диоксида церия, допированного марганцем, в обоих случаях после отжига на воздухе (650°С, 48 ч) представляли собой твердые растворы (рис. 3а). Это подтверждено рентгенографическим методом: проведенный анализ не выявил наличия примесей оксидов марганца. На данном образце также было проиллюстрировано, что, как и в случае перовскитных систем, образуются наноразмерные частицы (рис. 3б).

Прогнозируемый на основании полученных данных сдвиг получаемых значений разности потенциалов при воздействии поля или без такового позволяет использовать эффект влияния поля для управления процессами генерирования зарядов и свойствами получаемых материалов [62, 65]. Наноразмерные частицы в оксидных материалах при получении их в условиях интенсивного генерирования зарядов испытывают взаимное оттал-



Рис. 2. Разность потенциалов прекурсор—земля (dU), возникающая при получении сложнооксидных материалов на основе CeO_{2 ± d} из прекурсоров с $\phi = 1$ на воздухе (горение без внешнего подвода тепла). Штриховкой выделен уровень значений разности потенциалов, полученный в холостых опытах.

кивание с возникновением лишь точечных контактов. Это приводит к увеличению поверхностной энергии, расходуемой в ходе дальнейшего спекания компактизированных порошков для получения керамики или покрытий. Для прекурсоров перовскитной системы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm \nu}$, дающих высокие заряды, достигается снижение температуры интенсивного спекания на десятки и сотни градусов [62, 65]. На практике регулирование температуры спекания, помимо снижения энергозатрат, позволяет подгонять друг к другу температуры спекания разных по составу слоев, например, в композициях для получения твердооксидных топливных элементов. Операцию спекания многослойных изделий в таком случае можно реализовать в один цикл без растрескивания и взаимного отслаивания.

Влияние на генерирование зарядов поверхности носителя

Следует полагать, учитывая вынос в окружающую среду заряженных молекулярных группировок, что на величину зарядов способен влиять материал реакционного сосуда, в котором проводится процесс горения, или материал носителя композиции (табл. 1). По крайней мере, можно ожидать разницу в генерировании зарядов на проводящей и диэлектрической поверхности. В некоторых случаях на практике для синтеза используют металлические сосуды, реакции горения реализуют также на поверхности керамических и металлических носителей, в частности, с целью синтеза каталитических и других покрытий. Поэтому есть необходимость исследовать данный вопрос более детально. Материал, обла-





Рис. 3. Рентгенограммы сложнооксидных материалов $Ce_{1-x}Mn_xO_{2\pm d}$ (x = 0.1; 0.3), синтезированных из прекурсоров ($\phi = 1$) на воздухе (a); СЭМ-изображение сложнооксидного материала $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_{2\pm d}$, синтезированного из прекурсора ($\phi = 1$) на воздухе (б). Апертура 30 мкм, ускорение 20 кВ.

дающий сквозной проводимостью, помимо его более высокой теплопроводности, чем у диэлектрического сосуда или носителя, способен, с одной стороны, экранировать электромагнитное поле внешнего источника, а с другой – система, включающая металлический электрод, обладает более высокой электрической емкостью, что также способствует снижению эффективной величины разности потенциалов. И. наконец. наличие пористого металлического носителя, обладающего высокой шероховатостью, особенно в условиях повышенной температуры, может способствовать повышенной диссипации зарядов с выпуклых заостренных элементов поверхности. Понятно, что более высокая теплопроводность носителей интенсифицирует подвод тепла и процесс горения. Здесь следует указать также, что фоновый уровень разности потенциалов при ис-



Рис. 4. СЭМ-изображение нанесенного на пеноникель сложнооксидного материала $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_{3\pm\delta}$, синтезированного из прекурсора ($\phi = 1$) на воздухе. Апертура 30 мкм, ускорение 20 кВ.

пользовании металлических носителей был смещен в отрицательную сторону на 2–3 В, по-видимому, за счет возникновения контактной разности потенциалов между материалом носителя и измерительного электрода. Этот момент учитывался в ходе обработки результатов экспериментов.

Реализация второго и последующих циклов получения сложнооксидного материала на проводящих (металлических) пористых носителях, например для достижения необходимого количества каталитического покрытия, приводит к синтезу материала с преимущественно точечными контактами между наночастицами (рис. 4). Это объясняется тем, что первый (более плотный) слой частиц изолирует металлическую поверхность носителя, а это, по-видимому, приводит в последующих циклах синтеза к интенсификации генерирования зарядов и взаимного отталкивания наночастиц.

Влияние на процессы генерирования зарядов лабильности степени окисления основного металла

Важным моментом в проводимых исследованиях с точки зрения механизма формирования зарядов является природа основного металла, образующего исследуемую оксидную систему. Для установления наличия зарядов в процессе пиролиза прекурсоров, рассчитанных на получение оксида циркония ZrO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 , проведены эксперименты, аналогичные описанным выше. С целью подвода тепла к прекурсорам использовали как электрическую плитку, так и спиртовку. Были проведены также холостые опыты с пустыми реакционными сосудами. Установлено отсутствие генерирования зарядов в изученных прекурсорах (табл. 2), пиролиз которых в
Nº	Синтезируемый состав**	Материал носителя композиции	Генерирование зарядов, В
1	$LaMnO_{3\pm\delta}$	Керамика	+8/-6
2	$LaMnO_{3\pm\delta}$	Металл	+1/-3
3	$LaMnO_{3\pm\delta}$	Пеноникель***	-1
4	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$	Керамика	+6/-13
5	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$	Металл	+2/-3
6	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$	Пеноникель	+1

Таблица 1. Связь генерирования зарядов с материалом носителя*

* Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка.

** Синтез проводили из композиций, содержащих стехиометрическое количество органического компонента и нитратов (φ = 1). *** Пеноникелевый носитель с диаметром пор 1–2 мм.

данном случае отличался малой интенсивностью. Слабая интенсивность окислительно-восстановительных процессов в этих композициях связана со стабильностью в условиях горения степени окисления входящих в них ионов металлов разного типа. Цирконий может быть отнесен к переходным металлам, а алюминий – нет, однако оба имеют стабильную степень окисления, и заряды в ходе горения композиций с их нитратами очень небольшие или практически отсутствуют. При этом ионы металлов, которые достаточно легко могут менять степень окисления в органо-неорганических композициях, весьма существенно катализируют окислительно-восстановительные реакции в композициях, интенсифицируют процессы горения [51, 59], в отличие от полимерсодержащих прекурсоров, включающих, например, только нитраты лантана, стронция [59]. По этой же причине практически не генерируются заряды в изученных в данной работе композициях с ионами в стабильной степени окисления (табл. 2), так как для реализации эффекта генерирования зарядов. очевидно, необходима возможность обратимого изменения степени окисления ионов металла, повышения лабильности электронов. Марганец, как основной компонент перовскитов, имеет тенденцию к повышению степени окисления, особенно при допировании подрешетки лантана малозарядными катионами, выступая донором электрона для молекулярных частиц. Церий, напротив, склонен к понижению степени окисления от максимальной (4+), принимая электрон, заряжая молекулярные группировки, например NO, положительным знаком с формированием в прекурсоре отрицательного заряда. Соответственно, генерируемые в перовскитных системах на основе марганца заряды в большей степени тяготеют к положительным значениям, в особенности под влиянием электромагнитного поля. Естественно ожидать, что введение в диоксид циркония и оксид алюминия допантов с переменными степенями окисления должно привести к появлению зарядов при горении прекурсоров. В системах для получения оксидов циркония и алюминия некоторый уровень генерирования зарядов фиксируется (табл. 2) лишь при значительном избытке органического компонента ($\phi = 4$) и может быть обусловлен, повидимому, собственно его горением.

Изучение влияния на генерирование зарядов состава внешней газовой среды, в которой происходит горение

Создание в зоне горения прекурсоров для получения недопированного манганита лантана инертной газовой среды при непрерывном продувании реакционного сосуда азотом также приводило к практическому подавлению генерирования зарядов (табл. 2) по сравнению с процессами горения на воздухе (рис. 5). Этот факт подтверждает идею о том, что одним из условий генерирования зарядов является возможность обратимого изменения степени окисления ионов металла, входящего в состав сложного оксида. Повидимому, в отсутствие кислорода воздуха как внешнего окислителя при наличии восстановителя (остаточный углерод прекурсора [51, 90]) лабильность степени окисления марганца не реализуется в достаточной мере. При этом следует еще раз отметить, что прямая связь между максимальной температурой процесса горения и интенсивностью образования зарядов не обнаружена [62]. В случае введения стронция в подрешетку лантана также наблюдается подавление генерирования зарядов в инертной и восстановительной среде (рис. 5, табл. 2), но лишь частичное. При этом для обратимого генерирования ионов Mn⁴⁺ остается возможность, связанная с введением в подрешетку лантана ионов стронция, обладающих меньшим зарядом, чем лантан. Это и обеспечивает, скорее всего, неполное подавление генерирования зарядов для допированного стронцием состава. Аналогичным образом изменялась интенсивность генерирования зарядов (табл. 2) при введении в состав газовой среды помимо азота

ОСТРОУШКО и др.

№ образца	Синтезируемый состав	Количество ПВС, ф	Состав газовой среды	Генерирование зарядов, В
1	LaMnO _{3±y}	1	Воздух	+4/-11
2	LaMnO _{3±y}	1	N ₂	Не обнаружено**
3	LaMnO _{3±y}	1	N ₂ +5 об. % CO	Не обнаружено
4	LaMnO _{3±y}	1	N ₂ +5 об. % NO	Не обнаружено
5	LaMnO _{3±y}	2	Воздух	+13/-8
6	LaMnO _{3±y}	2	N ₂	+1
7	LaMnO _{3±y}	2	N ₂ +5 об. % CO	Не обнаружено
8	LaMnO _{3±y}	2	N ₂ +5 об. % NO	Не обнаружено
9	LaMnO _{3±y}	4	N ₂ +5 об. % NO	-10
10	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	1	Воздух	+6/-13
11	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	1	N ₂	-3
12	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	1	N ₂ +5 об. % NO	Не обнаружено
13	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	1	N ₂ +5 об. % CO	Не обнаружено
14	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	2	Воздух	+8/-2
15	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	2	N ₂	+2/-1
16	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$	2	N ₂ +5 об. % NO	+1/-1
17	$\text{CeO}_{2\pm d}$	1	Воздух	+20
18	$\text{CeO}_{2\pm d}$	1	N ₂	+6
19	$\text{CeO}_{2\pm d}$	2	Воздух	+21
20	$\text{CeO}_{2\pm d}$	2	N ₂	Не обнаружено
21	$\text{CeO}_{2\pm d}$	2	N ₂ +5 об. % NO	Не обнаружено
22	$Ce_{0.9}Ag_{0.1}O_{2\pm d}$	1	Воздух	+14
23	$Ce_{0.9}Ag_{0.1}O_{2\pm d}$	1	N ₂	+6/-6
24	$Ce_{0.9}Ag_{0.1}O_{2\pm d}$	1	N ₂ +5 об. % NO	Не обнаружено
25	ZrO ₂	1	Воздух	Не обнаружено
26	ZrO ₂	2	Воздух	+1
27	ZrO ₂	4	Воздух	-6
28	Al ₂ O ₃	1	Воздух	Не обнаружено
29	Al ₂ O ₃	2	Воздух	Не обнаружено
30	Al ₂ O ₃	4	Воздух	+10/-6

Таблица 2. Зависимость генерирования зарядов от задаваемого состава газовой среды в зоне горения (органический компонент – ПВС)*

* Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка.

** Ниже пределов чувствительности используемого метода.

монооксида углерода СО в качестве восстановителя.

Проведение в среде азота процессов горения прекурсоров, предназначенных для получения

диоксида церия, также приводило к подавлению образования зарядов (табл. 2). Добавление 5 об. % оксида азота (NO) к газовой среде азота при синтезе как манганита лантана, так и диоксида це-



Рис. 5. Разность потенциалов прекурсор–земля (dU), возникающая при получении сложнооксидного материала La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 ± δ}, синтезированного из прекурсора ($\phi = 2$) на воздухе и при продувке азотом или газовой смесью, содержащей 5 об. % СО в азоте. Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка. Штриховкой выделен уровень значений разности потенциалов, полученный в холостых опытах.

рия, в том числе допированных составов, дополнительно не повлияло на процессы генерирования зарядов в этих системах (рис. 6, табл. 2). Наличие даже значительного количества NO не приводило к появлению зарядов. По этой причине можно предположить, что возникновение отрицательной разности потенциалов связано с приобретением положительного заряда молекулярными частицами типа NO именно в момент их выделения из горящего прекурсора. Это и обеспечивает в данном случае наличие отрицательного заряда прекурсора. Наблюдаемые здесь и на некоторых других образцах колебания знака заряда могут быть обусловлены неодновременным горением пространственных зон прекурсора, а также несинхронным выделением газообразных продуктов разного состава, что было проиллюстрировано выше (рис. S1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность генерирования в прекурсорах для получения наноразмерных сложных оксидов в реакциях горения зарядов как положительного, так и отрицательного знака. Ответственным за формирование зарядов является возникновение и удаление в газовую среду заряженных молекулярных группировок. Одним из важнейших факторов, который определяет наличие процессов генерирования зарядов, является присутствие в оксилном материале ионов металлов, способных к достаточно легкому изменению степени окисления. При реализации синтеза оксидов в реакциях горения в системах, где металлы имеют стабильную степень окисления, заряды практически не возникают, что показано на примере оксидов алюминия и циркония. К снижению генерирования зарядов в прекурсорах для синтеза материалов на основе манганита лантана (например, с +13 до +1 В для недопированного LaMnO_{3 $\pm v$}) приводит поэтому и создание инертной или восстановительной газовой среды в зоне горения, не позволяющей ионам металлов обратимо окисляться кислородом. Показано влияние



Рис. 6. Разность потенциалов прекурсор–земля (*dU*), возникающая на воздухе и при продувке газовой смесью 5 об. % NO в азоте в ходе получения сложнооксидного материала LaMnO_{3 $\pm \delta$}, синтезируемого из прекурсора с $\phi = 2$ (a); *-dU* для La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 $\pm \delta$} при стехиометрическом количестве компонентов в прекурсоре ($\phi = 1$) (б). Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка. Штриховкой выделен уровень значений разности потенциалов, полученный в холостых опытах.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

внешнего электромагнитного поля на процессы генерирования зарядов: воздействие переменного поля на прекурсоры в изученных системах для получения перовскитоподобных манганитов и допированного диоксида церия приводит к снижению положительных значений заряда и переходу знака заряда в отрицательную область. Заряды изменялись, в частности, для системы $La_{0.9}K_{0.1}MnO_{3 \pm v}$ от +20 до -41 В соответственно. Это связано, по-видимому, с максимальным воздействием поля на эмиссию получаемыми наночастицами первично выделяемых легких отрицательно заряженных частиц – электронов, их скорость и энергию. Воздействие электромагнитного поля при синтезе, следовательно, дает возможность целенаправленно влиять на свойства получаемых сложных оксидов, такие как температура интенсивного спекания (снижение на 400°С (с 1150 до 750°С) для системы La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 + v}) и усадка компактной заготовки при спекании (повышение для системы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm v}$ с 5 до 21%) [62] за счет того, что наличие высоких зарядов приводит к взаимному отталкиванию наночастиц и сохранению высокой поверхностной активности. Наличие металлических носителей прекурсоров приводит к снижению по сравнению с керамическими или исчезновению зарядов за счет более высокой электрической емкости системы и диссипации зарядов, что особенно характерно для пористых носителей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00230) и госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А20-120061990010-7). Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ (рег. № 2968) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1. Временные характеристики процесса горения на воздухе прекурсора $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm y}$ ($\phi = 2$), а – измеренные в параллельных опытах значения разности потенциалов прекурсор–земля (*dU*); б – концентрации выделяющихся газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu C., Manukyan K.V., Adams R.A. et al. // Carbon. 2019. V. 142. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.016
- Sadykov V.A., Eremeev N.F., Sadovskaya E.M. et al. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2022. V. 33. P. 100558. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100558
- 3. *Pikalova E., Kolchugin A., Zakharchuk K. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16932. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.007
- Pikalova E., Bogdanovich N., Kolchugin A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16947. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.217
- Sadykov V.A., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 25. P. 13625. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.039
- Kalinina E.G., Pikalova E.Y. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179. https://doi.org/10.1070/RCR4889
- Khaliullin Sh.M., Koshkina A.A. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 11942. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.035
- Marcomini A.L., Dias J.A., Morelli M.R., Bretas R.E. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 24642. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.196
- Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 163. https://doi.org/10.1134/S0036023621020157
- 10. *Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Valiev E.Z. et al.* // Phys. Solid State. 2003. V. 45. № 12. P. 2328. https://doi.org/10.1134/1.1635506
- 11. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskyi V.N. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 17. P. 20906. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.097
- Tugova E., Yastrebov S., Karpov O., Smith R. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 467. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.022
- Wang X., Qin M., Fang F. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 719. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.187
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1843. https://doi.org/10.1134/S1070363219090196
- Popkov V.I., Almjasheva O.V., Semenova A.S. et al. // J. Mater. Sci: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 10. P. 7163. https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2256. https://doi.org/10.1134/S1070363216100030
- Layek S., Verma H.C. // Adv. Mat. Let. 2012. V. 3. P. 533. https://doi.org/10.5185/amlett.2012.icnano.242
- Popkov V.I., Almjasheva O.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 2. P. 167. https://doi.org/10.1134/S1070427214020074
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // J. Nano Res. 2018. V. 20. P. 17. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6

- Ostroushko A.A., Shubert E., Zhuravleva L.I. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2000. V. 73. № 8. P. 1311. WOS:000166725200016
- 21. *Ifrah S., Kaddouri A., Gelin P., Leonard D.* // Comptes Rendus Chimie. 2007. V. 10. P. 1216. https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.08.002
- 22. Zaboeva E.A., Izotova S.G., Popkov V.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 8. P. 1228. https://doi.org/10.1134/S1070427216080036
- Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Chezganov D.S. // J. Surf. Invest. X-ray, Synch. Neut. Tech. 2015. V. 9. № 6. P. 1237. https://doi.org/10.1134/S1027451015050390
- 24. *Russkikh O.V., Ivanov D.V., Isupova L.A. et al.* // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 5. P. 712. https://doi.org/10.1134/S0023158416050165
- Farhadi S., Zaidi M. // J. Mol. Catal. Chem. 2009. V. 299. P. 18. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.013
- 26. Farbun I.A., Romanova I.V., Khainakov S.A., Kirillov S.A. // Surface. 2010. V. 2. № 17. P. 197. http://dspace.nbuv. gov.ua/bitstream/handle/123456789/39335/20-Farbun. pdf?sequence = 1
- Delimaris D., Ioannides T. // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. V. 84. № 1. P. 303. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.006
- Delimaris D., Ioannides T. // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. V. 89. № 1–2. P. 295. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.003
- 29. Rao G.R., Sahu H.R., Mishra B.G. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 220. № 1. P. 261. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00080-3
- 30. Luo M.F., Ma J.M., Lu J.Q. et al. // J. Catal. 2007. V. 246. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.021
- Porsin A.V., Alikin E.A., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 5891. https://doi.org/10.1039/C6CY00283H
- 32. *Mahour L.N., Choudhary H.K., Kumar R. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 24625. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.194
- Komlev A.A., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 1247.
- https://doi.org/10.1134/S0020168514120103 34. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Gagarin I.D., Filono-
- *va E.A.* // Phys. Chem. Aspect. Stud. Clust. Nanostr. Nanomater. 2019. V. 11. P. 215. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.215
- Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D. et al. // Mater. Lett. 1990. V. 10. P. 6. https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5
- 36. *Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskyi V.N. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 6. P. 866. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874
- Chiu T.W., Yu B.S., Wang Y.R. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 2933. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.162
- 38. Enikeeva M.O., Kenges K.M., Proskurina O.V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 4. P. 540. https://doi.org/10.1134/S1070427220040084

- 39. Khaliullin Sh.M., Bamburov V.G., Russkikh O.V. et al. // Dokl. Chem. 2015. V. 461. № 4. P. 93. https://doi.org/10.1134/S0012500815040011
- Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Gusarov V.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11. № 6. P. 705.
 - https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-705-715
- 41. Smirnova M.N., Goeva L.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1301. https://doi.org/10.1134/S0036023616100193
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // J. Nanoparticle Res. 2018. V. 20. Art. 17. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6
- 43. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. et al. // Ceram. Int. 2013. V. 39 P. 1379. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078
- 44. Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. P. 139. https://doi.org/10.3103/S1061386216030031
- 45. *Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 6. P. 866. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874
- 46. Ostroushko A.A., Mogil'nikov Y.V., Ostroushko I.P. // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 12. P. 1256. https://doi.org/10.1023/A:1026689816789
- 47. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Schmidt M.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1193. https://doi.org/10.1134/ S0036023615100162
- 48. Gupta A., Prabhakar N., Singh R. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 1122. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.055
- 49. *Popova N.R., Popov A.L., Shcherbakov A.B., Ivanov V.K.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8. № 2. P. 282. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-2-282-289
- 50. *Popova N.R., Andreeva V.V., Khohlov N.V. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11. № 1. P. 99. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-1-99-109
- 51. Ostroushko A.A., Russkikh O.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8. № 4. P. 476. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502
- Safronov A.P., Zyryanova A.N., Gabdrafikova Y.M., Ostroushko A.A. // Polym. Scien., Ser. A. 2003. V. 45. Nº10. P. 1052. http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action = getRecordDetail&idt = 15272182
- Safronov A.P., Gabdrafikova Y.M., Ukhalina O.L., Ostroushko A.A. // Polym. Scien., Ser. A. 2004. V. 46. N

 S. P. 541. http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action = getRecordDetail&idt = 15792535
- 54. Ostroushko A.A., Zubarev A.Y., Bublik I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 7. P. 1028. https://doi.org/10.1134/S0036023615030158
- 55. Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 4. P. 656. https://doi.org/10.1134/S0036023606040267
- 56. *Кузнецов А.Е., Градова Н.Б.* Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир, 504 с. https://doi.org/10.1134/S0003683808020191
- 57. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- Ostroushko A.A., Vilkova N.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 8. P. 1240. https://www.elibrary.ru/item.asp?id = 13371842
- 59. Ostroushko A.A. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 3. P. 259. https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000020524.35838.de
- 60. *Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 6. P. 933. https://www.elibrary.ru/item.asp?id = 13500861
- Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1172. https://doi.org/10.1134/S0036023608080032
- 62. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Yu. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21905. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.208
- 63. *Filonova E.A., Russkikh O.V., Skutina L.S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35910. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.008
- Filonova E.A., Skutina L.S., Russkikh O.V. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 748. P. 671. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.040
- Остроушко А.А., Русских О.В. Пат. РФ 2733966 // Бюл. изобр. 2020. № 28. 08.10.2020. https://patenton.ru/patent/RU2733966С1.pdf
- 66. *Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Luss D.* // AIChE Journal. 2004 V. 50. № 1. P. 241. https://doi.org/10.1002/aic.10022
- Markov A.A., Filimonov I.A., Poletaev A.V. et al. // Int. J. Self_Propagating High_Temperature Synthesis. 2013. V. 22. № 2. P. 69. https://doi.org/10.3103/S1061386213020052
- Martirosyan K.S., Setoodeh M., Luss D. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 5. P. 054901. https://doi.org/10.1063/1.2007847
- Setoodeh M., Martirosyan K.S., Luss D. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. P. 084901. https://doi.org/10.1063/1.2188028
- 70. Filimonov I.A., Luss D. // AIChE J. 2004. V. 50. № 9. P. 2287. https://doi.org/10.1002/aic.10195
- Filimonov I.A., Kidin N.I. // Proc. Combustion Inst. 2007. V. 31. P. 1991. https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.055
- Kuznetsov M.V., Belousova O.V., Morozov Yu.G., Schipakin S.Yu. // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. 2014. V. 20(160). P. 38. https://doi.org/10.15518/isjaee.2014.20.003
- Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Nersesyan M.D., Luss D. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 J9. https://doi.org/10.1149/1.1562936

- Filimonov I.A., Kidin N.I. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2007. V. 16. P. 175. https://doi.org/10.3103/S1061386207040024
- 75. Martirosyan K.S., Claycomb J.R., Miller Jr J.H., Luss D. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 4632. https://doi.org/10.1063/1.1788845
- Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Luss D. // Int. J. Self. Propag. High Temp. Synth. 2002. V. 11. P. 325. ISSN: 1061-3862.
- 77. Марков А.А., Филимонов И.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17. № 2. С. 232.
- 78. Xia W., Pei Z., Leng K., Zhu X. // Nanoscale Res. Let. 2020. V. 15. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1186/s11671-019-3243-0
- 79. Kaur P., Singh K. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 5521. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066
- 80. *Alami D.* // Environ. Eng. Res. 2013. V. 18. № 4. P. 211. https://doi.org/10.4491/eer.2013.18.4.211
- Xia W., Wu H., Xue P., Zhu X. // Nanoscale Res. Let. 2018. V. 13. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2553-y
- Basu R.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017.
 V. 42. № 22. P. 15347. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.254
- Arabi A., Fazli M., Ehsani M.H. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 90. P. 205. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.043
- 84. Schmitt R., Nenning A., Kraynis O. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 2. P. 554. https://doi.org/10.1039/C9CS00588A
- Pikalova E.Y., Kalinina E.G. // Russ. Chem. Rev. 2021.
 V. 90. № 6. P. 703. https://doi.org/10.1070/RCR4966
- 86. *Vita A.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 576. https://doi.org/10.3390/catal10050576
- Pikalova E.Y., Kolchugin A.A., Bamburov V.G. // Int. J. Energy Production and Management. 2016. V. 1. № 3. P. 272. https://doi.org/10.2495/EQ-V1-N3-272-283
- Максимов Ю.М., Итин В.И., Смоляков В.К., Кудряшкин А.И. // Вестник РФФИ. 2005. Т. 2(40). С. 8. ISSN 1605-8070; 2410-4639
- Габбасов Р.М., Трунов А.А. // Докл. ТУСУР. 2006. № 5. https://cyberleninka.ru/article/n/samorasprostranyayuschiysya-vysokotemperaturnyy-sintez-vovneshnem-vysokochastotnom-elektromagnitnom-pole
- 90. Ostroushko A.A. // Mendeleev Chem. J. 1998. V. 42.
 № 1-2. P. 153.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.015.2+54.057

РОЛЬ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ В ФОРМИРОВАНИИ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА МАГНИЯ

© 2022 г. Т. П. Масленникова^{*a*, *b*, *, М. Е. Котова^{*a*, *b*}, М. С. Ломакин^{*b*, *c*}, В. Л. Уголков^{*a*}}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова, ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

^сФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: maslennikova.tp@iscras.ru Поступила в редакцию 29.10.2021 г. После доработки 23.12.2021 г. Принята к публикации 30.12.2021 г.

Работа направлена на определение влияния способа смешения жидкофазных реагентов на размерные параметры кристаллитов и частиц нанокристаллического гидроксида магния, образующегося при осаждении из раствора хлорида магния раствором гидроксида натрия, а также на морфологию и дисперсный состав оксида магния, формирующегося при дегидратации Mg(OH)₂. Гидроксид магния получали методом обратного осаждения и путем смешения реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями. В зависимости от способа смешения реагентов образуются кристаллиты гидроксида магния с разной склонностью к агрегированию и агломерированию с образованием частиц пластинчатой формы. При формировании частиц оксида магния в случае термообработки нанокристаллического гидроксида магния при 500°С происходит дробление пластинчатых кристаллитов Mg(OH)₂ с образованием наночастиц MgO, размер кристаллитов которых сопоставим с толщиной кристаллитов и частиц исходного гидроксида магния. После высокотемпературной (1000°С) обработки частиц Mg(OH)₂ образуются кристаллиты MgO, размер которых сопоставим с размером агломератов частиц исходного гидроксида магния.

Ключевые слова: гидроксид магния, оксид магния, наночастицы, кристаллиты **DOI:** 10.31857/S0044457X22060162

введение

Как показано в многочисленных работах [1–9], форма и размеры нанокристаллического гидроксида магния, получаемого методами мягкой химии, зависят от конкретного способа и условий синтеза. При формировании Mg(OH)₂ путем его осаждения из растворов солей важной составляющей процесса синтеза является смешение растворов реагентов. В работах [10-15] было показано, что смешение жидких реагентов в микрореакторах, в том числе в микрореакторах со свободно сталкивающимися струями (МРСС), приводит к повышению степени однородности распределения компонентов в реакционном пространстве. Применение МРСС позволило синтезировать ряд соединений [6, 16-21] с нанометровыми размерами частиц, приближающимися к их предельно возможным минимальным значениям [22].

Наночастицы гидроксида магния с определенными морфологическими параметрами могут представлять интерес как для прямого их практического применения, например, в качестве антипиренов, сорбентов тяжелых металлов из водных сред, нейтрализатора кислых сред (жидких, газообразных), составляющих компонентов в солнечных элементах нового поколения [2, 6, 7, 23], так и для использования в качестве прекурсоров с целью получения других фаз [24]. Последнее важно в связи с тем, что скорость синтеза, структура, морфологические характеристики и свойства синтезируемых веществ и материалов в большой степени могут зависеть от размера частиц реагентов и степени пространственного сопряжения на границах их контакта [25-29]. В частности, представляет интерес выявление роли морфологии, размерных параметров и других характеристик нанокристаллических частиц гидроксида магния, зависящих в том числе от способа и условий смешения растворов реагентов, на строение образующихся при их дегидратации наночастиц оксида магния.



Рис. 1. Схема осаждения гидроксида магния: а – обратное осаждение; *1* – химический стакан; *2* – магнитный якорь; *3* – магнитная мешалка; б – МРСС; *1* – корпус реактора; *2* – патрубок для отвода продуктов; *3* – сопла; *4* – патрубок для подачи продувочного газа; *5* – емкость для растворов реагентов; *6* – химический стакан для продуктов.

Наночастицы MgO получают разными методами [30-36]. Предыстория реагентов и способы получения оксида магния могут в значительной степени определять морфологию, размерные и другие характеристики частиц и, как следствие, свойства содержащих их материалов. Распространенным и наиболее экономичным способом получения оксида магния является термическое разложение гидроксида магния. При этом управлять дисперсным состоянием продукта дегидратации в широком диапазоне размерных параметров наночастиц оксида магния можно путем использования гидроксида магния с заданной морфологией и размерными параметрами нанокристаллических частиц. С практической точки зрения нанокристаллический MgO может применяться в качестве сорбентов, катализаторов, материалов электрохимических сенсоров, изоляционных материалов в керамике, электронике и электрохимической промышленности и т.п. [23, 36].

Цель настоящей работы — определение влияния способа смешения жидкофазных реагентов на формирование размерных параметров кристаллитов и частиц нанокристаллического гидроксида магния при его синтезе методом осаждения из раствора хлорида магния, а также на морфологию, строение и дисперсный состав образующихся при их дегидратации наночастиц оксида магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза гидроксида магния использовали хлорид магния в виде кристаллогидрата $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.), гидроксид натрия (ч. д. а.) и дистиллированную воду. Концентрация раствора хлорида магния составляла 0.25 моль/л, раствора NaOH — 0.51 моль/л. Осаждение гидроксида магния проводили двумя способами: методом обратного осаждения и с использованием МРСС. Схематически осаждение данными способами показано на рис. 1. Реагенты были взяты в расчете на стехиометрию гидроксида магния с 5%-ным избытком гидроксида натрия для обеспечения полноты осаждения продукта реакции.

При синтезе гидроксида магния методом обратного осаждения в раствор гидроксида натрия при перемешивании магнитной мешалкой добавляли тонкой струйкой раствор хлорида магния (рис. 1а). Образовавшуюся суспензию перемешивали в течение 1 ч.

Синтез гидроксида магния в МРСС (рис. 16) проводили по методике, описанной в [18, 37]. Расход растворов гидроксида натрия и хлорида магния составлял 150 мл/мин, что соответствовало расчетной скорости струй при столкновении растворов 12.4 м/с.

Полученные указанными способами осадки промывали до отрицательной реакции на ионы

Na⁺ и Cl⁻, высушивали при температуре 100°С и определяли их химический и дисперсный состав.

В дальнейшем образцы обозначены как образец 1 – гидроксид магния, полученный методом обратного осаждения, и образец 2 – гидроксид магния, полученный осаждением в МРСС.

Оксид магния получали термообработкой на воздухе гидроксида магния (образцы 1 и 2) в режиме изотермический обжиг—закалка при температуре 500°С и продолжительности изотермической выдержки в печи в течение 10 мин. Температурный режим обжига был выбран на основе данных синхронного термического анализа образцов 1 и 2.

Фазовое состояние, параметры кристаллической структуры и размер кристаллитов образцов определяли по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Smart-Lab 3. Измерения выполняли в режиме на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) с использованием Си K_{α} -излучения (никелевый β -фильтр). Обработку полученных данных и идентификацию пиков осуществляли с использованием пакета программ DFWin и базы данных ICDD PDF-2. Размерные параметры кристаллитов определяли на основании анализа распределения кристаллитов по размерам, построенного с использованием программного пакета SmartLab Studio II (Rigaku).

Состояние образцов исследовали также методом ИК-спектроскопии (ИК-фурье-спектрометр ФСМ-1201). Диапазон длин волн составлял 450–4000 см⁻¹, измерения проводили на воздухе в режиме пропускания, разрешение составляло 4 см⁻¹. Обработку спектров осуществляли с помощью базового программного обеспечения Fspec.

Форму и размеры наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2100-F с ускоряющим напряжением (U_{yck}) до 200 кВ с приставкой Oxford Instruments INCA для рентгеноспектрального микроанализа. Для определения удельной поверхности образцов применяли метод низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра–Эммета–Теллера, газовый анализатор Quantochrome, Nova-1200e). Прогрев образца проводили при температуре 200°C в течение 2 ч. Выбор температуры прогрева образца перед анализом определяли на основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)/термогравиметрии (ТГ).

Синхронный термический анализ выполняли на анализаторе STA 429 CD Netzsch с использованием платина-родиевого держателя образцов типа ТГ + ДСК в интервале температур от 50 до 900°С при нагревании со скоростью 20 град/мин в потоке воздуха 50 см³/мин. При анализе регистри-



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов $Mg(OH)_2$, полученных разными способами смешения реагентов: 1 -обратное осаждение; 2 - МРСС (индексация по данным PDF-2 # 0044-1482).

ровали изменения массы с точностью ±0.005 мг (кривые ТГ в процентах от исходной массы) и изменения энтальпии образца (кривые ДСК в мВт/мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ показал отсутствие примесей ионов натрия и хлора в образцах 1 и 2 в пределах чувствительности метода энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Анализ данных рентгеновской дифрактометрии образцов 1 и 2 (рис. 2) показал, что единственной кристаллической фазой в них является гидроксид магния со структурой брусита. Отличие рентгеновских дифрактограмм образцов состоит в том, что у гидроксида магния, полученного методом МРСС, наблюдается большее уширение рентгеновских пиков в направлении оси с, что может быть связано с меньшим размером кристаллитов, по крайней мере их толщины, по сравнению с частицами, полученными методом обратного осаждения. Для образцов 1 и 2 было рассчитано распределение кристаллитов по размерам во взаимно перпендикулярных направлениях по рентгеновским рефлексам 001 и 110 (рис. 3). Параметры распределения приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что средние размеры кристаллитов образца 2 меньше на $\sim 30\%$ по толщине и на $\sim 40\%$ по ширине по сравнению с размерами кристаллитов образца 1.

Данные ПЭМ образцов гидроксида магния показывают, что независимо от способа синтеза частицы гидроксида магния представлены тонкими



Рис. 3. Распределение кристаллитов по размеру: а – по рефлексу 001 (h_{cr}), б – по рефлексу 110 (d_{cr}) для образцов Mg(OH)₂, полученных при различных способах смешения реагентов: *1* – обратное осаждение, *2* – MPCC.

пластинами с основанием, близким по форме к кругу или шестиугольнику с закругленными углами (для частиц бо́льших размеров) (рис. 4). Анализ распределения частиц по размерам свидетельствует о незначительных различиях в средних значениях ширины и толщины частиц образцов **1** и **2**: в образце, полученном методом обратного осаждения, частицы имеют средний диаметр пластины $D^{(1)} = 55 \pm 9$ нм и толщину $h^{(1)} = 7 \pm 1$ нм, а у образца, полученного методом MPCC, $D^{(2)} =$ $= 58 \pm 18$ нм, $h^{(2)} = 6 \pm 1$ нм (табл. 1). Вместе с тем наночастицы в образце **2** отличаются более широким распределением значений ширины частиц, чем в образце **1** (рис. 4в, 4е).

Сравнение данных по размерам кристаллитов и частиц $Mg(OH)_2$ в указанных выше взаимно перпендикулярных направлениях в образцах 1 и 2 показывает, что в обоих случаях частицы представлены в среднем пластинами толщиной в размер одного кристаллита. Если на основании сопоставления размеров кристаллитов в плоскости (110) и ширины наночастиц частицы образца 1

можно считать в основном монокристаллическими, то в образце **2** средние размеры ширины частиц в пределах вариации размерных параметров могут в \sim 2 раза превышать размеры кристаллитов в плоскости (110) (табл. 1). Этот факт позволяет говорить о том, что кристаллиты образца **2** агрегированы в наночастицы таким образом, что сформировали пластинчатые сростки толщиной в один кристаллит и шириной до нескольких кристаллитов, сросшихся по граням, параллельным направлению [001]. По-видимому, поликристаллический характер пластинчатых наночастиц гидроксида магния в образце **2** является причиной более широкого распределения этих частиц по их ширине (рис. 4).

Другим существенным различием между наночастицами образцов 1 и 2 является характер и степень их агломерирования. Если у образца 1 наблюдается незначительное число агломератов в виде наложенных друг на друга пластинчатых частиц (рис. 4а), то в образце 2 имеется большое число агломератов, состоящих из разноориенти-

Взвешенное среднее значение размера кристаллитов $h_{cr} \pm \delta$, нм (по рефлексу 001)	Взвешенное среднее значение размера кристаллитов $d_{cr} \pm \delta$, нм (по рефлексу 110)	Среднее значение толщины частиц $h\pm\delta$, нм	Среднее значение ширины частиц $D \pm \delta$, нм	Число кристаллитов в частице
		Образец 1		
8.4 ± 0.3	45 ± 21	7 ± 1	55 ± 9	~1
	<u> </u>	Образец 2		<u>1</u>
6.1 ± 0.8	30 ± 19	6 ± 1	58 ± 18	~1-4

Таблица 1. Размерные параметры кристаллитов и частиц гидроксида магния



Рис. 4. ПЭМ-фотографии образцов $Mg(OH)_2$ и гистограммы распределения частиц по ширине (*D*) и толщине (*h*): а – в – образец 1; г–е – образец 2. Овалами на изображениях ПЭМ выделены агломераты частиц.

рованных пластинчатых частиц разного размера. Агломераты частиц на электронно-микроскопических снимках выделены кружками (рис. 4a, 4г).

Наличие агломератов частиц может значительно сказаться на результатах определения средних размеров частиц по данным низкотемпературной адсорбции газов. Так, вследствие агломерирования наночастиц пластинчатой формы внутренние поверхности частиц в агломератах могут стать недоступными для адсорбции газа. В этом случае при определении размерных параметров частиц по данным о значениях удельной площади поверхности образцов, полученным методом низкотемпературной адсорбции газов, фиксируются частицы-агломераты, состоящие из нескольких сложенных друг с другом отдельных частиц пластинчатой формы (рис. 4а, 4г).

Для образцов гидроксида магния, полученных различными способами синтеза, методом низкотемпературной адсорбции азота были определены следующие значения удельной площади поверхности: для образца $1 - S_{exp}^{(1)} = 72 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$, для образца $2 - S_{exp}^{(2)} = 111 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Сравнение экспериментальных значений удельной площади поверхности образцов $S_{\exp}^{(1,2)}$ со значениями удельной площади поверхности ча-

стиц, рассчитанных в предположении образования плотных сростков частиц – $S_{\text{part}}^{(1,2)}(n,m)$, где n и *m* – число частиц, сросшихся по толщине и ширине соответственно, показывает, что агломераты можно считать состоящими в среднем из 2-3 наночастиц пластинчатой формы. При этом для образца 2 характерна меньшая агломерированность частиц по толщине, чем для образца 1, что подтверждает качественные результаты, полученные методом ПЭМ (сравнение рис. 4г и 4а). Наблюдаемое, по данным ПЭМ (рис. 4), большое число частиц в разориентированных агломератах образца 2 не подтверждается результатами анализа данных об удельной площади поверхности (табл. 2). Это, по-видимому, связано с тем, что поверхность у разориентированных частиц-агломератов образца 2 (рис. 4г) более доступна для адсорбирующихся молекул газа, чем у плотных агломератов образца 1 (рис. 4а).

Сравнение данных по размерам кристаллитов, пластинчатых частиц и частиц-агломератов позволяет заключить, что в зависимости от способа смешения реагентов образуются кристаллиты $Mg(OH)_2$ с разной склонностью к агрегированию в частицы пластинчатой формы, которые, в свою очередь, также по-разному агломерируют. Так, частицы, образующиеся при синтезе $Mg(OH)_2$ методом обратного осаждения, можно рассмат-

МАСЛЕННИКОВА и др.

Таблица 2. Расчетные значения удельной площади поверхности частиц образцов 1 и 2, полученные в предположении образования плотных сростков частиц – $S_{\text{part}}^{(1,2)}(n, m)$ гидроксида магния (*n* и *m* – число сросшихся частиц по толщине и ширине соответственно)

Число частиц в	Удельная площадь поверхности, м ² /г					
	образец 1			образец 2		
агломерате (n)	m					
	1	2	3	1	2	3
1	151	142	138	170	161	158
2	91	82	78	(100)	91	87
3	(71)	62	58	76	68	64

Примечание. При расчетах средние значения размерных параметров частиц образцов **1** и **2** были взяты из табл. 1; в расчетах использовали значения рентгеновской плотности гидроксида магния со структурой брусита $\rho = 2.368$ г/см³ (PDF-2 # 0044-1482); скобками в таблице выделены значения $S_{\text{part}}^{(1,2)}(n, m)$, наиболее близкие к экспериментальным.

ривать как монокристаллические. Частицы, образующиеся при смешении реагентов в микрореакторе, являются в основном агрегатами, так как состоят, как правило, из 1–4 кристаллитов (табл. 1). Кристаллиты в агрегатах срастаются по граням, параллельным направлению [001].

При образовании агломератов частиц более активная коагуляция их по направлению [001] наблюдается в случае метода обратного осаждения (рис. 4а), чем при микрореакторном смешении реагентов (рис. 4г). В первом случае (образец 1) средняя толщина агломератов частиц составляет около $7 \times 3 = 21$ нм, а во втором — около $6 \times 2 = 12$ нм. Последнее обстоятельство и обеспечивает почти в два раза более высокое значение удельной площади поверхности наночастиц Mg(OH)₂, полученных методом MPCC.

Результаты исследования термического поведения гидроксида магния, полученного различными способами, приведены на рис. 5. Для кривых ДСК образцов характерно наличие двух эндотермических максимумов. Первый эндоэффект (I) в температурном интервале ~60-350°С связан с удалением из образца сорбированной воды. На данном этапе образец 1 теряет 2.85% массы $(m_{\rm I}^{(1)})$, а образец $2 - 3.96\% (m_{\rm I}^{(2)})$. Второй эндоэффект (II) при T >> 350°C с максимумом при ~420°C связан с процессом разложения гидроксида магния. В данном интервале температур образец 1 теряет 27.63% массы, а образец 2 - 27.69% массы. На протяжении всего температурного интервала исследования образцы теряют 34.35% (образец 1) и 34.32% (образец 2) массы соответственно. Полученные данные о количестве сорбированной воды в образцах хорошо коррелируют с данными о соотношении значений их удельной площади поверхно-сти: $S_{\rm exp}^{(2)} / S_{\rm exp}^{(1)} \sim 1.5$, $m_{\rm I}^{(2)} / m_{\rm I}^{(1)} = 3.96/2.85 \sim 1.4$. По-тери массы образцами **1** и **2** на этапе II приблизительно одинаковы и коррелируют с процентным значением содержания воды в гидроксиде магния ~30.9%. Некоторые различия в расчетных значениях и экспериментальных данных, по-видимому, могут быть связаны со сложностью разделения этапов I и II из-за их наложения друг на друга. Другой причиной некоторого несоответствия расчетных и экспериментальных значений содержания воды в гидроксиде магния может быть тот факт, что при температуре ~900°С потеря воды из образцов продолжается несмотря на то, что кристаллическая фаза $Mg(OH)_2$ на дифрактограммах уже не наблюдается (рис. 6). Некоторое количество воды при этом может находиться в рентгеноаморфной фазе.

Данные рентгеновской дифракции образцов (вставка на рис. 5) после термического анализа свидетельствуют об отсутствии кристаллического гидроксида магния и образовании оксида магния со структурой периклаза (PDF-2 # 0045-0946). Результаты термического анализа (рис. 5) позволяют заключить, что даже кратковременная термообработка образцов **1** и **2** при температуре ~500°С приводит к образованию оксида магния.

Для определения влияния способа получения гидроксида магния на особенности строения, морфологию и размерные параметры кристаллитов и частиц оксида магния проведен анализ данных рентгеновской дифракции (рис. 6), ИК-спектроскопии (рис. 7) и ПЭМ (рис. 8) серий образцов оксида магния, полученных термообработкой при 500°С (10 мин и 24 ч) и 1000°С (24 ч) образцов гидроксида магния 1 и 2, обозначенных в дальнейшем как: 1'(500/10 мин), 1'(500/24 ч), 1'(1000/24 ч), 2'(500/10 мин), 2'(500/24 ч) и 2'(1000/24 ч).

Как следует из данных рентгеновской дифрактометрии (рис. 6), уже десятиминутная термообработка образцов **1** и **2** гидроксида магния при 500°С приводит к разрушению фазы брусита с об-



Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК образцов Mg(OH)₂: а – образец 1, б – образец 2. На вставке представлена рентгеновская дифрактограмма образцов после термического анализа: на дифракционных максимумах указаны кристаллографические индексы, отвечающие MgO со структурой периклаза.



Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов Mg(OH)₂ (1 и 2) после их термообработки при 500°С (10 мин и 24 ч) и 1000°С (24 ч): а – образцы 1'(500/10 мин) (1), 1'(500/24 ч) (2), 1'(1000/24 ч) (3); б – образцы 2'(500/10 мин) (1), 2'(500/24 ч) (2), 2'(1000/24 ч) (3). Кристаллографические индексы MgO указаны по данным PDF-2 # 0045-0946.

разованием нанокристаллического оксида магния (табл. 3). Однако после обжига при этой температуре даже в течение 24 ч наблюдается значительное содержание в системе аморфной фазы, которая полностью переходит в нанокристаллический MgO только после термообработки при 1000°C (табл. 3). При этом заметного влияния способа получения гидроксида магния на образование оксида магния при дегидратации Mg(OH)₂ не наблюдается ни по данным рентгеновской дифракции, ни по данным ИК-спектроскопии (рис. 7). В ИК-спектрах образцов гидроксидов 1 и 2 (кривые *I* на рис. 7а и 76) присутствует острый интенсивный пик при 3700 см⁻¹, отвечающий валентным колебаниям ОН-группы. В образцах серий 1' и 2' после термообработки при 500°С этот пик отсутствует. Вместе с тем в образцах 1'(500/10 мин), 1'(500/24 ч) и 2'(500/10 мин), 2'(500/24 ч), так же как и в образцах 1 и 2, наблюдаются полосы при 3700–3100, 1633 и 1438 см⁻¹, которые можно отнести к валентным и деформационным (две последние полосы) колебаниям H_2O . Полосы, наблюдаемые в диапазоне 1484–1099 см⁻¹, также могут быть



Рис. 7. ИК-спектры образцов: *1* – **1**; *2* – **1**'(500/10 мин); *3* – **1**'(500/24 ч) (а); *1* – **2**; *2* – **2**'(500/10 мин); *3* – **2**'(500/24 ч) (б).



Рис. 8. ПЭМ-фотографии образцов MgO и гистограммы распределения частиц по ширине (*D*) и толщине (*h*): a-B - oбразец 1'(500/10 мин); г-е - образец 2'(500/10 мин).

отнесены к связям С–О и С–О–С [7, 38–41]. Наличие указанных полос в образцах после термообработки гидроксида магния при 500°С, по-видимому, определяется большим количеством в системе аморфной фазы, содержащей воду (табл. 3), следует отметить, что и данные термогравиметрии (рис. 5) показывают потерю воды при термообработке образцов выше 500°С. Полосы поглощения при 864, 657 и 560 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям Mg–O, характерны для всех исследуемых образцов (рис. 7).

Анализ результатов ДСК/ТГ образцов 1 и 2, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и ПЭМ образцов оксида магния, полученных тер-

Условия	-	Размер кристал- литов, нм (расчет по рефлексу 111)	Размер кристал- литов, нм (расчет по рефлексу 200)	Размер кристаллитов, нм (данные ПЭМ)	Средний размер частиц, нм	
термообработки: температура; продолжительность	Доля кристал- лической фазы, %				толщина	ширина
		Обр	азцы серии 1'			
500°С; 10 мин	15	8 ± 1	8 ± 1	7 ± 2	6 ± 1	59 ± 12
500°C; 24 ч	20	9 ± 1	9 ± 1	—	_	_
1000°С; 24 ч	100	57 ± 2	56 ± 1	_	_	_
	I	Обр	азцы серии 2'	I	1	1
500°С; 10 мин	14	6 ± 1	7 ± 1	4 ± 2 (толщина) 8 ± 2 (длина)	6 ± 1	47 ± 12
500°C; 24 ч	21	9 ± 1	9 ± 1	_	_	_
1000°C; 24 ч	100	67 ± 3	65 ± 1	_	_	_

Таблица 3. Параметры образцов оксида магния, полученных термообработкой гидроксида магния с разной синтетической предысторией (образцы серий 1' и 2')

мообработкой образцов гидроксида магния при 500° С, показывает, что если на процесс дегидратации и на средние размеры кристаллитов MgO способ смешения реагентов при образовании Mg(OH)₂ заметного влияния не оказывает, то форма образующихся кристаллитов MgO, распределение по размерам и средние размеры частиц оксида магния чувствительны к синтетической предыстории гидроксида магния (рис. 8, табл. 3). Меньшие размеры частиц MgO, состоящих из кристаллитов овальной формы, наблюдаются в случае дегидратации частиц Mg(OH)₂, полученных смешением реагентов в MPCC.

Следует отметить, что после термообработки при 500°С частицы образующегося оксида магния практически сохраняют форму и размеры исходного гидроксида магния (табл. 1, 3). Вместе с тем при дегидратации $Mg(OH)_2$ происходит дробление их кристаллитов с образованием кристаллитов MgO, размер которых сопоставим по величине с толщиной кристаллитов гидроксида магния. При этом сами частицы MgO приобретают мозаичное строение (рис. 8а).

После термообработки гидроксида магния при 1000°С размер кристаллитов MgO становится сопоставимым с размером агломератов частиц исходного гидроксида магния. Этот факт позволяет заключить, что именно агломераты частиц Mg(OH)₂ являются источниками вещества для перекристаллизационного роста кристаллов оксида магния, протекающего при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от способа смешения реагентов — растворов хлоридов магния и гидроксида натрия

(методом обратного осаждения или в МРСС) образуются кристаллиты гидроксида магния с разной склонностью к агрегированию и агломерированию в частицы пластинчатой формы. Частицы Mg(OH)₂, синтезированные методом обратного осаждения, можно рассматривать как монокристаллические. При смешении реагентов в микрореакторе образуются агрегаты, состоящие, как правило, из нескольких кристаллитов (1–4), сросшихся по граням, параллельным кристаллографическому направлению [001].

После термообработки гидроксида магния с образованием частиц оксида магния нивелируются в значительной степени различия в морфологии исходных частиц. При этом при низкотемпературной обработке (500°С) происходит дробление кристаллитов Mg(OH)₂ с образованием частиц MgO, размер кристаллитов которых сопоставим с толщиной кристаллитов исходного гидроксида магния. После высокотемпературной обработки частиц Mg(OH)₂ размеры кристаллитов МgO сопоставимы с размерами агломератов частиц исходного гидроксида магния.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН В.В. Гусарову за помощь в постановке работы и обсуждении результатов, д. т. н. Р.Ш. Абиеву за помощь в получении образцов методом МРСС, к. х. н. Т.В. Хамовой за помощь в исследовании текстурных характеристик образцов.

ПЭМ выполнена в ФТИ им. Иоффе Д.А. Кириленко с использованием оборудования федерального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях", поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baird T., Braterman P.S., Cochrane H.D. et al. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. № 4. P. 610. https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90129-7
- Henrist C., Mathieu J.-P., Vogels C. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 249. № 1–2. P. 321. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02068-7
- Giorgi R., Bozzi C., Dei L. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. № 18. P. 8495. https://doi.org/10.1021/la050564m
- Kumari L., Li W.Z., Vannoy C.H. et al. // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 8. P. 3355. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.035
- Alavi M.A., Morsali A. // Ultrason. Sonochem. 2010. V. 17. № 2. P. 441.
- https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.08.013
- 6. *Kumar D.V.R., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 49. P. 17376. https://doi.org/10.1021/ie402012x
- Taglieri G., Felice B., Daniele V. et al. // J. Nanoparticle Res. 2015. V. 17. № 10. P. 411. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3212-1
- Мацукевич И.В., Ручец А.Н., Крутько Н.П. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 1. С. 3. [Matsukevich I.V., Ruchets A.N., Krut'ko N.P. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 1. Р. 1.] https://doi.org/10.1134/S1070427217010013
- 9. Zahran H.Y., Shneouda S.S., Yahia I.S. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 86. № 1. P. 104. https://doi.org/10.1007/s10971-018-4613-2
- 10. Johnson B.K., Prud'homme R.K. // AIChE J. 2003. V. 49. № 9. P. 2264. https://doi.org/10.1002/aic.690490905
- Erkoç E., Fonte C.P., Dias M.M. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 106. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.002
- 12. Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699. [Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 10. Р. 2139.] https://doi.org/10.1134/S1070363218100183
- Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2019. V. 10. № 2. P. 206. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-206-214
- 14. Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 160. [*Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. Р. 163.] https://doi.org/10.1134/S0036023621020157

- Albadi Y., Abiev R.S., Sirotkin A.A. et al. // Chem. Eng. Process. – Process Intensif. 2021. V. 166. P. 108473. https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108473
- 16. *Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 7. P. 1290. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2900-x
- 17. Abiev R.S., Almyasheva O.V., Izotova S.G. et al. // J. Chem. Technol. Appl. 2017. V. 1. № 1. https://doi.org/10.35841/chemical-technology.1.1.7-13
- Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Eng. Process. – Process Intensif. 2019. V. 143. P. 107598. https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598
- 19. Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Уголков В.Л. и др. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 427. [Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Ugolkov V.L. et al. // Glass. Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. Р. 335.] https://doi.org/10.1134/S1087659620040082
- Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Абиев Р.Ш. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 3. С. 330. [Киdryashova Y.S., Zdravkov A.V., Abiev R.S. // Glass. Phys. Chem. 2021. V. 47. № 3. Р. 260.] https://doi.org/10.1134/S108765962103007X
- Albadi Y., Ivanova M.S., Grunin L.Y. et al. // Inorganics. 2021. V. 9. № 5. P. 39. https://doi.org/10.3390/inorganics9050039
- 22. Almjasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437
- Pilarska A. A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T. // Powder Technology. 2017. V. 319. P. 373. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.009
- Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 69. [Korytkova E.N., Pivovarova L.N. // Glass Phys. Chem. 2010. V. 36. № 1. P. 53. https://doi.org/10.1134/S1087659610010104]
- Schmalzried H. // Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: Wiley-VCH, 1995. https://doi.org/10.1002/9783527615537
- *Гусаров В.В.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 12.
 С. 1959. [*Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997.
 V. 67. № 12. Р. 1846.]
- 27. Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А. и др. // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 2. С. 203. [Gusarov V.V., Ishutina Z.N., Malkov A.A. et al. // Dokl. Akad. Nauk. 1997. V. 357. № 2. Р. 203.]
- Barantchikov A.E., Ivanov V.K., Oleynikov N.N. et al. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 4. P. 143. https://doi.org/10.1070/MC2004v014n04ABEH001954
- 29. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 224. [Almjasheva O.V., Gusarov V.V. // Glass. Phys. Chem. 2006. V. 32. № 2. P. 162.] https://doi.org/10.1134/S1087659606020064
- 30. Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 574. [Fedorov P.P., Tkachenko E.A., Kuznetsov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 5. Р. 502.] https://doi.org/10.1134/S0020168507050111

- Veldurthi S., Shin C.-H., Joo O.-S. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 152. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.044
- Лановецкий С.В., Тихонов В.А., Пойлов В.З. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 12. С. 1304. [Lanovetskiy S.V., Tikhonov V.A., Poilov V.Z. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 12. Р. 1203.] https://doi.org/10.1134/S0020168513120091
- Manikandan S., Rajan K.S. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 93. P. 51830. https://doi.org/10.1039/C4RA09173F
- Moorthy S.K., Ashok C., Rao K.V. et al. // Mater. Today Proc. 2015. V. 2. № 9. P. 4360. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.10.027
- 35. Chebanenko M.I., Martinson K.D., Matsukevich I.V. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2020. V. 11. № 4. P. 474. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-4-474-479

- 36. Abinaya S., Kavitha H.P., Prakash M. et al. // Sustain. Chem. Pharm. 2021. V. 19. P. 100368. https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100368
- 37. Абиев Р.Ш., Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Изотова С.Г. Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микрореактор для его реализации // Пат. РФ № 2625981. Приоритет 16.09.2016. Дата публикации 20.07.2017.
- Chanda D.K., Samanta A., Dey A. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 9. P. 4910. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0728-4
- 39. Ansari A., Ali A., Asif M., Shamsuzzaman S. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 1. P. 184. https://doi.org/10.1039/c7nj03742b
- 40. Imani M.M., Safaei M. // J. Nanotechnology. 2019. V. 2019. P. 6063832. https://doi.org/10.1155/2019/6063832
- 41. Piperopoulos E., Fazio M., Mastronardo E. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 5. P. 1091. https://doi.org/10.3390/ma14051091

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057:542.468:544.015.2:661.887:661.878:661.872.22-13

ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ Bi₂O₃-Fe₂O₃-WO₃-(H₂O)

© 2022 г. М. С. Ломакин^{*a*, *b*, *, О. В. Проскурина^{*a*, *c*}, А. А. Левин^{*a*}, А. А. Сергеев^{*d*}, А. А. Леонов^{*d*}, В. Н. Неведомский^{*a*}, С. С. Вознесенский^{*d*}}

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ",

ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^сСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^dИнститут автоматики и процессов управления ДВО РАН, ул. Радио, 5, Владивосток, 690041 Россия

*e-mail: lomakinmakariy@gmail.com Поступила в редакцию 02.11.2021 г. После доработки 25.11.2021 г. Принята к публикации 29.11.2021 г.

Методом гидротермально-микроволнового синтеза в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3 - (H_2O)$ получены и охарактеризованы композиты состава (Bi, Fe, \Box)₂(Fe, W)₂O₆O'_δ (пирохлор, далее **BFWO**)/аморфная фаза. Установлено, что степень превращения аморфной фазы в кристаллическую BFWO возрастает с ~0.08 до ~0.82 при увеличении продолжительности изотермической (180°C) выдержки от 1 с до 5 мин. С видом этой зависимости хорошо коррелирует характер изменения среднего размера кристаллитов фазы BFWO (оцененного графическим методом Вильямсона–Холла), который возрастает от 270(20) до ~600 нм. Показано, что во всех образцах присутствует два морфологических мотива, один из которых представлен частицами, средний размер которых коррелирует со средним размером кристаллитов фазы BFWO, а другой – агломератами размером ~100 нм, составленными из частиц аморфной фазы. Крупные частицы имеют структуру типа ядро–оболочка, в которой ядром являются кристаллы BFWO, а оболочкой – слой аморфной фазы. Ширина запрещенной зоны (E_g) полученных композиционных материалов для прямых разрешенных электронных переходов находится в диапазоне 2.26–2.40 эВ и уменьшается с увеличением доли кристаллической фазы BFWO в композите.

Ключевые слова: фазообразование, методы "мягкой" химии, композиты, структура пирохлора, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22060149

введение

Последние десятилетия объектами повышенного интереса исследователей являются сложнооксидные материалы со структурой кубического пирохлора [1–4]. Тройные пирохлоры, содержащие висмут и *d*-элементы, обладают широким спектром электрофизических [5–7], магнитных [8–10], каталитических [11–13] и оптических [14, 15] свойств, что определяет перспективы их применения, например, в устройствах электронной техники [16, 17], фотовольтаике и фотокатализе [18, 19]. Комплекс функциональных свойств, проявляемых материалами на основе фазы пирохлора, будет в значительной степени определяться фазовым и химическим составом, а также морфологическими и размерными параметрами ча-

стиц и кристаллитов. С кристаллохимической точки зрения структура пирохлора состоит из двух взаимопроникающих подрешеток (А2О' и B_2O_6), качественный и количественной состав которых можно варьировать в широких пределах, не выходя из области гомогенности этой фазы [20]. В связи с этим активно ведутся работы по синтезу новых тройных висмутсодержащих пирохлоров [21-23], в том числе исследуются пределы области гомогенности уже известных соединений с этой структурой [24-26]. В большинстве работ фазу со структурой пирохлора получают методом твердофазного синтеза [5, 7-9, 20-22, 24-26], и только некоторые работы посвящены синтезу и изучению формирования этой фазы в условиях гидротермальной обра-



Рис. 1. Кривые зависимости температуры реакционной среды от времени при гидротермально-микроволновой обработке (т – продолжительность изотермической (180°С) выдержки).

ботки [12, 15, 27–29]. Поэтому тройная оксидная система Bi_2O_3 — Fe_2O_3 — WO_3 —(H₂O) плохо изучена, и лишь отдельные работы посвящены синтезу, исследованию структуры и свойств кубической фазы пирохлора, формирующейся в этой системе [15, 30, 31].

Целью данной работы является изучение процесса формирования композитов на основе фазы BFWO в условиях гидротермально-микроволновой обработки и определение их оптических свойств в зависимости от соотношения сосуществующих фаз (BFWO/аморфная фаза).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили в соответствии со следующей методикой. Для получения одного образца 3 ммоль кристаллогидрата нитрата висмута(III) Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (ос. ч.) и 2.19 ммоль кристаллогидрата нитрата железа(III) Fe(NO₃)₃ · · 9H₂O (ч.) было растворено в 7.5 мл 6 М HNO₃ (ос. ч.), после чего в полученный раствор было добавлено 37.5 мл дистиллированной воды. Далее 6 ммоль кристаллогидрата вольфрамата(VI) натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ос. ч.) растворяли в 38 мл дистиллированной воды и полученный раствор по каплям добавляли в перемешиваемый кислый раствор нитратов висмута и железа, туда же добавляли ~20 мл дистиллированной воды, которой был промыт стакан, в котором находился раствор вольфрамата натрия. Через 1 ч непрерывного перемешивания образовавшейся суспензии к ней по каплям добавляли раствор 4 М NaOH (~10-15 мл) до pH ~ 4. Полученную таким образом суспензию прекурсора (~110-120 мл) после дополнительного перемешивания в течение ~1 ч переносили в автоклав объемом 30 мл, представляющий собой стеклянную ампулу с герметичной крышкой (степень заполнения объема ~25% при загрузке 8 мл суспензии прекурсора), который затем помещали в установку для микроволнового нагрева Мопоwave 400 (Anton Paar). После этапа гидротермально-микроволновой обработки, программа которой приведена ниже, суспензию извлекали из автоклава, потом его промывали и подвергали следующие 8 мл суспензии прекурсора гидротермально-микроволновой обработке при тех же параметрах (эту процедуру повторяли до тех пор, пока весь объём суспензии прекурсора, продолжаюшейся перемешиваться, не был использован для получения одного образца). Для получения следующего образца всю описанную выше методику синтеза повторяли заново. Нагрев проводили со скоростью 180 град/мин до температуры 180°С. Продолжительность изотермической выдержки при 180°С варьировали следующим образом: 1, 15, 30, 45 с и 1, 2, 3, 4, 5 мин. Контроль температуры осуществляли по показаниям погруженной в реакционную среду термопары. Максимальное давление, которое достигалось в системе в процессе гидротермально-микроволновой обработки, составляло ~10 бар. После нагрева до 180°С и изотермической выдержки при этой температуре в течение указанного выше времени микроволновой нагрев отключали и проводили охлаждение стеклянной ампулы до 60°С (зависимости температуры от времени при гидротермально-микроволновой обработке приведены на рис. 1). Полученные осадки отделяли от маточного раствора отстаиванием (маточный раствор затем сливался), промывали дистиллированной водой и сушили при 80°С в течение 20 ч. Полученные таким образом девять образцов, различающихся продолжительностью изотермической выдержки при температуре 180°С, были подвергнуты дальнейшему анализу.

МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ

Кристаллическую структуру полученных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония). Съемку рентгеновских дифрактограмм (излучение Со K_{α} , K_{β} -фильтр) выполняли в геометрии Брэгга–Брентано при комнатной температуре. Наблюдаемые параметры рефлексов (угол Брэгга ($2\theta_{obs}$), полная ширина на полувысоте (*FWHM*_{obs}) и интегральная ширина (β_{obs})) были определены в программном пакете Rigaku SmartLab Studio II. Коррекцию инструментального уширения (*FWHM*_{instr}) проводили с использованием снятого в аналогичных условиях эталона, представляющего собой монокристал-

лическую пластину SrTiO₃ с полированной стороной. перпендикулярной кристаллографическому направлению [100]. Согласно критерию, определяющему тип профиля рефлекса [32], рефлексы во всех образцах являются псевдо-войтовскими, поэтому расчет скорректированного значения полной ширины на полувысоте (FWHM_{corr}) проводили с учетом псевдо-войтовской формы рефлексов (уравнение (1), [32]). Средние размеры кристаллитов (D) и микронапряжения (ε_s) были рассчитаны по методу Вильямсона-Холла для случая псевдо-войтовских рефлексов, наблюдаемых на дифрактограммах (уравнение (8), [33]). Расчет проводили по рефлексам с индексами Миллера 311, 222, 400, 440 и 622, принимая $\lambda(CoK_{\alpha 1}) =$ = 1.789001 Å, $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$ и $K_{\text{strain}} = 4$. Использование метода Вильямсона-Холла для расчета среднего размера кристаллитов оправдано присутствием во всех образцах микронапряжений и неправомерностью применения в этом случае традиционной формулы Шеррера (рис. S1).

Определение степени превращения (ξ) аморфной фазы в кристаллическую фазу BFWO проводили по данным рентгеновской дифракции путем сравнения интегральных интенсивностей аморфного гало и рефлексов от кристаллической фазы. При расчете массовой доли кристаллической фазы (степени превращения) параметр Хуанга был принят равным 1 (уравнение (3), [34]). Стоит, однако, отметить, что данный метод определения доли аморфной фазы в образце не является прецизионным, поскольку, во-первых, фон под аморфным гало проводится вручную, а во-вторых, коэффициент Хуанга, как правило, отличается от 1. Подобные приближения не позволяют уверенно полагаться на рассчитываемые таким образом значения доли аморфной фазы, но, тем не менее, это не мешает установить общую тенденцию ее изменения при анализе серии образцов.

Микрофотографии и валовый элементный состав образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (Tescan Orsay Holding, Чешская Республика) с приставкой Oxford Instruments для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Относительное количество элементов рассчитывали в программном пакете AZtec по следующим сериям электронных переходов: Fe по K-серии, Bi и W по *L*- и *M*-сериям. Спектры характеристического излучения каждого образца накапливались с трех участков общей площадью ~9 мм² с набором статистики не менее 2.5 млн импульсов на каждом участке. Полученные с каждого участка показания усредняли, а погрешность измерений определяли для доверительной вероятности 0.95.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием микроскопа JEM-2100F при

ускоряющем напряжении 200 кВ. Пробы образцов были подготовлены одним из традиционных способов: диспергирование взвеси навески порошка в этиловом спирте ультразвуком в течение 8–10 мин с последующим осаждением и сушкой на тонкой поддерживающей углеродной пленке.

Спектры оптического поглощения (или диффузного отражения в интегрирующей сфере в случае непрозрачных образцов) были получены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary Varian 5000 в диапазоне от 0.6 до 5.0 эВ. Определение оптической ширины запрещенной зоны проводили по методу Тауца [35]:

$$(h\nu F(r))^{1/n} = A(h\nu - E_g), \qquad (1)$$

где $E_{\rm g}$ — ширина запрещенной зоны, h — постоянная Планка, v — частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_{\infty})^2/2r_{\infty}$ — функция Кубелки—Мунка [36], A — постоянная. Экспонента n определяется природой электронного перехода образца. На основании анализа литературных данных n принимали равным 1/2, что соответствует прямым разрешенным переходам. При $(hvF(r_{\infty}))^{1/n} = 0$ значение $E_{\rm g}$ равно hv, поэтому для определения $E_{\rm g}$ строили зависимость $(hvF(r_{\infty}))^{1/n}$ от hv. Оптическую ширину запрещенной зоны определяли как точку пересечения прямого участка функции Тауца с осью абсцисс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав полученных образцов

Данные по валовому химическому составу образцов, полученные методом РСМА, представлены в табл. 1. Валовый состав всех образцов в целом хорошо соответствует номинальному состазаложенному по синтезу. Полученные BV, результаты подтверждают установленные ранее закономерности, в соответствии с которыми в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃-WO₃ состав образующейся в гидротермальных условиях фазы пирохлора совпадает с номинальным составом, если рН среды гидротермального флюида находится в диапазоне от ~2 до ~5 [31]. Некоторые отличия валового состава образцов могут быть обусловлены как синтетическими ошибками, так и ограниченной точностью используемого метода анализа состава. Кроме основных элементов (Ві, Fe, W и О) почти во всех полученных образцах на пределе чувствительности метода РСМА фиксируется незначительное количество примеси натрия, что, по-видимому, обусловлено неполной отмывкой порошка от маточного раствора.

Продолжительность	Валовый элементный состав, отн. ат. ед.				
изотермической выдержки (т)	${ m Bi/W}\pm\Delta$	$Fe/W \pm \Delta$	${ m Bi/Fe}\pm\Delta$		
1 c	0.56 ± 0.01	0.37 ± 0.02	1.53 ± 0.05		
15 c	0.50 ± 0.08	0.37 ± 0.02	1.35 ± 0.15		
30 c	0.56 ± 0.05	0.37 ± 0.02	1.49 ± 0.07		
45 c	0.55 ± 0.03	0.37 ± 0.02	1.47 ± 0.03		
1 мин	0.53 ± 0.02	0.37 ± 0.01	1.44 ± 0.04		
2 мин	0.52 ± 0.04	0.37 ± 0.02	1.39 ± 0.06		
3 мин	0.52 ± 0.03	0.38 ± 0.02	1.39 ± 0.08		
4 мин	0.52 ± 0.09	0.37 ± 0.03	1.39 ± 0.12		
5 мин	0.48 ± 0.03	0.37 ± 0.01	1.29 ± 0.07		

Таблица 1. Валовый элементный состав образцов, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки, по данным РСМА

Примечание. Отн. ат. ед., соответствующие номинальному составу, заложенному по синтезу, равны 0.50, 0.36 и 1.37 соответственно.

Порошковая рентгеновская дифракция полученных образцов

Порошковые рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 2а. Из кристаллических фаз на дифрактограммах присутствует только фаза со структурой кубического пирохлора (CSD 1961005, [30]), поскольку положения всех имеющихся брэгговских рефлексов полностью совпадают с рефлексами этой фазы. Параметр *а* элементарной ячейки фазы BFWO практически не меняется при изменении продолжительности изотермической выдержки и составляет ~10.34 Å для всех полученных образцов.

Визуальный качественный анализ указывает на присутствие на дифрактограммах помимо узких брэгговских рефлексов широкого гало, регистрирующегося в результате безинтерференционного рассеяния излучения аморфной фазой, не имеющей дальнего порядка. По мере увеличения продолжительности изотермической выдержки растет интегральная интенсивность брэгговских рефлексов фазы BFWO и уменьшается интегральная интенсивность аморфного гало. Для количественной оценки степени превращения аморфной фазы в кристаллическую BFWO было проведено сравнение интегральных интенсивностей аморфного гало и рефлексов от кристаллической фазы BFWO. Расчет средних размеров кристаллитов был проведен методом Вильямсона-Холла (из-за присутствующих в кристаллитах микродеформаций, что хорошо видно на графиках (рис. S1)) для рефлексов с псевдо-войтовскими профилями.

В результате расчета была получена зависимость степени превращения ξ от продолжительности изотермической выдержки (рис. 26, правая ось ординат). С этой зависимостью коррелирует зависимость среднего размера кристаллитов *D* фазы BFWO от продолжительности изотермической выдержки (рис. 26, левая ось ординат), которая четко показывает тенденцию роста размера кристаллитов с увеличением продолжительности изотермической выдержки (несмотря на большие стандартные отклонения δD), особенно для образцов с большой продолжительностью изотермической выдержки и, соответственно, большим размером кристаллитов (большие значения δD возникают из-за большого разброса экспериментальных точек на графике Вильямсона–Холла, очевидно, из-за трудности прецизионного определения *FWHM*_{obs} узких рефлексов).

При увеличении продолжительности изотермической выдержки от 1 с до 2 мин в образцах наблюдается заметный рост степени превращения и среднего размера кристаллитов, который при дальнейшем увеличении ее продолжительности с 2 до 5 мин замедляется. Поскольку в образце, полученном при изотермической выдержке 1 с, средний размер кристаллитов уже составляет ~270 нм, можно предположить, что процесс формирования фазы BFWO протекает при гораздо более низкой температуре, чем температура изотермического режима синтеза, равная 180°С (рис. 1).

Представленные на рис. 26 зависимости указывают на то, что строительным материалом для формирования кристаллитов фазы BFWO является аморфная фаза близкого к ней состава. Последнее положение подтверждается тем, что валовый состав всех образцов практически одинаковый (табл. 1), т.е. не зависит от массового соотношения кристаллической и аморфной фаз в образце. В пользу этого предположения говорит и наличие микродеформаций в кристаллитах (рис. S1), которые, возможно, возникают из-за наличия в них дефектов и соприкосновения их с



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных при различной продолжительности (τ) изотермической (180°С) выдержки (а); зависимости степени превращения (ξ) аморфной фазы в кристаллическую BFWO (правая ось ординат) и среднего размера (*D*) кристаллитов фазы BFWO (левая ось ординат) от продолжительности изотермической выдержки (б).

окружающей аморфной фазой близкого состава и структуры (на локальном уровне).

Сканирующая электронная микроскопия полученных образцов

Микрофотографии образцов, полученных при изотермической выдержке в течение 1, 30 с и 1, 5 мин, представлены на рис. 3 (15, 45 с и 2, 3, 4 мин на рис. S2). На микрофотографиях образцов, полученных при 1 и 30 с изотермической выдержки (рис. За и 3б соответственно), можно выделить редкие частицы размером ~350-450 нм, форма которых напоминает плохо ограненный куб или сферу. С увеличением продолжительности изотермической выдержки количество таких частиц в образцах растет, и можно отметить, что в случае образца, полученного при изотермической выдержке в течение 5 мин (рис. 3г), почти весь массив частиц представлен крупными октаэдрическими частицами. Помимо крупных частиц в образцах, полученных при малой продолжительности изотермической выдержки, присутствует большое количество частиц, размер которых равен ~100 нм (рис. 3а, 3б).

Количество таких маленьких частиц постепенно уменьшается с увеличением продолжительности изотермической выдержки, и в образце, полученном при 5 мин изотермической выдержки, та-



Рис. 3. Изображения СЭМ, полученные от образцов, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки: 1 (а), 30 с (б) и 1 (в), 5 мин (г).

кие частицы присутствуют уже в незначительном количестве (рис. 3г). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по данным рентгеновской дифракции, в образце, полученном при 1 с изотермической выдержки, уже составляет ~270 нм и постепенно расчет с увеличением ее продолжительности (рис. 26, левая ось ординат). Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллическая фаза в образцах представлена именно крупными частицами, габитус которых в конечном счете приобретает форму октаэдра. Малые же частицы, по всей видимости, имеют аморфную структуру и являются агломератами. Данный вывод соответствует характеру изменения степени превращения и среднего размера кристаллитов фазы BFWO с ростом продолжительности изотермической выдержки (рис. 2б), поскольку доля и размер крупных кристаллических частиц постепенно увеличиваются с ростом продолжительности изотермической выдержки, а доля малых аморфных частиц уменьшается.

Просвечивающая электронная микроскопия полученных образцов

Данные ПЭМ для образцов, полученных при продолжительности изотермической выдержки 1, 30 с и 5 мин, представлены на рис. 4а, 4б и 4в соответственно. В образце, полученном при 1 с изотермической выдержки (рис. 4а), можно выделить два морфологических мотива: крупные частицы (~300-450 нм), плохо пропускающие первичный электронный пучок, и массив из более мелких частиц, собранных в плоские агломераты, распределенные по подложке. На электронной дифрактограмме, полученной с некоторой области таких маленьких частиц, можно выделить широкое кольцо малого радиуса, находя-



Рис. 4. Изображения ПЭМ, полученные от образцов, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки: 1 (а), 30 с (б) и 5 мин (в).

щееся вблизи первичного пучка, а также два узких кольца, относящихся к дифракции от подложки (углеродной пленки, поддерживающей частицы, рис. S3). Уширенное кольцо на электронной дифрактограмме свидетельствует о наличии в образце вещества, в котором отсутствует дальний порядок.

При исследовании таких частиц при высоких увеличениях в режиме разрешения решетки (HRTEM) не удалось увидеть никаких признаков кристаллических плоскостей (на live-FFT ни разу не появлялись точечные рефлексы). Это также говорит об аморфности таких малых частиц.

В то же время на дифракционной картине, полученной с ограниченной области крупной частицы (рис. 4а), можно увидеть признаки монокристалла, а именно точечные рефлексы, отстоящие друг от друга на вектор трансляции обратной решетки. Помимо точечных рефлексов на дифракционной картине наблюдается уширенное кольцо от аморфной фазы. По всей видимости, это свидетельствует о том, что крупные частицы имеют структуру ядро-оболочка, где в качестве ядра выступают кристаллы фазы BFWO, а оболочку образует слой аморфной фазы.

Данные ПЭМ для образца, полученного при изотермической выдержке в течение 30 с, представлены на рис. 4б. В этом образце также можно выделить два морфологических мотива: крупные частицы (~300-450 нм), габитус которых напоминает плохо ограненный октаэдр, и плоские агломераты, состоящие из частиц значительно меньших размеров. Наблюдаемая дифракционная картина, полученная со скопления таких маленьких частиц, характерна для аморфной фазы. На дифракционной картине, полученной с крупной частицы, присутствуют ряды точечных рефлексов от монокристалла, образующего ядро частицы, а также тусклое уширенное кольцо малого радиуса от аморфной фазы, формирующей оболочку частицы. В данном случае ядро частицы ориентировано к первичному пучку таким образом, что одна из систем плоскостей находится в брэгговском положении, что видно по появлению на дифракционной картине рядов точечных рефлексов. Основными векторами трансляции на представленной дифракционной картине, по всей видимости, являются g = (111) и (331), которым соответствуют измеренные межплоскостные расстояния 6.1 и 2.4 Å соответственно.

Результаты элементного (Bi, Fe и W) картирования поверхности крупных и малых частиц свидетельствуют о том, что распределение всех элементов в выделенной области является равномерным, причем визуально не обнаруживается отличий в распределении элементов между двумя видами частиц (рис. 4б).

В образце, полученном при изотермической выдержке в течение 5 мин (рис. 4в), преобладающим морфологическим мотивом являются крупные частицы (~0.35-0.8 мкм), большинство которых имеет форму октаэдра, в то время как агломераты малых частиц аморфной фазы встречаются на поверхности подложки значительно реже. Представленная дифракционная картина с ограниченной области крупной частицы является классическим примером дифракции от большого монокристалла, поскольку помимо рядов точечных рефлексов отчетливо видны линии Кикучи темные и светлые полосы. Линии Кикучи, возникающие на дифракционной картине, являются следствием диффузионного рассеяния электронов в толще монокристалла. Таким образом, их появление на ПЭМ-дифрактограммах возможно только при дифракции от довольно толстого монокристалла, для которого кинематическое приближение не применимо. Помимо точечных рефлексов и линий Кикучи на дифракционной картине обнаруживается тусклое уширенное кольцо малого радиуса, свидетельствующее о присутствии аморфной фазы. При исследовании тонких краев таких частиц при высоких увеличениях в режиме разрешения решетки (HRTEM), как и в случае образцов с меньшей продолжительностью изотермической выдержки, не удалось увидеть никаких признаков кристаллических плоскостей. Это также свидетельствует об аморфной структуре оболочки.

Представленные результаты говорят о том, что при продолжительности изотермической выдержки порядка нескольких минут почти вся масса аморфной фазы располагается в оболочке композиционных частиц, ядро которых составляют кристаллы фазы BFWO. Массовая доля аморфной фазы в таких образцах составляет ~20% (рис. 2б), откуда можно заключить, что аморфная фаза образует вокруг ядра довольно толстую оболочку. Массовое соотношение ядра и оболочки отдельно взятой частицы будет определять ее габитус. Если в массовом соотношении преобладает оболочка, то форма частиц напоминает куб или сферу, что хорошо заметно в случае образцов, полученных при продолжительности изотермической выдержки <1 мин. Если же масса ядра больше массы аморфной оболочки, то форма частиц похожа на октаэдр (по всей видимости, это габитус монокристалла или их сростка – ядра), что наблюдается для образцов, полученных при продолжительности изотермической выдержки >1 мин.

Оптические свойства полученных образцов

Спектры диффузного отражения образцов представлены на рис. 5а, а рассчитанные по ним кривые Тауца построены на рис. 5б. Значения E_g полученных образцов для прямых разрешенных электронных переходов, определенные по пересечению оси *h*v касательными к прямолинейным



Рис. 5. Измеренные спектры отражения образцов, синтезированных при различной продолжительности (т) изотермической выдержки (а); кривые Тауца и соответствующие им энергии прямых разрешенных электронных переходов (б).

участкам кривых Тауца, приведены в описании к рис. 5б. Представленные значения *E*_g полученных композиционных материалов находятся в диапазоне 2.26-2.40 эВ, что характеризует эти материалы как широкозонные полупроводники. В целом можно отметить тенденцию к уменьшению Е_д образцов при увеличении продолжительности изотермической выдержки гидротермального флюида в процессе их синтеза, что естественным образом приводит к постепенному переходу их светлого оранжевого оттенка к более темному. Полученные значения Е_д являются интегральными, поскольку все образцы двухфазные. Тем не менее можно отметить, что E_g кристаллической фазы BFWO должна быть заметно меньше, чем аморфной фазы, поскольку при увеличении массовой доли кристаллической фазы интегральное значение $E_{\rm g}$ композита уменьшается. Поскольку химический состав образцов практически не меняется, а размеры кристаллитов слишком велики для активации размерных эффектов, по всей видимости, именно изменение массового соотношения сосуществующих фаз приводит к изменению интегрального значения $E_{\rm g}$ полученных композиционных материалов. Этот результат можно использовать для целенаправленного синтеза функциональных материалов с заданными оптическими характеристиками с целью их применения в фотокатализе и фотовольтаике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс формирования фазы BFWO в условиях гидротермально-микроволновой обработки при продолжительности изотермической (180°С) выдержки гидротермального флюида от 1 с до 5 мин. Показано образование композитов состава BFWO/аморфная фаза, определены их химический состав, морфология, размер частиц и кристаллитов. Установлена корреляция между зависимостью степени превращения аморфной фазы в кристаллическую и зависимостью среднего размера кристаллитов фазы BFWO от продолжительности изотермической выдержки, а именно: обе величины возрастают с увеличением продолжительности изотермической выдержки. Выявлено, что формирование фазы BFWO начинается еше до достижения температуры изотермической выдержки, поскольку даже при ее продолжительности в 1 с средний размер кристаллитов уже составляет ~270 нм.

Показано формирование частиц типа ядрооболочка, в которых ядро частицы образуют кристаллы фазы BFWO, а оболочку – слой аморфной фазы. Установлено, что с ростом степени превращения и среднего размера кристаллов фазы BFWO габитус таких частиц все больше приобретает форму октаэдра, которую, по-видимому, имеют ядра частиц, образованные монокристаллами или их сростками. Показано, что аморфная фаза, имея схожий химический состав, является строительным материалом для формирования кристаллической фазы BFWO.

Определены значения E_g (2.26–2.40 эВ) для прямых разрешенных электронных переходов в зависимости от соотношения сосуществующих в композиционных материалах фаз (BFWO/аморфная фаза). Показано уменьшение E_g при увеличении в композите доли фазы BFWO, что дает возможность варьировать E_g получаемых композитов, меняя степень превращения аморфной фазы в кристаллическую.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность чл.корр. РАН В.В. Гусарову за ценные замечания и советы по улучшению качества рукописи.

Рентгеновские исследования, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ образцов выполнены с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования федерального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47016).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X22060149

Рис. S1. Графики Вильямсона—Холла для образцов, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки.

Рис. S2. Изображения СЭМ, полученные от образцов, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки.

Рис. S3. Дифракционная картина, наблюдаемая от подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Jitta R.R., Gundeboina R., Veldurthi N.K. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. V. 90. № 11. P. 1937. https://doi.org/10.1002/jctb.4745
- Anantharaman A.P., Dasari H.P. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 4367. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.012
- Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. № 1. P. 53. https://doi.org/10.1103/revmodphys.82.53
- Wiebe C.R., Hallas A.M. // APL Mater. 2015. V. 3. № 4. Art. 041519. https://doi.org/10.1063/1.4916020
- Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 204. P. 245. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.031
- 6. Sun S., Liu Z., Ti R. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 5. P. 6049. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.180

- 7. *Dasin N.A.M., Tan K.B., Khaw C.C. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 13. P. 10183. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.043
- Babu G.S., Bedanta S., Valant M. // Solid State Commun. 2013. V. 158. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.11.025
- Ellert O.G., Egorysheva A.V., Gajtko O.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 463. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.035
- 10. *Sun S., Zhu L., Zhang B. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 5. P. 1263. https://doi.org/10.1039/c8tc05672b
- Radha R., Ravi Kumar Y., Sakar M. et al. // Appl. Catal. B. 2018. V. 225. P. 386. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.004
- Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 13–14. P. 2193. https://doi.org/10.1002/ejic.201501159
- Bencina M., Valant M., Pitcher M.W. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. № 2. P. 745. https://doi.org/10.1039/c3nr04260j
- 14. Samu G.F., Veres Á., Endrődi B. et al. // Appl. Catal. B. 2017. V. 208. P. 148. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.036
- Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. 161598. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161598
- Michael E.K., Trolier-McKinstry S. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 5. Art. 054101. https://doi.org/10.1063/1.4927738
- Martínez-Coronado R., Alonso J.A., Cascos V. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 876. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.125
- Scharnberg A.R. de A., Berutti F.A., Alves A.K. // Environ. Technol. 2020. https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1758218
- Allured B., DelaCruz S., Darling T. et al. // Appl. Catal. B. 2014. V. 144. P. 261. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.019
- 20. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 14. P. 2895. https://doi.org/10.1002/ejic.200500234
- 21. Jusoh F.A., Tan K.B., Zainal Z. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 5. P. 11022. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.102
- 22. Zhuk N.A., Krzhizhanovskaya M.G., Koroleva A.V. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60 № 7. P. 4924. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00007
- 23. *Krasnov A.G., Piir I.V., Sekushin N.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 8. P. 866. https://doi.org/10.1134/S1023193517080122
- 24. Chon M.P., Tan K.B., Khaw C.C. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 675. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.089
- 25. *Khaw C.C., Tan K.B., Lee C.K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 3. P. 671. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.012
- 26. Valant M., Babu G.S., Vrcon M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 95. № 2. P. 644. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04801.x
- Kuvshinova T.B., Egorysheva A.V., Gaitko O.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1179. https://doi.org/10.1134/S0036023615100113
- Modeshia D.R., Walton R.I. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 11. P. 4303. https://doi.org/10.1039/b904702f

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- 29. Daniels L.M., Playford H.Y., Grenèche J.-M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 24. P. 13197. https://doi.org/10.1021/ic502411z
- Lomakin M.S., Proskurina O.V., Danilovich D.P. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. Art. 121064. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121064
- Lomakin M.S., Proskurina O.V., Gusarov V.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11. № 2. P. 246. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-2-246-251
- Terlan B., Levin A.A., Börrnert F. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 21. P. 3460. https://doi.org/10.1002/ejic.201600315
- 33. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 14. P. 5106. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01856
- 34. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kholstinina N.N. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. № 3. P. 445. https://doi.org/10.1134/s1063783410030017
- 35. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. 678 с.
- 36. *Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. //* Успехи физ. наук. 1965. Т. 85. № 2. С. 365.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05;546.06;544.015.2;544.021

ФОРМИРОВАНИЕ ZrTiO₄ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. А. К. Бачина^{*a*, *}, О. В. Альмяшева^{*b*}, В. И. Попков^{*a*}

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия ^bCанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

> *e-mail: a.k.bachina@gmail.com Поступила в редакцию 10.11.2021 г. После доработки 24.11.2021 г. Принята к публикации 30.11.2021 г.

Исследованы процессы формирования нанокристаллов в системе $ZrO_2-TiO_2-H_2O$ в ходе изотермической (240°С) обработки соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях. Показано формирование твердых растворов на основе моноклинного ZrO_2 , анатаза (TiO₂) и высокотемпературной разупорядоченной фазы переменного состава $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ со структурой скрутинита (α -PbO₂). Средний размер кристаллитов $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ равен 16 ± 2 нм. Исследованы кинетические особенности фазообразования в системе $ZrO_2-TiO_2-H_2O$. Показано, что фаза переменного состава $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ является метастабильной и при увеличении продолжительности гидротермальной обработки распадается на твердые растворы на основе моноклинного ZrO_2 и анатаза.

Ключевые слова: соосаждение, нанокристаллы, ZrTiO₄, гидротермальный синтез **DOI:** 10.31857/S0044457X22060022

введение

Система ZrO₂-TiO₂ является предметом активных исследований в связи с большим количеством областей применения материалов на ее основе [1-7]. Представляют интерес и довольно хорошо изученные индивидуальные компоненты системы в форме различных полиморфных модификаций: диоксид титана со структурой анатаза $(a-TiO_2)$, рутила $(r-TiO_2)$ и брукита $(b-TiO_2)$, а также диоксид циркония с кубической (c-ZrO₂), тетрагональной $(t-ZrO_2)$ и моноклинной $(m-ZrO_2)$ структурой. В научной литературе сообщаются результаты практического применения композитов этих фаз и твердых растворов на их основе [8–12]. Большое внимание уделяется упорядоченным и разупорядоченным полиморфным модификациям титаната циркония, которые интересны как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. С фундаментальной точки зрения интерес представляют структурные и термодинамические особенности их формирования [13-19], с практической — диэлектрические свойства керамических материалов на основе титаната циркония [20-22].

В настоящее время известно о существовании фазы переменного состава $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$, имеющей четыре полиморфные модификации. Структура трех из них описывается ромбической сингонией (пр. гр. *Pbcn*), а одной – моноклинной сингонией (пр. гр. *C*12/*c*1). К ромбическим относят высоко-

температурную разупорядоченную модификацию ZrTiO₄ со структурой скрутинита (α -PbO₂) и низкотемпературные модификации, претерпевшие упорядочение катионных октаэдров со структурой колумбита/ферсмита, а также фазу (Zr,Ti)₂O₄ с узкой температурной областью существования от 1160 до 1060°С [14, 17, 18, 23–27]. К моноклинной модификации относят малоизученное соединение Zr_{1.34}Ti_{0.66}O₄ со структурой фергюсонита [28].

Возможность формирования определенной модификации $Zr_xTi_{(1 - x)}O_4$ в значительной степени зависит от способа и условий синтеза. В литературе имеются данные о высокотемпературной области фазовой диаграммы системы ZrO_2 -TiO₂ и способах получения материалов на основе разупорядоченной формы титаната циркония [15, 18, 20, 23, 29, 30]. Данных о низкотемпературной области фазовой диаграммы ZrO_2 -TiO₂ значительно меньше, и они зачастую противоречат друг другу [14, 17, 24]. Однако было показано, что керамика на основе упорядоченных низкотемпературных модификаций титаната циркония имеет более высокие диэлектрические свойства, которые ухуд-шаются в присутствии примеси ZrO_2 [21].

Гидротермальный синтез является одним из методов "мягкой химии", с помощью которого успешно получают нанокристаллические оксидные материалы с узким распределением частиц по размерам [31]. Снижение температуры синтеза по сравнению с традиционными методами термической обработки становится возможным за счет частичного растворения реагентов в гидротермальном флюиде при повышенном давлении, что снижает диффузионные ограничения и повышает скорость массопереноса в системе. Это, в свою очередь, приводит к более быстрому достижению состояния равновесия в системе [31].

С учетом вышесказанного целью данного исследования было определение особенностей формирования кристаллической структуры и устойчивости титаната циркония и других компонентов системы ZrO₂—TiO₂ в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х. ч., ТУ 6-09-3677-74), TiCl₄ (х. ч., ТУ 6-09-2118-77), 25%-ный раствор NH₄OH (ГОСТ 24147-80) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Образцы для исследования получали соосаждением из водных растворов хлорида цирконила (ZrOCl₂) и гексахлортитановой кислоты (H₂TiCl₆) водным раствором аммиака (NH₄OH) до pH 10. H₂TiCl₆ получали из тетрахлорида титана (TiCl₄) по методике, описанной в [32]. Соотношение ZrOCl₂ и H₂TiCl₆ задавали таким образом, чтобы получить композиции Zr_xTi_(1 - x)O₂ c x = 1.0, 0.95, 0.85, 0.75, 0.65, 0.55, 0.45, 0.35, 0.15, 0.05, 0.0 по уравнению химической реакции:

$$x\operatorname{ZrOCl}_{2} + (1-x)\operatorname{H}_{2}\operatorname{TiCl}_{6} + (6-4x)\operatorname{NH}_{4}\operatorname{OH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \operatorname{Zr}_{x}\operatorname{Ti}_{(1-x)}\operatorname{O}_{2} + (6-4x)\operatorname{NH}_{4}\operatorname{Cl} + (4-3x)\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}.$$

Полученные осадки промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при 95°С на воздухе. Таким образом получены 11 исходных композиций, которые обозначены как ZT100, ZT95, ZT85, ZT75, ZT65, ZT55, ZT45, ZT35, ZT15, ZT5, ZT0, соответствующие составам $Zr_xTi_{(1 - x)}O_2$ при x = 1.0, 0.95, 0.85, 0.75, 0.65, 0.55, 0.45, 0.35, 0.15, 0.05, 0.0.

Полученные композиции подвергали гидротермальной обработке в автоклавах с фторопластовым вкладышем объемом 16 см³ при температуре 240°С и давлении 70 МПа. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 4 до 48 ч. По окончании изотермической выдержки и полного остывания автоклавов образцы извлекали и сушили при 100°С.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (**PCMA**) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенном микрозондовой системой Bruker Quantax 200. Погрешность определения содержания элементов данным методом в среднем составляет ± 0.3 мас. %.

Для рентгеновского исследования был использован дифрактометр Shimadzu XRD 7000 с CuK_{α} -излучением ($\lambda = 1.54056$ Å). Съемку осуществляли в диапазоне углов 20 от 5° до 100°. При проведении рентгенофазового анализа использовали метод порошка. Для идентификации фаз полученные рентгеновские дифрактограммы сравнивали со структурными данными неорганических вешеств из базы данных ICSD. Количественный фазовый состав и размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) определяли при помощи полнопрофильного анализа методом Ритвельда, долю аморфной фазы – с использованием внутреннего стандарта – порошка кремния (SRM 640f, NIST, США). Размер кристаллитов рассчитывали по уширению линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера. Все расчеты проводили с помощью пакета программ PDWin 4.0.

Дифференциальный термический анализ выполняли на приборе Netszch STA 449F3. Измерения проводили в температурном интервале 25— 1200°С в потоке аргона (20 мл/мин) со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование исходных композиций

Методом РСМА подтверждено отсутствие химических примесей в полученных исходных композициях. На рис. 1а приведен энергодисперсионный рентгеновский спектр, который показывает, что в образце ZT45 присутствуют три основных элемента: титан Ті, цирконий Zr и кислород О. Характеристические линии алюминия Al и углерода С в спектре являются следствием особенностей пробоподготовки и съемки образцов. Аналогичные спектры были получены для всех образцов, наличие примесей в которых также не наблюдалось. Согласно РСМА, состав элементов в исходных образцах в пересчете на простые оксиды (ZrO_2 и TiO_2) хорошо согласуется с заданным составом по синтезу; максимальное отклонение не превышает 3 мол. % (рис. 1б). Все исходные образцы были рентгеноаморфными. На рис. 1в в качестве примера приведена рентгеновская дифрактограмма исходного образца ZT45. Подобные дифрактограммы, характерные для рентгеноаморфных веществ, были получены для всех исходных образцов соосажденных гидроксидов.



Рис. 1. Энергодисперсионный рентгеновский спектр образца ZT55 (а); состав образцов в пересчете на оксиды по данным PCMA: ZrO₂ – синий, TiO₂ – оранжевый (б), рентгеновская дифрактограмма образца ZT55 до гидротермальной обработки (в).

Простые оксиды ZrO₂, TiO₂ и твердые растворы на их основе

На рис. 2 приведены участки рентгеновских дифрактограмм, интервал углов 20 которых соответствует наиболее интенсивным пикам возможных кристаллических фаз в системе ZrO_2 —TiO₂. Согласно данным РФА, гидротермальной обработкой отдельных гидроксидов циркония и титана в течение 4 ч была получена смесь кристаллических фаз ZrO_2 с моноклинной и тетрагональной структурой в соотношении 35 : 65 мол. % в случае образца ZT100 и кристаллический TiO₂ со структурой анатаза в случае образца ZT0 (рис. 2а). Полученные результаты хорошо согласуются с данными [32—35]. В обоих случаях средний размер нанокристаллов как ZrO_2 , так и TiO₂ составляет ~15 ± 2 нм.

Увеличение продолжительности изотермической выдержки гидротермальной обработки простых гидроксидов до 24 ч приводит к незначительному увеличению средних размеров кристаллитов, фазовый состав не претерпевает заметных изменений (рис. 26). По данным РФА, фазовый состав в системе ZrO_2-H_2O не меняется, в системе TiO_2-H_2O наблюдается появление небольших количеств брукита.

В системе ZrO_2 — TiO_2 — H_2O в области с низким (до 5 мол. %) содержанием TiO_2 (образец ZT95) на дифрактограмме фиксируются только пики *m*- ZrO_2 и *t*- ZrO_2 . При этом наблюдается смещение рефлексов относительно чистого ZrO_2 . Методом Ритвельда были уточнены параметры элементарной ячейки *m*- ZrO_2 . На рис. 36 показано, что объем элементарной ячейки m-ZrO₂ уменьшается при увеличении содержания TiO₂ в системе, что свидетельствует о формировании твердых растворов ZrO₂ на основе моноклинной (m-ZrO₂(тв.р.)) модификации. Средний размер кристаллитов обеих кристаллических фаз уменьшается по сравнению чистым ZrO₂ до 13 ± 5 нм. При этом количественное перераспределение фаз не наблюдается. Увеличение продолжительности изотермической выдержки до 24 ч не приводит к существенным изменениям дифракционной картины (рис. 2).

В образцах с избытком циркония (ZT85, ZT75, ZT65) после гидротермальной обработки в течение 4 ч на дифрактограммах на фоне аморфного гало фиксируются слабые рефлексы в области (100) пиков *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂ и Zr_xTi_(1 – x)O₄. Такое поведение системы можно объяснить тем, что аналогично гидроксиду циркония в случае простой системы ZrO₂—H₂O [35, 36] на стадии соосаждения образовался сложный аморфный гидроксид циркония с вошедшим в его структуру титаном и для его дегидратации с последующей кристаллизацией необходимы другие условия синтеза.

При увеличении продолжительности изотермической выдержки в образцах ZT85 и ZT75 происходит кристаллизация *t*-ZrO₂(тв.р.) и *m*-ZrO₂(тв.р.), о чем свидетельствует выраженное смещение рефлексов на дифрактограммах (рис. 2а). При этом доля *m*-ZrO₂(тв.р.) резко возрастает (рис. 3а). Так, в образце ZT75 фиксируется лишь следовое количество *t*-ZrO₂(тв.р.). Рефлексы, отве-



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов после гидротермальной обработки при 240°С в течение 4 (а) и 24 ч (б). Рентгеновские дифрактограммы анатаза (1), титаната циркония (2), моноклинного диоксида циркония (3) и тетрагонального диоксида циркония (4) из базы данных ICSD (№ 82082, 51049, 68782 и 68781 соответственно).

чающие кристаллическим модификациям TiO₂, не наблюдаются ни в одном из этих образцов.

Согласно [17], в системе ZrO_2 -TiO₂ соединение $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ образуется в пределах концентраций TiO₂ от 34 до 75 мол. %. В настоящей работе в образце ZT65, соответствующем содержанию TiO₂ 35 мол. %, после гидротермальной обработ-ки в течение 24 ч с помощью рентгеновской дифракции зафиксированы рефлексы высокотем-

пературной разупорядоченной модификации $Zr_xTi_{(1 - x)}O_4$ со структурой α -PbO₂. Наряду с соединением на дифрактограмме присутствуют пики *m*-ZrO₂(тв.р.), а рефлексы, отвечающие кристаллическим модификациям TiO₂, не наблюдаются.

При увеличении содержания TiO_2 в системе ZrO_2 - TiO_2 - H_2O до 45 мол. % (образец ZT55) гидротермальная обработка в течение 4 ч не приво-



Рис. 3. Изменение фазового состава (а) и размера кристаллитов образцов (в) после гидротермальной обработки в течение 24 ч в зависимости от содержания ZrO_2 в системе ZrO_2 -TiO₂. Изменение объема элементарной ячейки моноклинного ZrO_2 (б) и анатаза (г) в зависимости от содержания ZrO_2 в системе ZrO_2 -TiO₂.

дит к кристаллизации каких-либо фаз, образец остается рентгеноаморфным. При увеличении продолжительности гидротермальной обработки до 24 ч происходит кристаллизация $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ и *m*-ZrO₂(тв.р.) в соотношении, близком к 1 : 1.

В системе ZrO₂-TiO₂-H₂O в области низких (от 5 до 45 мол. %) концентраций ZrO₂ (образцы ZT5, ZT15, ZT35 и ZT45) гидротермальной обработкой в течение 4 ч получены нанокристаллы TiO₂ со структурой анатаза (рис. 2). Смещение пиков анатаза на дифрактограммах с увеличением содержания ZrO₂ позволяет предположить, что цирконий входит в структуру анатаза, образуя твердый раствор на его основе (*a*-TiO₂(тв.р.)), о чем также свидетельствует изменение параметров элементарной ячейки (рис. 3г). Помимо твердого раствора на основе анатаза на дифрактограммах фиксируется слабый рефлекс в области 100%-ных пиков $Zr_{x}Ti_{(1-x)}O_{4}$, *t*- ZrO_{2} и рефлекса (211) брукита. Известно, что предел растворимости ZrO₂ в TiO₂ сравнительно низкий и, по данным [17, 23, 37], не превышает 18 мол. %. Поэтому можно предположить, что часть циркония, не вошедшего в структуру анатаза, осталась в виде аморфного гидроксида.

Увеличение продолжительности изотермической выдержки до 24 ч приводит к кристаллизации $Zr_x Ti_{(1-x)}O_4$ и *m*-ZrO₂(тв.р.) в образцах ZT15, ZT35 и ZT45. На дифрактограмме, соответствующей образцу ZT5, методом Ритвельда установлено формирование смеси фаз *a*-TiO₂(тв.р.) и брукита (*a*-TiO₂), а цирконийсодержащих фаз не обнаружено (рис. 2 и 3а, 3в).

На рис. Зв показано, как изменяется средний размер кристаллитов ZrO_2 и TiO_2 при формировании твердых растворов в зависимости от концентрации компонентов. Средний размер кристаллитов твердого раствора ZrO_2 на основе моноклинной модификации резко уменьшается с увеличением содержания TiO_2 в системе до 44 мол. % (от 18 ± 5 до 5 ± 3 нм) и далее практически не меняется до 82 мол. % TiO_2 , тогда как средний размер кристаллитов твердого раствора со



Рис. 4. ДТА-термограммы исходных аморфных образцов, полученные в режиме нагрева со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона.

структурой анатаза монотонно растет с увеличением доли ZrO_2 в системе.

Формирование соединения Zr_xTi_(1-x)O₄ в гидротермальных условиях

Как было показано выше, фаза $Zr_x Ti_{(1-x)}O_4$ не формируется после гидротермальной обработки в течение 4 ч, в то время как индивидуальные оксиды кристаллизуются в этих условиях весьма быстро. Возможно, на стадии совместного соосаждения солей титана и циркония формируется двойной гидроксид, который является структурным предшественником одного из промежуточных соединений в системе ZrO_2 -TiO₂. На рис. 4 показаны кривые ДТА, полученные для исходных аморфных образцов ZT100, ZT65, ZT55, ZT45, ZT35 и ZT0. По представленным данным видно, что экзотермические эффекты, связанные с кристаллизацией чистых оксидов, наблюдаются при более низких температурах, чем экзотермические эффекты, связанные с кристаллизацией соединения Zr_xTi_(1 – x)O₄. Такое выраженное различие температур кристаллизации позволяет сделать вывод, что при получении композиций ZT65, ZT55, ZT45 и ZT35 одним из продуктов соосаждения является двойной гидроксид, структурно отличающийся от чистых гидроксидов титана и циркония. Высказанные предположения согласуются с данными работ [27, 32, 36, 38-42], где было показано формирование в аналогичных условиях аморфных гидроксидов титана и циркония, являющихся структурными предшественниками кристаллических фаз ZrO₂, TiO₂, и определена температура кристаллизации аморфных прекурсоров ZrO₂, TiO₂ и ZrTiO₄.

Кристаллизация соединения $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ происходит в образцах с содержанием титана от 35 до 82 мол. % после изотермической выдержки в течение 24 ч (рис. 2, 3а, 3в). Методом РФА было установлено, что этой фазе соответствует структура высокотемпературной разупорядоченной фазы ZrTiO₄ со структурой скрутинита (α -PbO₂). Средний размер кристаллитов полученной фазы находится в пределах (8–12) ± 5 нм.

Методом Ритвельда были уточнены параметры кристаллической решетки ZrTiO₄. В качестве модели для уточнения использовали структурные данные карточки № 153941 базы данных ICSD. Уточненные параметры образцов ZT35, ZT45, ZT55, ZT65 и образца сравнения приведены в табл. 1.

В работе [23] показано, что с увеличением упорядочения в системе ZrO_2 -TiO₂ параметр *b* кристаллической решетки претерпевает заметное снижение. Как видно из табл. 1, снижения параметра *b* в образцах ZT35, ZT45, ZT55 и ZT65 по сравнению с эталонным значением не происходит, однако параметры кристаллической решетки несколько отличаются. Таким образом, можно сделать вывод, что соединение, полученное гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов, представляет собой высокотемпературную метастабильную фазу переменного состава

Таблица 1. Уточненные параметры кристаллической решетки фазы переменного состава $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ со структурой α -PbO₂ (пр. гр. *Pbcn*) и параметры кристаллической решетки эталона (ICSD-153941)

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
ZT35	4.81 ± 0.02	5.47 ± 0.02	5.03 ± 0.02	132.27 ± 0.05
ZT45	4.81 ± 0.02	5.48 ± 0.02	5.01 ± 0.02	132.07 ± 0.05
ZT55	4.79 ± 0.02	5.51 ± 0.02	5.02 ± 0.02	132.45 ± 0.05
ZT65	4.81 ± 0.02	5.50 ± 0.02	5.02 ± 0.02	132.77 ± 0.05
ICSD-153941	4.8069	5.4785	5.0339	132.57



Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образца ZT45 после гидротермальной обработки (a), рентгеновские дифрактограммы анатаза (1), титаната циркония (2) и моноклинного диоксида циркония (3) из базы данных ICSD (№ 82082, 51049 и 68782 соответственно); изменение фазового состава (б) и размера кристаллитов (в) в зависимости от продолжительности гидротермальной обработки.

 $Zr_{x}Ti_{(1 - x)}O_{4}$ с разупорядоченной структурой α -PbO₂. Уточнение катионного состава полученной фазы требует дополнительного исследования и в рамках настоящей работы не проводилось.

Устойчивость фазы переменного состава Zr_xTi_(1-x)O₄ со структурой α-PbO₂

Как следует из дифрактограмм на рис. 26, во всех образцах присутствует смесь двух и более фаз, причем $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ всегда наблюдается в присутствии с фазой *m*-ZrO₂(тв.р.). В связи с этим были исследованы кинетические зависимости фазовых превращений в системе ZrO_2 -TiO₂-H₂O. В качестве иллюстрации кинетики фазовых превращений в системе ZrO_2 -TiO₂-H₂O. В качеобразца ZT45 показано изменение дифракционной картины в зависимости от продолжительности гидротермальной обработки и результаты РФА полученных дифрактограмм.

Напомним, что изначально образец ZT45 был рентгеноаморфным. После гидротермальной обработки в течение 2 ч на соответствующей дифрактограмме присутствие кристаллических фаз не зафиксировано. Однако уже 4 ч изотермической выдержки приводят к появлению рефлексов, характерных для фазы a-TiO₂(тв.р.). Количественно доля a-TiO₂(тв.р.) составила ~10 мас. %, а средний размер кристаллитов — около 22 нм.

Спустя 6 и 8 ч гидротермальной обработки на дифрактограммах появляется слабый рефлекс в области наиболее интенсивного пика $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$, соответствующий небольшому количеству данного соединения (рис. 5а). Доли *a*-TiO₂(тв.р.) и аморфной фазы меняются слабо вплоть до 12 ч гидротермальной обработки (рис. 5б). При этом средний размер кристаллитов *a*-TiO₂(тв.р.) увеличивается до 25 ± 5 нм (рис. 5в). Доля $Zr_xTi_{(1 - x)}O_4$ увеличивается до ~8 мас. %. Средний размер кристаллитов этой фазы практически не меняется с увеличением продолжительности изотермической выдержки и составляет около 16 ± 2 нм.

Увеличение продолжительности изотермической выдержки до 24 ч приводит к появлению на дифрактограмме пиков *m*-ZrO₂(тв.р.). При этом вся аморфная фаза уже израсходована и процесс кристаллизации из аморфного вещества можно считать завершенным. Наблюдается резкий рост доли кристаллических фаз (рис. 5а, 5б). Размер кристаллитов $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ не меняется, что также свидетельствует о преобладании процессов зародышеобразования над процессами роста кристаллов. Средний размер кристаллитов *m*-ZrO₂(тв.р.) составляет 12 ± 5 нм.

Увеличение продолжительности изотермической выдержки до 48 ч не приводит к появлению пиков новых фаз на дифрактограммах (рис. 5а). Согласно данным РФА, доля $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ уменьшается, так же как и средний размер его кристаллитов, а доля простых оксидов растет (рис. 5б). Средний размер кристаллитов *a*-TiO₂(тв.р.) увеличивается, а средний размер кристаллитов *m*-ZrO₂(тв.р.) не изменяется.

Совокупность этих наблюдений позволяет предположить, что титан, находящийся в избытке и не вошедший в структуру двойного гидроксида, кристаллизуется в виде твердого раствора со структурой анатаза; двойной гидроксид, по-видимому, имеет структуру, близкую к высокотемпературной разупорядоченной фазе $Zr_{x}Ti_{(1-x)}O_{4}$ со структурой α-PbO₂, и при длительной изотермической выдержке в гидротермальных условиях кристаллизуется в метастабильном состоянии в виде этой фазы, которая, однако, при увеличении продолжительности изотермической выдержки не подвергается упорядочению и переходу в более стабильную модификацию, а претерпевает постепенный распад на твердые растворы на основе простых оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено подробное исследование процессов фазообразования в системе ZrO₂-TiO₂-H₂O в гидротермальных изотермических условиях. Показано взаимное влияние компонентов системы на формирование нанокристаллических простых оксидов титана (структуры анатаза) и циркония (моноклинной и тетрагональной структуры) и твердых растворов на их основе. Установлено формирование нанокристаллической высокотемпературной разупорядоченной фазы переменного состава $Zr_x Ti_{(1-x)}O_4$ со структурой скрутинита (α -PbO₂) и ее ограниченная устойчивость в рассматриваемых гидротермальных условиях. Показано, что распад фазы $Zr_x Ti_{(1-x)}O_4$ происходит до твердых растворов на основе диоксида титана со структурой анатаза и диоксида циркония с моноклинной структурой, что соответствует равновесному составу низкотемпературной области актуальной фазовой диаграммы системы ZrO_2-TiO_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны член-корр. РАН В.В. Гусарову за предложенное направление для исследований, внимание к работе и плодотворное обсуждение полученных результатов. Авторы также признательны В.И. Альмяшеву за помощь в исследовании материалов методом рентгеноспектрального микроанализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 21-13-00260.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы А.К. Бачина и О.В. Альмяшева придумали и разработали эксперимент, авторы А.К. Бачина и В.И. Попков синтезировали образцы и провели их физико-химический анализ. Авторы А.К. Бачина и О.В. Альмяшева участвовали в обработке данных. Все авторы участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumar N., Irfan G.* // Mater. Today Proc. 2020. V. 38. P. 2649.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.240

- Reddy B.M., Khan A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2005. V. 47. № 2. P. 257. https://doi.org/10.1081/CR-200057488
- Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D. et al. // J. Biomed. Nanotechnol. 2013. V. 9. № 8. P. 1327. https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1619
- Liu C., Li X., Xu C. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 20943. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.152
- Zaleska A. // Recent Patents Eng. 2008. V. 2. № 3. P. 157. https://doi.org/10.2174/187221208786306289
- 6. *Daghrir R., Drogui P., Robert D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 10. P. 3581. https://doi.org/10.1021/ie303468t
- Chevalier J., Gremillard L. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009.
 V. 29. № 7. P. 1245. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.025
- Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 195. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010
- Yang Y., Cui Y.-Hang, Miao L.-Lu et al. // Powder Technol. 2018. V. 338. P. 304. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.038
- Mozafari M., Salahinejad E., Shabafrooz V. et al. // Int. J. Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 1665. https://doi.org/10.2147/IJN.S42659
- 11. Grishchenko D.N., Golub A.V., Kuryavyi V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1592. https://doi.org/10.1134/S0036023621100065
- Zdravkov A.V., Kudryashova Y.S., Abiev R.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 9. P. 1677. https://doi.org/10.1134/S1070363220090145
- Newnham R.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 4. P. 216. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15085.x
- Sham E.L., Aranda M.A.G., Farfan-Torres E.M. et al. // J. Solid State Chem. 1998. V. 139. № 2. P. 225. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7833
- Brown F.H., Duwez P. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 3. P. 129.
- 16. *Coughanour W., Roth R.S., Deprosse V.A.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1954. V. 52. № 1. P. 37.
- McHale A.E., Roth R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1986.
 V. 69. № 11. P. 827.
- Bordet P., McHale A., Santoro A. et al. // J. Solid State Chem. 1986. V. 64. № 1. P. 30. https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90119-2
- Troitzsch U., Christy A.G., Ellis D.J. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 87. № 11. P. 2058. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06360.x
- Vittayakorn N. // J. Ceram. Process. Res. 2006. V. 7. № 4. P. 288.
- Azough F., Freer R., Wang C.L. et al. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 10. P. 2539. https://doi.org/10.1007/BF00687279
- Pol S.V., Pol V.G., Gedanken A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 6. P. 2484. https://doi.org/10.1021/jp067109z
- 23. Troitzsch U., Ellis D.J. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 17. P. 4571. https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7

- 24. *Troitzsch U., Christy A.G., Ellis D.J.* // Phys. Chem. Miner. 2005. V. 32. № 7. P. 504. https://doi.org/10.1007/s00269-005-0027-0
- 25. Christoffersen R., Davies P.K. // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 3. P. 563. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb07843.x
- 26. Oanh L.M., Do D.B., Hung N.M. et al. // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 5. P. 2553. https://doi.org/10.1007/s11664-016-4412-x
- 27. Бачина А.К., Альмяшева О.В., Данилович Д.П. и др. // Журн. физ. химии. 2021. V. 95. № 8. Р. 1148. https://doi.org/10.31857/S0044453721080057
- 28. *Troitzsch U., Christy A.G., Ellis D.J.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 10. P. 2885. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.020
- Gajović A., Šantić A., Djerdj I. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 479. № 1–2. P. 525. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.123
- 30. *López-López E., Baudín C., Moreno R. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 2. P. 299. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.004
- Byrappa K., Adschiri T. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2007. V. 53. № 2. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001
- 32. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2002. V. 47. № 11. Р. 1755.
- 33. *Almjasheva O.V.* // Nanosyst. Phys., Chem. Math. 2016. V. 7. № 6. P. 1031. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-6-1031-1049
- 34. Denkewicz R.P., TenHuisen K.S., Adair J.H. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. № 11. P. 2698. https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2698
- Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2006. V. 51. № 10. Р. 1568.
- 36. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П. и др. // Журн. орг. химии. 2002. V. 72. № 6. Р. 910.
- Шевченко А.В., Лопато Л.М., Маистер И.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1980. V. 25. Р. 1379.
- Nishizawa H., Aoki Y. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. № 2. P. 158. https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90052-0
- 39. *Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. и др. //* Журн. структур. химии. 2006. V. 47. № 1. Р. 152.
- 40. *Hu M.Z.C., Zielke J.T., Lin J.S. et al.* // J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 1. P. 103. https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0017
- Bachina A.K., Almjasheva O.V., Popkov V.I. et al. // J. Cryst. Growth. 2021. V. 576. P. 126371. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126371
- 42. *Vasilevskaya A., Almjasheva O.V., Gusarov V.V. //* J. Nanoparticle Res. 2016. V. 18. № 7. https://doi.org/10.1007/s11051-016-3494-y

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.05+548.3

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОСВИТКОВ СОСТАВА (Mg_{1 - x}Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄ В РАСТВОРЕ Na₂SO₃

© 2022 г. Е. К. Храпова^{а,} *, Д. А. Козлов^{b, c}, А. А. Красилин^а

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: e.k.khrapova@mail.ioffe.ru Поступила в редакцию 21.10.2021 г. После доработки 03.12.2021 г. Принята к публикации 16.12.2021 г.

Гидротермальным методом при 200°С получены однофазные нанотубулярные гидросиликаты состава ($Mg_{1-x}Co_x$)₃Si₂O₅(OH)₄ (x = 0.2, 0.4...1) со структурой хризотила. Материалы на основе кобальтсодержащих гидросиликатов могут применяться в качестве катализаторов, сорбентов, сенсоров, в составе устройств для накопления и хранения энергии. Сложность получения нанотубулярных кобальтсодержащих гидросиликатов связана с присутствием в системе кислорода и, как следствие, окислением кобальта до Co³⁺. Для стабилизации Co²⁺ на стадии гидротермальной обработки использовали раствор сульфита натрия для химического удаления кислорода из системы. Полученные образцы представляют собой наносвитки различной морфологии. Увеличение содержания кобальта в системе приводит к формированию многостенных и двустенных цилиндров, конусов, наносвитков типа трубка-в-трубке, а также наносвитков с полностью или частично замкнутыми торцами, изогнутых наносвитков и сфероподобных частиц.

Ключевые слова: гидросиликат кобальта, нанотрубки, хризотил, ингибитор окисления **DOI:** 10.31857/S0044457X22060125

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых распространенных в природе и простым для получения в лабораторных условиях слоистым нанотубулярным гидросиликатом является хризотил — минерал с общей химической формулой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [1]. Слои хризотила обладают способностью к самопроизвольному сворачиванию из-за размерного несоответствия между двумя его подслоями: металл-кислородным, состоящим из октаэдров MgO_6 , и кремний-кислородным, состоящим из тетраэдров SiO_4 [2–4].

Одним из путей придания хризотилу новых свойств является изоморфное замещение в катионной подрешетке. В октаэдрической позиции замещение ионов магния возможно на ионы таких металлов, как никель [3, 5–7], кобальт [7–9], железо [10–12], алюминий [13]. В тетраэдрической позиции кремний может быть замещен на германий [7, 14] или титан [15, 16]. Таким образом, происходит изменение механических, каталитических, магнитных и сорбционных свойств. Это позволяет применять гидросиликатные наносвитки со структурой хризотила в качестве наполнителей композиционных материалов [17– 19], катализаторов [20–23], сорбентов [23–26], в составе устройств для накопления и хранения энергии [27, 28]. Изоморфное замещение приводит к изменению морфологии: помимо частиц цилиндрической формы [28-31] могут наблюдаться конусы [30-33], частицы типа конус-в-конусе, трубка-в-трубке [30, 33, 34], а также пластины [14, 34-36]. В работе [37] был получен пластинчатый гидросиликат кобальта из наночастиц CoO-SiO₂, представляющих собой систему ядро-оболочка. На его основе был изготовлен катализатор для реакции Фишера–Тропша, который продемонстрировал высокую активность. Катализаторы типа металл-носитель являются одними из самых используемых и перспективных. Существует возможность создания таких катализаторов на основе *d*-элементов, в частности, кобальта.

Получение хризотила с изоморфным замещением магния на металлы с переменными степенями окисления, такие как кобальт и железо, вызывает затруднения ввиду сложности стабилизации катиона в степени окисления +2. В гидротермальных условиях парциальное давление кислорода возрастает в соответствии с общим давлением в автоклаве. Одним из методов предотвраще-

ния окисления кобальта является его структурная стабилизация в виде CoSiO₃ перед гидротермальной обработкой. Такая попытка была предпринята в работе [8], в которой сообщается о получении нанотубулярного кобальтсодержащего гидросиликата. Помимо основной нанотубулярной фазы в образцах также присутствовал ряд других фаз: оксиды и гидроксид кобальта, талькоподобная фаза Co₃Si₄O₁₀(OH)₂, Co₂SiO₄, пластинчатый Со₃Si₂O₅(OH)₄. Кроме того, синтез проводили при высоких температурах и высоких концентрациях щелочи. В работе [38] показано, что создание химического сопряжения между компонентами исходной композиции позволяет снизить температуру гидротермальной обработки, необходимую для формирования нанотубулярных гидросиликатов. Но для проведения синтеза данным методом и получения нанотубулярной структуры необходимо создать условия, которые бы препятствовали окислению Co²⁺.

В настоящей работе мы предприняли попытку получения однофазного кобальтсодержащего хризотила состава $(Mg_{1 - x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ путем использования сульфита натрия для удаления кислорода из системы на этапе гидротермальной обработки. Исследование возможности получения однофазных образцов в такой системе простым методом позволит создать физико-химические основы синтеза хризотила с полностью или частично замещенным ионом магния на ионы *d*-элементов с переменными степенями окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидросиликатов состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$

получения гидросиликатов Для состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, где x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1(x - номинальное (расчетное) мольное содержание кобальта по отношению к сумме катионов магния и кобальта), использовали метод обратного соосаждения. Для этого в 1 М водный раствор NaOH (х. ч.) объемом 0.5 л добавляли 10 г аморфного SiO₂ (Аэросил А-300) и перемешивали в течение 24 ч до полного растворения SiO₂. Затем отмеряли необходимый (исходя из заданного соотношения (Mg + Co)/Si = 1.5) объем полученного раствора и в него по каплям при постоянном перемешивании на воздухе добавляли водный раствор, содержащий $0.5 \cdot (1 - x)$ М MgCl₂ (ч. д. а.) и 0.5 · x M CoCl₂ (ч.) объемом 0.5 л. Раствор солей объемом 0.5 л готовили при комнатной температуре непосредственно перед началом реакции осаждения путем смешения навесок кристаллогидратов солей и их последующего растворения в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. Затем полученный осадок отмывали от хлорид-ионов дистиллированной водой с помощью центрифугирования, степень отмывки проверяли качественной реакцией с AgNO₃. После отмывки осадок высушивали при температуре 80°С под вакуумом и измельчали в агатовой ступке.

Гидротермальную обработку проводили в сосудах высокого давления, выполненных из нержавеющей стали с тефлоновыми вкладышами объемом 25 мл. Гидротермальную обработку проводили при температуре 200°С и давлении 2.5 МПа в течение 168 ч. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду или 0.1 М водный раствор Na₂SO₃.

После проведения гидротермальной обработки с использованием сульфита натрия полученные образцы отмывали декантацией в перчаточном боксе в атмосфере аргона с помощью дегазированной дистиллированной воды. Воду готовили перегонкой 5 мас. %-ного водного раствора Na₂SO₃ в токе аргона с последующей дегазацией вакуумированием. Далее образцы высушивали под вакуумом при температуре 80°С и помещали на хранение в эксикатор перчаточного бокса. Образцы, полученные с использованием дистиллированной воды в качестве гидротермальной среды, сущили под вакуумом при температуре 80°С и хранили на воздухе.

Исследование образцов

Исследование образцов проводили непосредственно после их высушивания методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Япония, Со K_{α} -излучение, $\lambda = 1.789$ Å). Съемку осуществляли в геометрии Брэгга-Брентано в режиме θ —2 θ -сканирования с шагом 0.01° по шкале 20 и скоростью съемки 2 град/мин в интервале углов $5^{\circ}-60^{\circ}$. Ускоряющее напряжение 40 кВ, ток накала катода 35 мА. Для обработки полученных дифрактограмм использовали программу Rigaku SmartLab Studio II. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью базы данных COD [39-41]. Для расчета параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) использовали метод Поли и Ле Бейла [42], для аппроксимации полученного профиля – сплит-функцию псевдо-Фойгта.

Исследование химического состава полученных образцов выполняли методом рентгеноспектрального микроанализа на базе сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 со встроенным рентгеновским Si(Li)-микроанализатором EDAX.

Исследование морфологии частиц и их распределения по размерам проводили на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 200 MC (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ и на электронном микроскопе Leo 912 AB Omega (Zeiss, Германия) при ускоряющем на-



Рис. 1. Дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки: a - в водной среде (ГТО-H₂O), $\delta - в$ сульфитной среде (ГТО-Na₂SO₃). В скобках указаны номера карточек в базе данных Crystallography Open Database (COD).

пряжении 100 кВ. Для получения статистических данных по каждому образцу было проанализировано 200–230 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковая рентгеновская дифрактометрия

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, представленным на рис. 1а, образцы, полученные с использованием дистиллированной воды в качестве гидротермальной среды (ГТО-Н₂О), представляют собой многофазные системы. Во всех образцах присутствует фаза Со₃О₄, которая, по-видимому, образовалась в результате частичного окисления кобальта до Со³⁺. В зависимости от содержания кобальта наблюдаются также и другие фазы: пластинчатая талькоподобная фаза предположительного состава $(Mg,Co)_3Si_4O_{10}(OH)_2$, а при малом содержании кобальта (x = 0.2 - 0.6) – нанотубулярная хризотилоподобная фаза предположительного состава (Mg,Co)₃Si₂O₅(OH)₄. Формированию талькоподобной фазы способствовало частичное окисление кобальта с образованием Со₃О₄ и связанное с этим уменьшение стехиометрического соотношения (Mg + Co)/Si в фазе гидросиликата.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при использовании сульфита натрия в качестве гидротермальной среды (образцы ГТО-Na₂SO₃), представлены на рис. 16. Все образцы являются однофазными и представляют собой нанотубулярную хризотилоподобную фазу состава (Mg,Co)₃Si₂O₅(OH)₄, за исключением образца с x = 1. В данном образце присутствует незначительное количество Co₃O₄, что может быть связано как с частичным окислением ко-

бальта, так и с изначальным избытком в системе ионов кобальта. Дифракционные максимумы, соответствующие хризотилоподобной фазе, становятся менее узкими и интенсивными. Смещение и уширение пика (002) свидетельствуют о существенном увеличении параметра *с* и уменьшении среднего размера кристаллита в данном направлении, связанном с толщиной стенки наносвитков.

На рис. 2 представлены ПЭЯ фаз, содержащихся в образцах серии ГТО-H₂O. ПЭЯ талькоподобной фазы (рис. 2а) изменяются несистематично, в то время как объем элементарной ячейки растет. Значения ПЭЯ талька взяты из работы [43]. ПЭЯ и объем ячейки Со₃О₄, представленные на рис. 26, уменьшаются при увеличении содержания кобальта в системе. Значения ПЭЯ Co₃O₄ полученных образцов находятся между значениями Co₃O₄ [44] и MgCo₂O₄ [45]. Общая тенденция к уменьшению объема элементарной ячейки при увеличении содержания кобальта в системе может быть связана с уменьшением количества магния в оксиде и приближением объема к значениям, характерным для Со₃О₄. Значения ПЭЯ хризотилоподобной фазы для образцов серии ГТО-H₂O представлены на рис. 3. Согласно [2], элементарная ячейка включает в себя два слоя, смещенных друг относительно друга. Значение параметра а возрастает при увеличении содержания кобальта в системе, но при x = 0.4 оно резко снижается. Параметр b уменьшается с увеличением содержания кобальта в системе, параметры c и β , как и параметр а, возрастают. Объем элементарной ячейки изменяется аналогично параметру а.

Значения ПЭЯ хризотилоподобной фазы в образцах серии ГТО-Na₂SO₃ представлены на

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ



Рис. 2. Параметры элементарных ячеек образцов серии ГТО-H₂O: а – для талькоподобной фазы, б – для Co₃O₄. В скобках указаны номера карточек в базе данных COD.

рис. 4. Параметр а возрастает при увеличении содержания кобальта в системе, лишь при x = 0.4наблюдается минимум, после чего происходит резкое возрастание данного параметра, как и в хризотилоподобной фазе в серии ГТО-Н₂О. Параметр b постепенно уменьшается при увеличении содержания кобальта, за исключением случая с x = 1. В целом изменение данного параметра (0.15 Å) является минимальным по сравнению с другими линейными размерами элементарной ячейки. Параметр с возрастает при увеличении содержания кобальта в системе, что может быть связано с увеличением как толщины гидросиликатного слоя, так и размера межслоевого пространства. Параметр β приблизительно одинаковый для всех образцов, лишь при x = 1 наблюдается уменьшение его величины. Объем элементарной ячейки

увеличивается при росте содержания кобальта в системе за счет увеличения параметров *a* и *c*.

Рентгеноспектральный микроанализ

Элементный состав образцов серии ГТО- H_2O представлен в табл. 1. Соотношение (Mg + Co)/Si должно составлять 1.5, однако такое значение получено только для образца с x = 0.2. Далее соотношение возрастает, что может быть связано с ростом фазовой неоднородности и морфологическими особенностями присутствующих в образцах фаз. Активный рост кристаллов Co_3O_4 и увеличение их количества в системе по сравнению с другими фазами могли приводить к их агломерации. Сосуществующая талькоподобная фаза является слабоокристаллизованной, а ее ча-



Рис. 3. Параметры элементарных ячеек образцов серии ГТО-H₂O для хризотилоподобной фазы. В скобках указан номер карточки в базе данных COD.

стицы представляют собой тонкие пластины с относительно низкой плотностью. Более плотные частицы Co_3O_4 и их агломераты — основные области потерь энергии электронами и, как следствие, генерации характеристического излучения. Таким образом, происходит увеличение интенсивности линий характеристического излучения кобальта, приводящее к наблюдаемому росту соотношения (Mg + Co)/Si. Вторым предполагаемым объяснением может быть образование в гидротермальных условиях водорастворимого силиката и его удаление из системы при отмывке полученного осадка. Однако в этом случае маловероятно образование талькоподобной фазы (рис. 1а), обычно характеризующейся отношением M/Si = = 3:4 (М – катион металла). Вместо этого должно было наблюдаться формирование хризотилоподобной фазы с M/Si = 3:2 и фазы гидроксида, оксигидроксида или оксида металла.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа для образцов серии ГТО- Na_2SO_3 представлены в табл. 2. В данном случае соотношение (Mg + + Co)/Si в пределах погрешности близко к 1.5 при любом x, это может быть связано с высокой морфологической и фазовой однородностью по сравнению с образцами серии ГТО- H_2O . Во всех образцах наблюдается содержание небольшого количества серы, которое возрастает при увеличении содержания кобальта в системе. Поскольку, согласно результатам рентгенофазового анализа, допол-

~	X HO QUQUUN	О	Mg	Si	Со	$(C_{0} + M_{0})/S_{i}^{*}$
х	х по анализу		$(C0 + Mg)/31^{\circ}$			
0.2	0.25 ± 0.01	57.6 ± 0.1	18.71 ± 0.01	16.92 ± 0.07	6.71 ± 0.05	1.50 ± 0.01
0.4	0.46 ± 0.01	55.3 ± 0.5	15.22 ± 0.03	16.91 ± 0.04	12.80 ± 0.50	1.66 ± 0.03
0.6	0.67 ± 0.01	53.7 ± 0.2	10.21 ± 0.01	15.40 ± 0.02	20.70 ± 0.62	2.01 ± 0.04
0.8	0.83 ± 0.02	52.5 ± 0.2	5.50 ± 0.10	15.41 ± 0.10	26.50 ± 0.50	2.01 ± 0.06
1	1	50.7 ± 1.4	0	13.91 ± 0.40	35.50 ± 0.81	2.55 ± 0.11

Таблица 1. Элементный состав образцов серии ГТО-H₂O

Причины систематического отклонения соотношения рассмотрены в тексте.



Рис. 4. Параметры элементарной ячейки хризотилоподобной фазы в образцах серии ГТО-Na₂SO₃. В скобках указан номер карточки в базе данных COD.

нительные кристаллические фазы не выявлены, можно предположить, что серосодержащие побочные продукты синтеза могут быть сорбированы или инкапсулированы во внутреннем канале или межслоевом пространстве.

Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии образцов серии ГТО- H_2O представлены на рис. 5. Частицы с морфологией, близкой к кубической, отнесены к фазе Co_3O_4 . Помимо них на микрофотографиях можно выделить тонкие пластины талькоподобной фазы состава (Mg,Co)₃Si₄O₁₀(OH)₂. Хризотилоподобная нанотубулярная фаза наблюдается в существенных количествах только при x = 0.2. Окисление кобальта до Co³⁺ могло приводить к активному

формированию Co_3O_4 , что не позволяло образовывать наносвитки со структурой и стехиометрией хризотила. Допуская возможность окисления кобальта в структуре уже сформировавшегося гидросиликата, следует отметить, что одним из вероятных результатов этого процесса будет изменение обусловливающей сворачивание величины размерного несоответствия между октаэдрическим и тетраэдрическим подслоями.

На рис. 6 представлены микрофотографии образцов серии ГТО-Na₂SO₃, содержащие основные морфологические вариации сворачивания кобальтсодержащих гидросиликатных слоев. Предотвращение окисления кобальта за счет химического удаления кислорода из системы позволило получить наносвитки с хризотилоподобной структурой во всем диапазоне значений *x*. Нано-

Таблица 2. Элементный состав образцов серии ГТО-Na₂SO₃

r	х по знализу	0	Mg	Si	Со	S	$(C_0 + M_0)/Si$
л	л по анализу			ат. %	·		(C0 + Mg)/51
0.2	0.21 ± 0.01	62.91 ± 0.70	17.30 ± 0.03	15.21 ± 0.10	4.70 ± 0.10	0.20 ± 0.01	1.44 ± 0.02
0.4	0.41 ± 0.01	62.20 ± 0.31	13.61 ± 0.02	14.41 ± 0.01	9.41 ± 0.20	0.31 ± 0.01	1.60 ± 0.01
0.6	0.60 ± 0.05	60.05 ± 1.09	9.60 ± 0.10	15.22 ± 0.12	14.60 ± 1.10	0.42 ± 0.01	1.59 ± 0.09
0.8	0.80 ± 0.13	60.05 ± 1.92	4.70 ± 0.02	15.23 ± 0.05	19.21 ± 2.40	0.52 ± 0.01	1.57 ± 0.16
1	1	60.65 ± 3.61	0	15.21 ± 0.07	23.52 ± 4.31	0.61 ± 0.01	1.55 ± 0.16

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022



Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии образцов серии ГТО-Н₂О.

свитки цилиндрической морфологии можно разделить на две категории: тонкие двухстенные цилиндры (рис. 6г), появляющиеся в значительном количестве при x = 0.6, и многостенные цилиндры (рис. 6а). Помимо них наблюдаются частицы с морфологией, отличающейся от полой цилиндрической: конусы (рис. 6б), сфероподобные частицы (рис. 6в), изогнутые частицы (рис. 6д), цилиндры с замкнутыми торцами (рис. 6д), цилиндры с частично замкнутыми торцами (рис. 6ж), трубки-в-трубке (рис. 6з). Процентное содержание различных форм частиц в зависимости от содержания кобальта в системе представлено на рис. 6и.

Возникновение такого морфологического многообразия частиц может быть связано с увеличением по сравнению с гидросиликатом магния размерного несоответствия между двумя подслоями при замещении магния на кобальт. Известно, что родственные нанотубулярные гидросиликаты, такие как имоголит $Al_2SiO_3(OH)_4$ и галлуазит Al₂Si₂O₅(OH)₄, могут образовывать частицы сферической и сфероподобной формы аллофан [46, 47] и сфероидальный галлуазит [48, 49] соответственно. Размерное несоответствие между подслоями, выраженное в виде радиуса механически ненапряженного бислоя r_0 , согласно данным работы [50], увеличивается (а радиус, соответственно, уменьшается) в ряду: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

(8.8 нм), Co₃Si₂O₅(OH)₄ (~6 нм), Al₂Si₂O₅(OH)₄ (~3 нм), Al₂SiO₃(OH)₄ (~1 нм). Поскольку размерное несоответствие между подслоями, скорее всего, существует не только вдоль направления сворачивания, но и по другим кристаллографическим направлениям, для его компенсации вдоль этих направлений могут быть использованы другие возможности, в том числе искажение сетки полиэдров [51]. Вероятно, если размерное несоответствие оказывается большим, то данного варианта компенсации недостаточно, и формируюшийся на торцах свитка слой стремится изогнуться в другом направлении с образованием замкнутых торцов или сфероподобных частиц. Следует отметить, что для слоев со структурой имоголита сферическую морфологию могут иметь до 100% всех наблюдаемых частиц (минерал аллофан) [46]. Наличие сфероподобных частиц отмечалось авторами [52] для случая синтетического аналога галлуазита, занимающего промежуточное значение по величине r_0 между имоголитом исследуемым случаем. И В полученных образцах гидросиликатов состава $(Mg_{1-x}Co_{x})_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}$ сфероподобные частицы наблюдались лишь при $x \ge 0.6$ и их содержание не превышало 15% от общего количества частиц (рис. 6и). Наблюдались также нанотубулярные частицы с частично или полностью замкнутыми



Рис. 6. Морфологические типы образцов серии ГТО-Na₂SO₃: а – цилиндры (x = 0.4); б – конусы (x = 0.2); в – сфероподобные частицы (x = 0.6); г – тонкие цилиндры (x = 1); д – изогнутые частицы (x = 0.8); е – частицы с замкнутыми торцами (x = 0.8); ж – цилиндры с частично замкнутыми торцами (x = 0.6); з – трубка-в-трубке (x = 0.4); и – относительное содержание частиц с различной морфологией: 1 – цилиндры, 2 – конусы, 3 – тонкие цилиндры, 4 – сфероподобные частицы, 5 – частицы с полностью или частично замкнутыми торцами и прочие типы частиц. Дополнительные ПЭМ-микрофотографии сфероподобных частиц приведены в файле с дополнительной информацией.

торцами, их количество возрастало при увеличении содержания кобальта в системе.

При увеличении содержания кобальта в системе наблюдалось уменьшение размеров частиц. На рис. 7 представлено распределение частиц по длине, а также средние взвешенные значения длины наносвитков. В случае x = 0.2 на распределении можно выделить два диапазона, соответствующих коротким (с длиной 100—300 нм) и длинным (с длиной от 350 нм до 1.2 мкм) наносвиткам. При x = 0.4 длина наносвитков составляет 50—450 нм, причем большинство наносвитков имеет длину от 100 до 250 нм. Образование частиц с различной морфологией при x = 0.6приводит к еще большему уменьшению длины (длина большинства частиц составляет 100—150 нм), а само распределение находится в диапазоне от 50 до



Рис. 7. Распределения нанотубулярных частиц серии ГТО-Na₂SO₃ по длине, а также средние значения длины. На вставках приведены ПЭМ-микрофотографии частиц соответствующего состава.

350 нм, что характерно также для образцов с x = 0.8 и 1.

Распределения по толщине стенок наносвитков, а также средние взвешенные значения представлены на рис. 8. При x = 0.8 и 1 на распределениях присутствуют две области: с толщиной стенок 1-2 нм (характерна для двустенных наносвитков) и 3-10 нм. Именно при этих значениях *х* наблюдается наибольшее количество двустенных наносвитков. У образцов с x = 0.2-0.6 от-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022



Рис. 8. Распределения нанотубулярных частиц серии ГТО-Na₂SO₃ по толщине стенки, а также средние значения толщины стенки. ПЭМ-микрофотографии частиц с различной толщиной стенки приведены в файле с дополнительной информацией.

сутствует ярко выраженная область толщины стенок, соответствующая двустенным наносвиткам. Уменьшение средней толщины стенки коррелирует с экспериментально наблюдаемым увеличением уширения дифракционных максимумов 00/ (рис. 1), а также с уменьшением расчетного радиуса r_0 при замещении магния на кобальт с 8.8 до ~5 нм, вследствие чего гидросиликаты кобальта должны формировать частицы с более тонкой стенкой (меньшим числом витков).

Помимо уменьшения толщины стенки наблюдается увеличение межслоевого периода в зависимости от числа слоев в стенке. Для двустенных наносвитков величина межслоевого периода составляет ~1 нм, в то время как для наносвитков с большим количеством слоев величина периода составляет ~0.74 нм, что согласуется с литературными данными для наносвитков со структурой хризотила [2, 53]. Увеличение периода от 0.75 до 0.85 нм для наносвитков состава $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при уменьшении количества слоев в стенке наносвитка было отмечено в работе [4]. Данная особенность наряду с уменьшением толщины стенки может вносить вклад в уширение дифракционных максимумов 001 за счет наличия частиц в системе с различным параметром ячейки с. Следует также отметить, что изменение соотношения размеров слоя и межслоевого пространства может быть причиной изменения соотношения интенсивностей рентгеновских максимумов 002 и 004 (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен гидротермальный синтез слоистых нанотубулярных гидросиликатов состава $(Mg_{1-x}, Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1). Показано, что использование раствора сульфита натрия в качестве гидротермальной среды для химического удаления кислорода из системы с целью предотвращения окисления кобальта является эффективным способом получения гидросиликатных кобальт(II)содержащих наносвитков со структурой хризотила без примесей других фаз. При отсутствии сульфита натрия в гидротермальном флюиде хризотилоподобная фаза формируется лишь при низком содержании кобальта (x == 0.2, 0.4). По мере увеличения содержания кобальта в системе формируется талькоподобная кобальтсодержащая фаза и Со3О4 без образования нанотубулярных частиц. Увеличение содержания кобальта в системе приводит к росту размерного несоответствия между подслоями и появлению качественно новых морфологических особенностей, не характерных для гидросиликатов магния, — образованию нанотубулярных частиц с замкнутыми торцами и сфероподобных частиц. Данные особенности перспективны при использовании гидросиликатов для капсулирования различных веществ во внутреннем канале наносвитков.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Порошковая рентгеновская дифрактометрия выполнена с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).

Работа проведена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ.

Авторы выражают благодарность В.И. Гаврилову за помощь в проведении синтезов, а также чл.-корр. РАН В.В. Гусарову за плодотворное обсуждение результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 19-13-00151).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1–S6. Характерные ПЭМ-изображения образцов $(Mg_{0.8}Co_{0.2})_3Si_2O_5(OH)_4$, $(Mg_{0.6}Co_{0.4})_3Si_2O_5(OH)_4$, $(Mg_{0.4}Co_{0.6})_3Si_2O_5(OH)_4$, $(Mg_{0.2}Co_{0.8})_3Si_2O_5(OH)_4$, $Co_3Si_2O_5(OH)_4$, $(Mg_{0.2}Co_{0.8})_3Si_2O_5(OH)_4$, $Co_3Si_2O_5(OH)_4$, $(Mg_{0.2}Co_{0.8})_3Si_2O_5(OH)_4$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72. [Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N. et al. // Glass. Phys. Chem. 2004. V. 30. № 1. Р. 51.] https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000016397.29132.21
- Falini G., Foresti E., Gazzano M. et al. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 12. P. 3043. https://doi.org/10.1002/chem.200305685
- 3. *Krasilin A.A., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 22. P. 12495. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03785
- Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. // Докл. AH. 2007. T. 412. № 2. С. 201. [Chivilikhin S.A., Popov I.Y., Gusarov V.V. // Dokl. Phys. 2007. V. 52. № 1. Р. 60.] https://doi.org/10.1134/S1028335807010156
- Alvarez-Ramírez F., Toledo-Antonio J.A., Angeles-Chavez C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 23. P. 11442.

https://doi.org/10.1021/jp201941x

 Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 849. [Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N. et al. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 7. Р. 743.] https://doi.org/10.1007/s10789-005-0202-1

- Yang B., Zhang N., Chen G. et al. // Appl. Catal., B. 2020. V. 260. P. 118184. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118184
- Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 10. С. 1600. [Korytkova E.N., Pivovarova L.N., Drosdova I.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 10. Р. 1669.] https://doi.org/10.1134/S1070363207100039
- 9. *Nitta Y., Ueno K., Imanaka T. //* Appl. Catal. 1989. V. 56. № 1. P. 9.
- 10. Piperno S., Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R. et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 16. P. 3332. https://doi.org/10.1002/adfm.200700278
- Lesci I.G., Balducci G., Pierini F. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 197. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.002
- 12. Огородова Л.П., Киселева И.А., Корыткова Э.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 49. [Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Korytkova E.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 1. Р. 44.] https://doi.org/10.1134/S0036024410010097
- Красилин А.А., Гусаров В.В. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 12. С. 1681. [Krasilin А.А., Gusarov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 12. Р. 1928.] https://doi.org/10.1134/S10704272150120046
- 14. Красилин А.А., Храпова Е.К. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 1. С. 25. [Krasilin А.А., Khrapova E.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 1. Р. 22.] https://doi.org/10.1134/S1070427217010049
- Bloise A.B. // Neues Jahrb. Mineral., Abh. 2009. V. 185. № 3. P. 297. https://doi.org/10.1127/0077-7757/2009/0130
- Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гатина Э.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 815. [Maslennikova T.P., Korytkova E.N., Gatina E.N. et al. // Glass. Phys. Chem. 2016. V. 42. № 6. Р. 627.] https://doi.org/10.1134/S1087659616060146
- 17. Гофман И.В., Светличный В.М., Юдин В.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 7. С. 1075. [Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 7. Р. 1158.] https://doi.org/10.1134/S1070363207070043
- Teixeira A.P.C., Purceno A.D., Barros A.S. et al. // Catal. Today. 2012. V. 190. № 1. P. 133. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.042
- Luo J., Zhang C., Li L. et al. // Sensors. 2018. V. 18. N
 9. P. 2999. https://doi.org/10.3390/s18092999
- 20. Perbost R., Amouric M., Olives J. // Clays Clay Miner. 2003. V. 51. № 4. P. 430. https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510409
- 21. *Khrapova E.K., Ugolkov V.L., Straumal E.A. et al.* // ChemNanoMat. 2021. V. 7. № 3. P. 257. https://doi.org/10.1002/cnma.202000573
- Bian Z., Li Z., Ashok J. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 91. P. 16324. https://doi.org/10.1039/C5CC05226B
- 23. *Sivaiah M.V., Petit S., Beaufort M.F. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2011. V. 140. № 1–3. P. 69. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.015

- Krasilin A.A., Bodalyov I.S., Malkov A.A. et al. // Nanosyst: Phys, Chem, Math. 2018. V. 9. № 3. P. 410. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416
- Yu S., Zhai L., Wang Y. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. № 2. P. 752. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.023
- Liu K., Zhu B., Feng Q. et al. // Appl. Clay Sci. 2013.
 V. 80. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.023
- Krasilin A.A., Danilovich D.P., Yudina E.B. et al. // Appl. Clay Sci. 2019. V. 173. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.007
- 28. Yang Y., Liang Q., Li J. et al. // Nano Res. 2011. V. 4.
 № 9. P. 882. https://doi.org/10.1007/s12274-011-0144-7
- 29. Храпова Е.К., Ежов И.С., Румянцев А.М. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1317. [Khrapova E.K., Ezhov I.S., Rumyantsev A.M. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 12. Р. 1248.] https://doi.org/10.1134/S0020168520120092
- Yada K., Iishi K. // Am. Mineral. 1977. V. 62. № 9–10. P. 958.
- Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 338. https://doi.org/10.1134/S0036023607030084 [Korytkova E.N., Pivovarova L.N., Semenova O.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 3. P. 338.] https://doi.org/10.1134/S0036023607030084
- Войтылов В.В., Войтылов А.В., Корыткова Э.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 2. С. 218. [Voitylov V.V., Voitylov A.V., Korytkova E.N. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 2. Р. 207.] https://doi.org/10.1134/S1070427208020092
- 33. Красилин А.А., Супрун А.М., Неведомский В.Н. и др. // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 5. С. 558. [Krasilin A.A., Suprun A.M., Nevedomsky V.N. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 460. № 2. Р. 42.] https://doi.org/10.1134/S0012501615020049
- Bloise A., Belluso E., Fornero E. et al. //Microporous Mesoporous Mater. 2010. V. 132. № 1–2. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.003
- Falini G., Foresti E., Lesci G. et al. // Chem. Commun. 2002. № 14. P. 1512. https://doi.org/10.1039/B203430A
- 36. Foresti E., Hochella Jr. M.F., Kornishi H. et al. // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. № 6. P. 1009. https://doi.org/10.1002/adfm.200400355

- Park J.C., Kang S.W., Kim J.C. et al. // Nano Res. 2017.
 V. 10. № 3. P. 1044. https://doi.org/10.1007/s12274-016-1364-7
- Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1222. [Krasilin А.А., Almjasheva O.V., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 10. Р. 1111.] https://doi.org/10.1134/S002016851110013X
- 39. *Downs R.T., Hall-Wallace M.* // Am. Mineral. 2003. V. 88. № 1. P. 247.
- 40. *Gražulis S., Daškevič A., Merkys A. et al.* // Nucleic Acids Res. 2012. V. 40. № D1. P. D420. https://doi.org/10.1093/nar/gkr900
- 41. *Gražulis S., Chateigner D., Downs R.T. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 4. P. 726. https://doi.org/10.1107/S0021889809016690
- 42. *Le Bail A*. // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 4. P. 316. https://doi.org/10.1154/1.2135315
- 43. Perdikatsis B., Burzlaff H. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1981. V. 156. № 3–4. P. 177. https://doi.org/10.1524/zkri.1981.156.3-4.177
- 44. Liu X., Prewitt C.T. // Phys. Chem. Miner. 1990. V. 17.
 № 2. P. 168. https://doi.org/10.1007/BF00199669
- 45. *Wyckoff R.W.G.* // The Structure of Crystals. V. 3. N.Y.: Interscience Publ, 1951. P. 76.
- 46. *Parfitt R.L.* // Clay Miner. 2009. V. 44. № 1. P. 135. https://doi.org/10.1007/BF00199669
- 47. *Thill A., Picot P., Belloni L.* // Appl. Clay Sci. 2017.
 V. 141. P. 308. https://doi.org/10.1007/BF00199669
- Berthonneau J., Grauby O., Jeannin C. et al. // Clays Clay Miner. 2015. V. 63. № 5. P. 368. https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630503
- Cravero F., Fernández L., Marfil S. et al. // Appl. Clay Sci. 2016. V. 131. P. 48. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.011
- 50. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P.* // Crystals. 2020. V. 10. № 8. P. 654. https://doi.org/10.3390/cryst10080654
- 51. *Singh B.* // Clays Clay Miner. 1996. V. 44. № 2. P. 191. https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440204
- White R.D., Bavykin D.V., Walsh F.C. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 5. P. 8824. https://doi.org/10.1021/jp300068t
- Yada K. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1971. V. 27. № 6. P. 659. https://doi.org/10.1107/S0567739471001402

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057:542.468:544.015.2:661.887:548.735.4

ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ СО СТРУКТУРОЙ ВЕЙЛЕНДИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. Д. П. Еловиков^{а, b,} *, М. В. Томкович^а, А. А. Левин^а, О. В. Проскурина^{а, b}

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

> *e-mail: syncdima@mail.ru Поступила в редакцию 01.11.2021 г. После доработки 25.11.2021 г. Принята к публикации 29.11.2021 г.

В гидротермальных условиях при температуре 200°С и давлении 7 МПа впервые синтезировано соединение BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вейлендита. Показано, что формирование соединения происходит через образование промежуточной кристаллической фазы – тригональной модификации BiPO₄ и аморфной фазы состава $0.5[3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O]$. Согласно результатам растровой электронной микроскопии (PЭM), частицы, по морфологии напоминающие частицы фазы со структурой вейлендита, обнаруживаются после 6 ч синтеза. Образование BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ в количествах, различимых с помощью рентгеновской дифракции, фиксируется через 12 ч и практически полностью заканчивается через 48 ч гидротермальной обработки суспензии прекурсоров. Формирование вейлендита подтверждается методами РЭМ и ИК-спектроскопии. Методом Ритвельда уточнена структура BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ по порошковым рентгенодифракционным данным (пр. гр. $R\overline{3}m$ (166) в гексагональных осях, параметры элементарной ячейки: a = 6.99608(5), c = 16.1495(4) Å). Коэффициенты заполнения позиций более тяжелых, чем кислород, атомов в результате уточнения равны единице в пределах стандартного отклонения. Измеренная пикнометрическая плотность образца (4.01(8) г/см³) несколько меньше плотности (4.235(2) г/см³), рассчитанной по результатам уточнения структуры.

Ключевые слова: вейлендит, гидротермальный синтез, фазообразование, параметры ячейки, структура, уточнение методом Ритвельда

DOI: 10.31857/S0044457X2206006X

введение

Анализ имеющейся к настоящему времени литературы показал отсутствие сведений по синтезу соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ со структурой вейлендита. Вместе с тем известны данные о природных минералах со структурой вейлендита, которые в зависимости от их происхождения значительно варьируются по своему составу и структурным параметрам (табл. 1). Причиной широкого диапазона составов этого минерала является высокая способность к ионному замещению.

Структуру минерала вейлендита, входящего в группу крандаллита (пр. гр. $R\overline{3}m$ (166)) с общей формулой $AAl_3(BO_4)_2(OH, H_2O)_6$ [10–12], можно представить состоящей из слоев искаженных октаэдров [AlO₆]. Осевые атомы кислорода октаэдров [AlO₆] из меньших тригональных колец на-

правлены друг к другу и представляют собой основу для тетраэдров [ВО4]. В случае вейлендита это тетраэдры $[PO_4]$ (рис. 1). Катион A окружен шестью антипризматически расположенными октаэдрическими плоскостями, образующими вполне правильный координационный многогранник, состоящий из 20 равносторонних и равнобедренных треугольников. В структуре идеального вейлендита катион А – это Ві (рис. 1). Структура перпендикулярно оси с представляет собой решетку кагомэ. В структуре имеются большие по размеру 12-, средние 6- и маленькие 4-кратно координированные кислородом пустоты, в которых располагаются положительно заряженные ионы [8]. Благодаря своей гибкой кристаллохимии и высокой термодинамической стабильности соединения со структурой крандаллита могут найти применение в качестве матриц для токсичных ионов таких элементов, как As, Pb, Hg, Tl, Sb, Cr,

ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Состав минерала	a, Å	<i>c</i> , Å	Источник
(Bi, Ca)Al ₃ (PO ₄ , SiO ₄) ₂ (OH) ₆	6.9649(8)	16.256(1)	[1]
(Bi, Ca)Al ₃ (PO ₄ , SiO ₄) ₂ (OH) ₆ (примеси Fe, Mn, Cu, Ba)	6.9834(3)	16.175(1)	[2]
$(Bi, Ca)Al_3(PO_4, SiO_4)_2(OH)_6$	6.9744(13)	16.293(4)	[3]
$\begin{array}{l} (Bi_{0.71}Ca_{0.26}K_{0.04})_{\Sigma 1.01}(Al_{1.99}Fe_{0.87})_{\Sigma 2.86} \\ [(PO_4)_{1.07}(AsO_4)_{0.48}(PO_3OH)_{0.29}(SiO_4)_{0.16}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{5.42} \end{array}$	6.984(2)	16.304(6)	[4]
$\begin{array}{l} (Bi_{0.54}Sr_{0.31}Ca_{0.25}K_{0.01}Ba_{0.01})_{\Sigma 1.12}H_{0.18}(Al_{2.96}Cu_{0.02})_{\Sigma 2.98} \\ [(P_{0.97}S_{0.03}Si_{0.01})_{\Sigma 1.00}O_4]_2 (OH)_6 \end{array}$	7.0059(7)	16.3431(12)	[5]
$\begin{array}{l} (Bi_{0.54}Ca_{0.24}Na_{0.02}Pb_{0.02})_{\Sigma 0.82}(Al_{2.87}Fe_{0.20})_{\Sigma 3.07} \\ [(PO_4)_{2.07}(SiO_4)_{0.02}(WO_4)_{0.01}]_{\Sigma 2.10}(OH)_{4.88}F_{0.21} \end{array}$	_	_	[6]
$\begin{array}{l} (Bi_{0.92}Ca_{0.11}K_{0.01})_{\Sigma 1.04}(Al_{2.65}Fe_{0.38})_{\Sigma 3.04} \\ [(PO_4)_{1.87}(SiO_4)_{0.08}(SO_4)_{0.01}]_{\Sigma 1.96}(OH)_{6.23} \end{array}$	_	_	[6]
$\begin{array}{l} (Bi_{0.93}Ca_{0.14}Ba_{0.01})_{1.08}(Al_{3.16}Fe_{0.04})_{3.20} \\ (P_{0.99}Si_{0.01}O_4)(PO_4)(O_{0.69}OH_{5.31})_6 \end{array}$	6.995(9)	16.15(3)	[7]
(Bi, Ca)Al ₃ (PO ₄ , SiO ₄) ₂ (OH) ₆	6.9744–6.9834	16.175-16.293	[8]
$(Bi, Ca, Sr)Al_3(PO_4, SiO_4)_2(OH)_6$	7.031(4)	16.422(5)	[9]

Таблица 1. Состав и параметры ячейки минералов со структурой вейлендита

Se, радиоактивных изотопов K, Sr, Th, U и редкоземельных элементов [12].

Соединения с подобной структурой можно получить методом осаждения из растворов солей с продолжительной выдержкой осадка в маточном растворе, однако большим недостатком такого метода является его длительность (в случае синтеза соединений плюмбогуммита и крандаллита — до нескольких недель [13]). Существенного повышения скорости образования гидроксидных и оксидных фаз можно достичь гидротермальной, гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой обработкой осажденных прекурсоров [14–16]. Так, методом гидротермального синтеза были получены многие искусственные минералы [17–21], отличающиеся в по-



Рис. 1. Структура вейлендита идеального состава BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

ложительную сторону от природных минералов строго определенным составом. Использование в качестве объектов исследования соединений с заданным составом позволяет более точно определить количественные соотношения между составом, структурными параметрами и свойствами веществ, чем в случае природных минералов [22–27].

В связи с этим настоящая работа направлена на изучение процессов формирования соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ со структурой минерала вейлендита, определение условий получения и его структурное исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (ч. д. а.), Al(NO₃)₃ · 9H₂O (х. ч.), (NH₄)₂HPO₄ (ч. д. а.), HNO₃ (ос. ч.) и NaOH (х. ч.). Навески нитратов висмута и алюминия, рассчитанные для получения $1.5 \, \Gamma \, BiAl_3 (PO_4)_2 (OH)_6$, pacтворяли в 2 мл 6 М водного раствора HNO₃ при нагревании и перемешивании до полного растворения. К полученному раствору при перемешивании по каплям приливали раствор (NH₄)₂HPO₄, приготовленный растворением навески, рассчитанной согласно стехиометрии, в 10 мл дистиллированной воды. Далее к полученной суспензии по каплям и при перемешивании приливали 4 М водный раствор NaOH для достижения pH 7. Выбранные выше концентрации водных растворов были подобраны экспериментально.

Гидротермальную обработку суспензий проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми ампулами при температуре 200°С и давлении 7 МПа с различной продолжительностью изотермической выдержки. Полученный осадок отделяли на центрифуге, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили при 80°С в течение 6 ч. Выход чистого соединения со структурой вейлендита составил ~90 мас. % от возможного.

Определение морфологии и размеров частиц, элементного состава образцов осуществляли методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) и рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (Tescanbrno, Чешская Республика) с приставкой для элементного анализа Inca X-Act (Oxford Instruments plc, Великобритания).

Инфракрасные спектры в режиме пропускания снимали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1202 (Мониторинг, Россия). Образцы готовили прессованием таблеток с КВг.

Пикнометрическую плотность определяли на гелиевом пикнометре Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (Quantachrome Instruments, США).

Рентгенодифракционные (РД) измерения порошкового образца проводили на дифрактометре SmartLab 3 (Rigaku, Япония), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом, в геометрии Брэгга-Брентано. Монохроматизацию излучения (СиК_α-дублетная рентгеновская линия) проводили с помощью никелевого К_в-фильтра. РД-рефлексы регистрировали посредством полупроводникового линейного детектора D/teX Ultra 250 (Rigaku, Япония). РД-измерения осуществляли в симметричном 20-0-режиме (с углом дифракции 20 и углом 0 отражения рентгеновских лучей от поверхности образца) при комнатной температуре окружающего воздуха (298 К). Для определения угловых поправок дифрактограммы (на ноль детектора $\Delta 2\theta_{zero}$ и смещение *Displ* из-за несовпадения поверхности образца с фокальной плоскостью дифрактометра) выполняли дополнительные РД-измерения синтезированного порошка соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ со структурой вейлендита в смеси с порошковым РД-стандартом Si640f (NIST, США) со скоростью съемки дифрактограммы 0.1 град/мин.

Количественный рентгенофазовый анализ (**РФА**) всех образцов проводили с использованием порошка α -Al₂O₃ в качестве внутреннего эталона.

Для образца, полученного в результате изотермической выдержки в течение 14 сут, на котором проводили исследования структуры, РФА выполняли с помощью программ EVA [28]. При идентификации возможных кристаллических фаз использовали порошковую базу данных PDF-2 (Powder Diffraction File-2) [29]. При помощи этой же программы EVA определяли параметры наблюдаемых РД-рефлексов (углы Брэгга 20 и максимальные (I_{max}) и интегральные (I_{int}) интенсивности) этого образца для дальнейшего анализа. По найденным углам Брэгга 20 проиндексированных наблюдаемых рефлексов вейлендита, исправленных на угловые поправки $\Delta 2\theta_{zero}$ и $\Delta 2\theta_{displ} = 2Displ/R_{gon}\cos\theta$, где R_{gon} – известный радиус гониометра дифрактометра, θ – половина наблюдаемого угла Брэгга рефлекса, методом наименьших квадратов по программе *Celsiz* [30] были найдены параметры элементарной ячейки кристаллической фазы вейлендита.

Подгонку дифрактограмм образца после изотермической выдержки в течение 14 сут осуществляли методами Ле Бойла (Le Bail, **ЛБ**) [31] и Ритвельда [32]. В методе ЛБ необходимо задание только пространственной группы соединения и примерных значений параметров его элементарной ячейки, которые уточняются в процессе подгонки. Интенсивности рефлексов в методе ЛБ не рассчитываются из параметров структуры (координат атомов, их температурных факторов и заселенности позиций), как в методе Ритвельда, а берутся прямо из наблюдаемой интенсивности рефлексов на дифрактограмме, что позволяет избежать моделирования влияния преимущественной ориентации. В отличие от метода ЛБ, метод Ритвельда позволяет уточнить не только параметры элементарной ячейки, но и все остальные параметры структуры. Для подгонок ЛБ и Ритвельда использовали ритвельдовскую программу TOPAS [33]. Дублет СиK_а описывали спектром из пяти линий [34], как рекомендуется в [33] для излучения, монохроматизированного Niфильтром. Фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка [33] с вкладом гиперболической функции фона для малых углов ($2\theta < 10^{\circ}$). Профили рефлексов описывали в рамках модели псевдо-Войта в модификации Томсона-Кокса-Гастингса (pseudo-Voigt Thomson–Cox–Hastings, pV-TCHZ в TOPAS) [33, 35]. В уточнении использовали весовую схему $w_i = 1/y_i$, где y_i – интенсивность (в импульсах) на шаге і РД-картины.

Исследование температурных границ стабильности соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ проводили с использованием дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой HTK 1200 N (Anton Paar, Австрия). Температуру повышали пошагово от 100 до 500°С с шагом 100°С и от 500 до 540°С с шагом 10°С. При каждой температуре осуществляли изотермическую выдержку образца в течение 10 мин. Съемку дифрактограмм проводили в следующем режиме: шаг сканирования 0.04° , время выдержки в точке 0.6 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа, соотношение висмута, алюминия и фосфора во всех образцах соответствует атомному соотношению элементов в соединении $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ с погрешностью до 5 ат. %.

По данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 2), до гидротермальной обработки в образце присутствует кристаллический фосфат висмута BiPO₄ · 0.67H₂O (тригональная сингония, карта PDF-2 01-080-0208) и аморфная фаза. С использованием внутреннего стандарта (α -Al₂O₃) было определено соотношение кристаллических фаз и аморфного вещества в образцах на разных этапах синтеза (рис. 3). Рефлексы фазы со структурой вейлендита обнаружены после изотермической выдержки в течение 12 ч в гидротермальных условиях при *t* = 200°C, *p* = 7 МПа в гидротермальном растворе с pH 7, а формирование соединения Bi-Al₃(PO₄)₂(OH)₆ практически в течение 48 ч (рис. 2).

Соотношение массовых долей аморфной фазы и кристаллического BiPO₄ до гидротермальной обработки осадка и на протяжении всего процес-

са фазовых превращений приблизительно соответствует 3 : 2 (рис. 3) с погрешностью определения соотношения фаз 5 мас. %, что хорошо соответствует стехиометрии реакции образования $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ из $BiPO_4$ и аморфной фазы состава $0.5[3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O]$ ($n \sim 6$; количество воды может варьироваться по сравнению со стехиометрическим ее содержанием в $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$

Результаты анализа методом РЭМ показывают, что некоторое количество тонких стержнеобразных частиц, которые по морфологии напоминают частицы фазы со структурой вейлендита, обнаруживается уже после 6 ч синтеза (рис. 4а). Однако доля таких частиц настолько мала, что на рентгеновской дифрактограмме данная фаза, повидимому, не может быть зафиксирована (рис. 2).

Приведенная на рис. 4в микрофотография может служить подтверждением данных рентгеновской дифракции, показавших, что после 48 ч изотермической выдержки исходных фаз синтез соединения BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ практически завершился (рис. 3). Дальнейшая эволюция образцов при их гидротермальной обработке состоит в росте частиц фазы BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ (рис. 4г, 4д), являющихся агрегатами, составленными из более мелких частиц размером до ~1–3 мкм.

Зависимость средней длины частиц (L_m) фазы со структурой вейлендита от продолжительности гидротермальной обработки можно представить состоящей из двух близких к прямолинейным участков (рис. 5). Изотермической выдержке в гидротермальных условиях продолжительностью до 48 ч (2 сут) соответствует участок более быстрого роста частиц (~10 мкм/сут), а продолжительностью от 2 до 14 сут — участок более медленного роста частиц (~2 мкм/сут). Такое резкое изменение в скорости роста, по-видимому, связано с завершением процесса фазообразования после гидротермальной обработки в течение 2 сут.

На ИК-спектрах образцов (рис. 6) процессы фазообразования проявляются в появлении и исчезновении определенных полос поглощения в зависимости от продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях. В образце 1, в котором, по данным рентгеновской дифрактометрии, присутствуют аморфная фаза и фаза фосфата висмута ВіРО₄, наблюдается широкая интенсивная полоса при 1045 см⁻¹, которая соответствует симметричным колебательным модам $[PO_4]^{3-}$. В образце 6, состоящем в основном из соединения BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вейлендита, эта полоса расщепляется на несколько полос, которые соответствуют симметричным (956, 1100 см⁻¹) и асимметричным (1228 см⁻¹) валентным колебаниям связи Р-О в тетраэдрическом звене [РО₄]³⁻. Похожие полосы были отмечены и



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов с разной продолжительностью гидротермальной обработки: 1-0, 2-6, 3-12, 4-24, 5-30, 6-48 ч, 7-14 сут. Квадраты – кристаллическая фаза BiPO₄ · 0.67H₂O (карта PDF-2 01-080-0208), кружки – кристаллическая фаза BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вейлендита.

для минерала крандаллита $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5$ · (H₂O) (967, 1109 и 1223 см⁻¹) [36]. Вокруг широкого пика (605 см⁻¹), по-видимому, наблюдаются асимметричные колебания связи Р–О [37–39].

Широкая полоса при 3450 см⁻¹ и полоса при 1620 см⁻¹ указывают на присутствие молекул H_2O в образцах 1–5, содержащих фосфат висмута и аморфную фазу.

Малоинтенсивная полоса при 1400 см⁻¹, присутствующая в образцах, содержащих аморфную фазу и фазу фосфата висмута, отвечает валентным колебаниям связи P=O [40], которые также были отмечены в работах [37, 41, 42] для фосфатов алюминия и висмута. Почти полное отсутствие этих пиков в спектрах образцов 6 и 7 соединения BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вейлендита свидетельствует о том, что колебания связей P=O присущи аморфной фазе и BiPO₄.

Широкая полоса около 3000 см⁻¹ в образцах 6, 7 фазы со структурой вейлендита соответствует валентным колебаниям изолированных О–Нгрупп [43]. Полосы при 440 и 498 см⁻¹ в этих образцах отвечают колебаниям связи Al–O октаэдрического звена [AlO₆] в структуре вейлендита.

РФА образца 7. полученного после изотермической выдержки в течение 14 сут, показал, что большинство наблюдаемых рефлексов, в том числе все рефлексы с большой интенсивностью, по наблюдаемым углам Брэгга могут быть отнесены к фазе со структурой вейлендита (тригональная сингония, карты PDF-2 00-013-0267 и 00-061-0545) [44, 45]. Кроме рефлексов, относимых к фазе со структурой вейлендита, на дифрактограмме наблюдаются очень слабые по интенсивности рефлексы, которые проиндицировать не удалось. Большинство из этих непроиндицированных рефлексов характеризуются наблюдаемой максимальной интенсивностью $I_{\rm max} < 1.75 \cdot I_{\rm bkgr}$, где $I_{\rm bkgr}$ – интенсивность фона, что соответствует относительной интенсивности <2.00% от максимальной интенсивности I_{10-11}^{Wayl} рефлекса 10-11 вейлендита. Только девять непроиндицированных рефлексов с углами Брэгга 20 = 15.098°, 19.576°, 26.634°, 26.971°, 28.261°, 31.812°, 34.899°, 39.491° и 41.591° характеризуются интенсивностью в пределах $1.75 < I_{\rm max}/I_{\rm bkgr} < 3.00$ и, соответственно, 2.00 < $< I_{\rm max} / I_{10-11}^{\rm Wayl} < 6.00.$



Рис. 3. Зависимость массового содержания фаз (α) от продолжительности изотермической выдержки (τ) в гидротермальных условиях. *1* – BiPO₄, *2* – аморфная фаза, *3* – фаза соединения BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вейлендита.

Для образца 7 (после изотермической выдержки в течение 14 сут) методом наименьших квадратов по углам Брэгга наблюдаемых рефлексов с помощью программы *Celsiz* были рассчитаны параметры гексагональной элементарной ячейки кристаллической фазы со структурой вейлендита. После введения угловых поправок достигнутая точность значений параметров a = 6.9953(8), c == 16.1467(29) Å достаточно высокая и хорошо согласуется с наблюдаемыми в литературе значениями параметров ячейки фаз со структурой вейлендита (табл. 1), что подтверждает отнесение наблюдаемых рефлексов к этой кристаллической фазе.

Чтобы окончательно убедиться, что наблюдаемые рефлексы могут быть отнесены к фазе со структурой вейлендита, была осуществлена подгонка дифрактограммы образца 7 методом ЛБ. Для подгонки методом ЛБ была использована пр. гр. $R\overline{3}m$ (166) в гексагональной установке, подтвержденная в [5] на основе РД-исследования структуры вейлендита на монокристалле. В качестве исходных для уточнения были использованы параметры элементарной ячейки, определенные на предыдущем этапе программой *Celsiz*, и угловые поправки из измерений в смеси образца с порошковым стандартом. В ЛБ-подгонке последовательно уточняли фактор сканирования, параметры фона и профиля рефлексов, угловые поправки и параметры элементарной ячейки. Циклы уточнения повторяли до остановки изменений параметров. Был достигнут весовой профильный фактор $R_{wp} = 11.17\%$ (см. определение факторов согласия, приводимых здесь и далее, в



Рис. 4. Микрофотографии и распределение частиц по длине образцов после изотермической выдержки (L – длина частиц): а – 6; б – 12; в – 48 ч; г – 6; д – 14 сут.



Рис. 5. Зависимость длины частиц (L_m) соединения со структурой вейлендита от продолжительности (τ) изотермической выдержки.

[46]), профили всех рефлексов фазы со структурой вейлендита с достаточно большой интенсивностью были подогнаны удовлетворительно.

Однако визуальная инспекция графических результатов подгонки показала, что для уменьшения *R*_{wp} программа подняла уровень фона выше многих непроиндицированных рефлексов со слабой интенсивностью. Во избежание этого эффекта и повышения качества подгонки РД-картины была предпринята следующая процедура. Фон был описан вручную полиномом нулевого порядка (константой) таким образом, чтобы на всем угловом диапазоне не превышал наблюдаемую интенсивность экспериментального фона. Гиперболическая часть модельного фона также была подобрана вручную, чтобы описывать малоугловую область экспериментального фона. Во всех угловых позициях 20, не совпадающих с угловыми позициями рефлексов вейлендита, где наблюдались слабые непроиндицированные рефлексы, были заданы пики и подогнаны их угловые пози-



Рис. 6. ИК-спектры образцов с разной продолжительностью изотермической выдержки. I - 0, 2 - 6, 3 - 12, 4 - 24, 5 - 30, 6 - 48 ч, 7 - 14 сут.

ции и профили в модели pV-TCHZ попеременно с уточнением методом ЛБ фазы со структурой вейлендита. На заключительном этапе в уточнение были включены параметры фона в виде полинома Чебышева 5-го порядка, как и ранее, которые уточнялись с параметрами профилей в раздельных циклах. В результате профили всех наблюдаемых рефлексов (как фазы со структурой вейлендита, так и слабых неидентифицированных рефлексов) были подогнаны ($R_{wp} = 4.95\%$, графические результаты подгонки см. на рис. S1 в Дополнительных материалах).

На следующем этапе было проведено уточнение структуры фазы вейлендита и подгонка симулированной дифрактограммы к экспериментальной дифрактограмме образца 7 (после изотермической выдержки в течение 14 сут) методом Ритвельда [32]. В качестве стартовых использовали координаты атомов и их тепловые факторы из [5], приняв равными единице коэффициенты заполнения всех позиций соответствующими атомами (без дефектов замещения или вакансий). Все остальные параметры дифрактограммы были экспортированы из результатов подгонки ЛБ. Параметры pV-TCHZ профилей неиндицированных рефлексов на первых этапах ритвельдовской подгонки не уточнялись. После уточнения параметров фона, угловых поправок и параметров профиля рефлексов фазы со структурой вейлендита весовой профильный фактор составил $R_{wp} =$ = 18.55%, а брэгговский фактор согласия $R_{\rm B}^{'}$ = = 18.71%. Большие значения факторов согласия были обусловлены повышенной интенсивностью некоторых типов рефлексов, очевидно, в результате влияния эффектов преимущественной ориентации.

Учет эффекта преимущественной ориентации вдоль кристаллографического направления [11-20] в рамках модели Марч-Долласа (March-Dollase, МД) [47] привел к падению факторов до $R_{wp} = 9.55\%$ и $R_{\rm B} = 7.56\%$. Программа TOPAS позволяет учитывать два направления преимущественной ориентации в рамках модели МД. Из других возможных направлений преимущественной ориентации наибольшее падение факторов согласия до $R_{wp} = 8.86\%$ и $R_{\rm B} = 6.16\%$ дало направление [02-21]. Остальные направления преимущественной ориентации были учтены в рамках модели сферических гармоник 8-го порядка [48], что после уточнения привело к $R_{wp} = 7.75\%$ и $R_{\rm B} =$ = 2.71%. Окончательные значения параметров преимущественной ориентации МД вдоль направлений [11-20] и [02-21], r_[11-20] = 0.28(1) и r_[02-21] = = 0.38(1) при долях 12(1) и 88(1)% соответственно.

На следующем шаге проводили несколько циклов уточнения структурных параметров (изотропных температурных факторов B_{iso} и координат *x*, *y*, *z* атомов) с промежуточным уточнением параметров элементарной ячейки а и с, неструктурных параметров по той же методике, что описана в подгонке ЛБ, и параметров преимущественной ориентации. Для уменьшения корреляций при уточнении, угловые поправки и параметры элементарной ячейки, а также структурные параметры и параметры преимущественной ориентации уточняли раздельно. Уточняли индивидуальный температурный фактор тяжелого атома Ві и общие температурные изотропные факторы легких атомов Al и P, а также атомов O и Н ($B_{iso}^{P} = B_{iso}^{Al}, B_{iso}^{H} = B_{iso}^{O}$). При уточнении координат атомов было наложено условие на расстояния P-O (не менее 1.495 Å и не более 1.575 Å) и O-H (не менее 0.77 Å и не более 1.10 Å). После нескольких циклов уточнения улучшение факторов согласия прекратилось при достижении величин $R_{wp} = 7.31\%$ $H R_{\rm B} = 2.48\%$.

На финальном этапе было проведено уточнение угловых позиций (углов Брэгга 2 θ) и профильных параметров непроиндицированных рефлексов, за которым последовало несколько циклов подгонки дифрактограммы (уточнения параметров, не связанных со структурой) и уточнения параметров структуры анализируемого соединения по вышеописанной методике до остановки изменения факторов согласия. Попытка уточнения коэффициентов заполнения *p* позиций Bi, Al и P привела к величинам *p*, отличающимся от единицы (полного заполнения) только в 3-ем знаке после десятичной точки, поэтому в окончательном варианте коэффициенты заполнения были оставлены равными единице.

Окончательные достигнутые факторы согласия составили $R_{wp} = 6.74\%$ и $R_{\rm B} = 2.18\%$. Графиче-ские результаты ритвельдовской подгонки представлены на рис. 7. Видно, что профили некоторых из рефлексов фазы со структурой вейлендита (*hkil* = 02-21, 10-110, 40-41 на вкладке к рис. 7, а также групп рефлексов 04-45 и 23-52 с углами Брэгга 20 ~ 68.4° и 42-65, 15-62 и 20-214 около 20 ~ 91.1°) были подогнаны методом Ритвельда плохо, хотя в ЛБ-подгонке их подгонка была удовлетворительной. При расчете без преимущественной ориентации все эти рефлексы характеризуются очень низкой относительной интенсивностью $I_{\rm rel} = 0.24 - 1.30\%$ [49] (за исключением рефлекса 10-110 с несколько большей относительной интенсивностью 3.9%). В случае ЛБ-подгонки интенсивность рефлексов экстрагируется из их экспериментального профиля. и если по углу Брэгга рефлексы хорошо соответствуют параметрам элементарной ячейки, то профили этих рефлексов хорошо подгоняются. В случае метода Ритвельда интенсивность рефлексов рассчитывается из параметров структуры и преимущественной ориентации. Вероятно, даже наличие преимущественной ориентации вдоль [02-21] не позволило



Рис. 7. Графические результаты подгонки методом Ритвельда синтезированного порошкового образца вейлендита. Указаны индексы Миллера–Браве *hkil* некоторых избранных рефлексов вейлендита. *I* – рефлексы вейлендита, *2* – непроиндицированные рефлексы. Рефлексы вейлендита с профилями, плохо описываемыми при подгонке Ритвельда, обозначены звездочкой. Только девять непроиндицированных рефлексов имеют интенсивность в пределах 2–6% относительно максимальной интенсивности *I*_{max} рефлекса 10-11 вейлендита. Они отмечены на рисунке буквенным символом *i*.

получить достаточно значимую интенсивность для подгонки наблюдаемого профиля рефлекса 02-21 (хотя профиль рефлекса 04-42, характеризуемого $I_{\rm rel} = 5.7\%$, описан удовлетворительно после ввода преимущественной ориентации вдоль [02-21]). Повидимому, в наблюдаемую высокую интенсивность рефлексов, профили которых не удалось описать в подгонке Ритвельда, дают вклад рефлексы неидентифицированной фазы.

Количественные результаты уточнения структуры синтезированной фазы со структурой вейлендита методом Ритвельда представлены в табл. 2. Значения параметров элементарной ячейки фазы со структурой вейлендита, полученные уточнением методом Ритвельда, хорошо согласуются с результатами промежуточных этапов анализа (вычисление с помощью программы *Celsiz* и уточнение методом ЛБ). Избранные межатомные расстояния, рассчитанные на основе данных табл. 2, представлены в табл. S1. В дополнительных материалах приведен CIF-файл уточненной структуры вейлендита.

Рассчитанная рентгеновская плотность образца 7 (после изотермической выдержки в течение 14 сут) составила 4.235(2) г/см³. Экспериментально измеренная пикнометрическая плотность (4.01(8) г/см³) близка, но несколько меньше рентгеновской, вероятно, из-за присутствия небольшого количества неидентифицированной фазы с меньшей плотностью или из-за наличия закрытой пористости в образце.

По данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, соединение $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ со структурой вейлендита разлагается при температуре ~510°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гидротермальных условиях было получено соединение BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вей-

Таблица 2. Параметры структуры BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆, полученные в результате уточнения методом Ритвельда ($R\overline{3}m$ (166) в гексагональных осях; a = 6.99608(5), c = 16.1495(4) Å; $R_{wp} = 6.74\%$, $R_p = 4.43\%$, $R_B = 2.18\%$). Параметры структуры: относительные координаты атомов x/a, y/b, z/c; изотропные температурные факторы B_{iso} ; коэффициенты р заполнения позиций атомами

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	р	$B_{\rm iso}$, Å ²
Bi	3 <i>a</i>	0	0	0	1.000(1)	3.41(2)
Al	9 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.000(1)	2.73(6)
Р	6 <i>c</i>	0	0	0.3107(3)	1.000(5)	$B_{\rm iso}^{\rm Al}$
01	6 <i>c</i>	0	0	0.4036(5)	1	2.98(7)
O2	18 <i>h</i>	0.2118(3)	-x/a	0.9431(4)	1	$B_{\rm iso}^{\rm O1}$
O3	18 <i>h</i>	0.1283(2)	-x/a	0.1356(4)	1	$B_{\rm iso}^{\rm O1}$
Н	18 <i>h</i>	0.1862(24)	-x/a	0.1149(39)	1	$B_{\rm iso}^{\rm O1}$

лендита. Показано, что при температуре 200°С в гидротермальных условиях образование фазы вейлендита происходит путем взаимодействия фосфата висмута и аморфной фазы. Практически однофазный образец соединения со структурой вейлендита образуется через 48 ч изотермической выдержки, после чего происходит увеличение длины его стержнеобразных частиц за счет массопереноса в гидротермальном флюиде. Методом Ритвельда уточнена структура вейлендита. Определены параметры элементарной ячейки соединения BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ со структурой вейлендита: a = 6.99608(5), c = 16.1495(4) Å. Установлено, что рассматриваемое соединение устойчиво до температуры ~510°С.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны чл.-корр. РАН В.В. Гусарову за внимание к работе и ценные замечания. В работе было использовано оборудование Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ). Обработку рентгенодифракционного эксперимента проводили с использованием программного обеспечения федерального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00260).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

P. 331. https://doi.org/10.1017/S0885715600012033

4. Novák F., Pauliš P., Sűsser C. // Bull. Mineral.-Petro-

log. 2001. V. 9. P. 230. 5. Mills S.J., Kampf A.R., Raudsepp M. et al. // Mineral. Petrol. 2010. V. 100. № 3. P. 249. https://doi.org/10.1007/s00710-010-0133-7

ЛОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

791

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X2206006X

Рис. S1. Графические результаты подгонки метолом Ле Бойла синтезированного порошкового образца вейлендита BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ (пространственная группа $R\overline{3}m$ (166) в гексагональных осях; параметры гексагональной элементарной ячейки a = 6.99585(3) Å, c == 16.1496(3) Å; R_{wp} = 4.95%, профильный фактор R_p = = 3.22%). Индексы Миллера-Браве hkil некоторых избранных рефлексов вейлендита BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ указаны. На рисунке "1" – рефлексы вейлендита, "2" – непроиндицированные рефлексы. Только 9 непроиндицированных рефлексов имеют интенсивность в пределах 2-6% относительно максимальной интенсивности І_{тах} рефлекса 10-11 вейлендита. Эти непроиндицированные рефлексы обозначены на рисунке буквенным символом "і".

Таблица S1. Избранные межатомные расстояния (Å) в вейлендите $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ согласно структурной модели из табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Von Knorring O., Mrose M.E. // Abstr. Am. Mineralogist. 1962. V. 48. № 216. P. 156A. https://doi.org/10.1017/S0885715600012033
- 2. Clark A.M., Couper A.G., Embrey P.G., Fejer E.E. // Mineral. Mag. 1986. V. 50. P. 731. https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.358.23
- 3. Bayliss P. // Powder Diffraction. 1986. V. 1. № 4.

- Losertová L., Buřival Z., Losos Z. // Bull. Mineral.-Petrolog. 2014. V. 22. № 2. P. 269.
- Pribavkin S.V., Kozlov P.S., Mazur S.V. et al. // Mineralogy. 2017. V. 3. № 2. Р. 3. [Прибавкин С.В., Козлов П.С., Masyp C.B. и др. // Минералогия. 2017. V. 3. № 2. Р. 3.]
- Database "Mindat.org". The Hudson Institute of Mineralogy, USA. https://www.mindat.org/min-4252.html
- 9. Database "RRUFF Project" (University of Arizona, USA) https://rruff.info/waylandite/
- Bayliss. P., Kolitsch U., Nickel E. H. et al. // Mineralogical Magazine. 2010. V. 5. P. 919. https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.5.919
- Schwab R.G., Pimpl T., Schukow H. et al. // J. Mineral. Geochem. 2004. V. 9. P. 385. https://doi.org/10.1127/0028-3649/2004/2004-0385
- Kolitsch U., Pring A. // J. Mineral. Petrol. Sci. 2001. V. 96. P. 67.
 - https://doi.org/10.2465/jmps.96.67
- Hikichi Y., Ohsato H., Miyamoto M. // J. Mineralogy. 1989. V. 19. № 2. P. 67. (in Japanese) https://doi.org/10.2465/gkk1952.19.67
- Pozhidaeva O.V., Korytkova E.N., Romanov D.P. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 6. Р. 849. [Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 6. С. 910.] https://doi.org/10.1023/A:1020409702215
- 15. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Danilovich. D.P. et al. // Nanosyst.: Phys, Chem., Math. 2020. V. 11. № 6. P. 705.

https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-705-715

- 16. *Meskin P.E., Gavrilov A.I., Maksimov V.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. Р. 1648. [*Мескин П.Е., Гаврилов А.И., Максимов В.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2007. V. 52. № 11. С. 1755.] https://doi.org/10.1134/S0036023607110022
- Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Maslova M.V. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 704. https://doi.org/10.1088/1757-899X/704/1/012003
- Enikeeva M.O., Kenges K.M., Proskurina O.V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 4. Р. 540. [Еникеева М.О., Кенес К.М., Проскурина О.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 4. С. 529.] https://doi.org/10.1134/S1070427220040084
- Thomas V.G., Demin S.P., Foursenko D.A. et al. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 206. № 3. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00312-7
- Gavryushkin P.N., Thomas V.G., Bolotina N.B. et al. // Crystal Growth Design. 2016. V. 16. № 4. P. 1893. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01398
- Korytkova E.N., Pivovarova L.N., Drosdova I.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 10. Р. 1669. [Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 10. С. 1600.] https://doi.org/10.1134/S1070363207100039
- Korytkova E.N., Pivovarova L.N., Semenova O.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 3. Р. 338. [Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е. и др. //

Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. Р. 388.] https://doi.org/10.1134/S0036023607030084

- Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N. et al. // Glass Phys. Chem. 2004. V. 30. № 1. Р. 51. [Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72.]
- 24. *Mashkovtsev R.I., Stoyanov E.S., Thomas V.G.* // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. № 1. P. 56. https://doi.org/10.1023/B:JORY.0000041501.77617.72
- 25. Schmetzer K., Schwarz D., Bernhardt H.-J. et al. // J. Gemm. 2006. V. 30. № 1/2. P. 59. https://doi.org/10.15506/JoG.2006.30.1.59
- 26. Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N. et al. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 7. Р. 743. [Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 849.] https://doi.org/10.1007/s10789-005-0202-1
- Ogorodova L.P., Kiselev I.A., Korytkova E.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 7. Р. 1021. [Огородова Л.П., Киселева И.А., Корыткова Э.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1170.] https://doi.org/10.1134/S003602440607003X
- Diffrac Suite Eva Version 5.1.0.5; Brucker AXS: Karlsruhe, Germany, 2019.
- 29. Fawcett T.G., Kabekkodu S.N., Blanton J.R. et al. // Powder Diffr. 2017. V. 32. № 2. P. 63. https://doi.org/10.1017/S0885715617000288
- Maunders C., Etheridge J., Wright N. et al. // Acta Crystallogr. 2005. V. 61. P. 154. https://doi.org/10.1107/S0108768105001667
- Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. № 3. P. 447. https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0
- 32. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22 P. 151. https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234
- Coelho A.A. // J. Appl. Crystallogr. 2018. V. 51. P. 210. https://doi.org/10.1107/S1600576718000183
- 34. *Berger H.* // X-ray Spectrom. 1986. V. 15. P. 241. https://doi.org/10.1002/xrs.1300150405
- Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. P. 79. https://doi.org/10.1107/S0021889887087090
- 36. Frost R.L., Xi Y., Palmer S.J. et al. // Mineral. Petrol. 2010. V. 82. № 461. https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.078
- 37. *Marimuthu A., Devamani R.H.P.* // Int. J. Appl. Sci. Eng. Res. 2012. V. 1. № 6. P. 769. https://doi.org/10.6088/ijaser.0020101078
- Rosseeva E.V., Buder J., Simon P. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 19. P. 6003. https://doi.org/10.1021/cm8005748
- Frost R.L., Lopez A., Xi Y. et al. // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2013. V. 114. P. 309. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.033
- 40. *Trivedi M.K., Branton A., Trivedi D. et al.* // J. Chromatogr. Sep. Tech. 2015. V. 6. № 5. P. 1. https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000282

https://doi.org/10.1007/s10854-020-03711-1
42. *Roming M., Feldmann C.* // J. Mater. Sci. 2009. V. 44.
№ 5. P. 1412.

https://doi.org/10.1007/s10853-009-3258-5

ter. Electron. 2020. V. 30 № 15. P. 12056.

43. *Repina S.A., Popova V.I., Churin E.I. et al.* // Geology Ore Deposits. 2011. V. 53. № 7. P. 564. https://doi.org/10.1134/S1075701511070191

41. Shao M., Wang A., Cui H. et al. // J. Mater. Sci. - Ma-

44. *d'Yvoire F.* // C. R. Seances. Acad. Sci. Paris. 1960. V. 251. P. 2182.

- 45. *Rankin J., Sharpe J., Williams P.* // Aust. J. Mineral. 2008. V. 14. № 2. P. 79. http://handle.uws.edu.au: 8081/1959.7/538585
- 46. *Hill R.J., Fischer R.X.* // J. Appl. Crystallogr. 1990. V. 23. P. 462. https://doi.org/10.1107/S0021889890006094
- 47. *Dollase W.A.* // J. Appl. Crystallogr. 1986. V. 19. P. 267. https://doi.org/10.1107/S0021889886089458
- 48. *Järvinen M.* // J. Appl. Crystallogr. 1994. V. 26. P. 525. https://doi.org/10.1107/S0021889893001219
- 49. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. P. 301. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161+541.12.012+54-165

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ва_{1-x}La_xF_{2+x} ИЗ НИТРАТНОГО РАСПЛАВА

© 2022 г. П. П. Федоров^{*a*, *}, А. А. Александров^{*a*, *b*}, А. Г. Брагина^{*a*, *c*}, М. Н. Маякова^{*a*}, В. В. Воронов^{*a*}, М. В. Цыганкова^{*c*}, А. Н. Дьяченко^{*c*}, В. К. Иванов^{*b*}

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

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^сМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий

им. М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru Поступила в редакцию 11.11.2021 г. После доработки 02.12.2021 г. Принята к публикации 06.12.2021 г.

Методом синтеза из раствора в расплаве изучено фазообразование в системе фторид бария—фторид лантана (BaF₂-LaF₃) при 350-450°С. В качестве исходных веществ использовали нитраты бария и лантана, в качестве фторирующего агента — фторид натрия, растворителем служил нитрат натрия. Образцы исследованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии (PЭM). Выявлено образование флюоритового твердого раствора Ba_{1 – x}La_xF_{2 + x}, где x = 0.3-0.5 (30–50 мол. % LaF₃). По данным РЭМ, частицы твердого раствора имеют субмикронные размеры и характеризуются кубической морфологией. Твердый раствор на основе фторида лантана в условиях синтеза не образуется, а формирующиеся частицы LaF₃ представляют собой тонкие гексагональные пластинки.

Ключевые слова: флюорит, тисонит, фтор-ионная проводимость, фазовые равновесия, синтез из нитратного расплава

DOI: 10.31857/S0044457X22060071

введение

В системе BaF₂-LaF₃ образуются широкие области твердых растворов на основе $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ со структурой флюорита и $La_{1-v}Ba_vF_{3-v}$ (y = 1 - x) с тригональный структурой тисонита [1, 2]. Равновесная предельная концентрация LaF₃ при температуре эвтектики (1390°С) составляет 52 мол. % $(x \le 0.52)$ и практически не меняется при понижении температуры до 900°С [1, 3], рис. 1. Система представляет классический случай стабилизации кристаллической структуры типа флюорита гетеровалентными изоморфными замещениями: на кривых плавления твердого раствора $Ba_{1-x}La_{x}F_{2+x}$ имеет место максимум при x = 0.31 с температурой плавления 1485°С. Низкотемпературная область этой фазовой диаграммы практически не изучена, поскольку время, необходимое для достижения равновесия, с понижением температуры увеличивается по экспоненциальному закону [4-6]. Возможность исследования низкотемпературной области открывается при использовании расплава нитрата натрия в качестве среды проведения процессов синтеза [7, 8].

Твердые растворы в системе BaF₂-LaF₃ известны в качестве электролитов с высокой фторионной проводимостью [7-22]. Твердый раствор на основе фторида лантана со структурой тисонита La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95} имеет наивысшую электропроводность ($\sigma = 6 \times 10^{-5}$ Ом⁻¹ см⁻¹ при 300 К) и используется в тверлотельных химических источниработающих тока, при повышенной ках температуре [17]. Электропроводность флюоритового твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ также достаточно высока. Она возрастает с увеличением концентрации фторида лантана и при x = 0.4 достигает для нанопорошков величины $\sigma = 5 \times 10^{-5} \, \text{Om}^{-1} \, \text{cm}^{-1}$ при 300 К [11, 13, 15]. Высокая ионная проводимость связана с особенностями кластерного строения гетеровалентных твердых растворов [23-37].

Созданы и исследованы сцинтилляторы на основе $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ с концентрацией La до 5% [38]. Фторид бария – эффективный катализатор фторирования 2-хлорпиридина [39]. Использование твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, где x = 0.5, позволяет уменьшить гидратацию чистого фторида бария и, как следствие, избежать агломерации наночастиц и падения каталитической активности



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BaF_2-LaF_3 по данным [1, 3] и схема исследованных в данной работе образцов. Фаза *F* – твердый раствор $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, фаза *T* – твердый раствор $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$.

за счет уменьшения эффективной площади поверхности катализатора [40].

Типичным способом получения твердых растворов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ долгое время было выращивание монокристаллов [41]. Однако помимо сложности аппаратурного оформления и высоких энергозатрат на рост кристаллов существует проблема потери устойчивости фронта кристаллизации за счет переохлаждения. Рост однородных кристаллов высокого оптического качества возможен только из окрестности точки максимума на кривой ликвидуса [42]. Более удобной и дешевой является порошкообразная форма материала [43].

Разработано много методик синтеза порошков фторида бария с различными ионами-активаторами. Часть из них основана на использовании водных растворов в качестве среды проведения синтеза [44–49]. Синтез проводят осаждением из раствора соли щелочноземельного или редкоземельного элемента путем добавления раствора фторирующего агента с последующим удалением маточного раствора. Такой метод синтеза характеризуется простотой исполнения, однако имеет ряд недостатков, среди которых высокая степень гидратированности образцов и агломерации наночастиц и протекание пирогидролиза в процессе сушки образцов.

Другой активно применяемый метод – механохимический синтез [50–52]. Его достоинство заключается в универсальности и использовании для синтеза лишь одной емкости планетарной мельницы, в которую загружают реагенты, чаще всего чистые фториды и мелющие тела. Очевидно, что конечные продукты загрязнены частицами мелющих тел. Кроме того, при проведении помола на воздухе ввиду высокой энергии процесса может протекать гидролиз.

Альтернативным методом синтеза является синтез из раствора в расплаве нитратов щелочных элементов [7, 8]. Он имеет ряд преимуществ перед другими методами: экспрессность, низкая степень гидратированности образцов, экологичность. В качестве исходных реагентов используют нитраты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, фторирующим агентом служит фторид щелочного элемента, а в качестве среды синтеза применяют нитраты щелочных металлов. Реакция проходит под слоем расплава, без доступа влаги и кислорода воздуха.

Цель настоящей работы — исследование низкотемпературного фазообразования в системе BaF_2-LaF_3 методом синтеза из нитратного расплава, синтез микро- и нанопорошков $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве исходных реагентов использовали нитрат бария $Ba(NO_3)_2$ (ос. ч. 10-2, Реахим, или х. ч., Вектон) и гексагидрат нитрата лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99 мас. %, ООО "Ланхит"), в качестве фторирующего агента – фторид натрия NaF (х. ч., Химмед), в качестве растворителя – нитрат натрия NaNO₃ (х. ч., Химмед, или ч. д. а., МХК "Леверна"). Для синтеза использовали пятикратный мольный избыток фторирующего агента и десятикратный мольный избыток растворителя.

Исходную гомогенизированную реакционную смесь в фарфоровом глазурованном тигле помещали в муфельную печь для проведения синтеза при температурах $350-450^{\circ}$ С. Время выдержки образцов при максимальной температуре (τ , мин) составляло 120 и 360 мин.

Протекающая реакция может быть записана уравнением:

$$(1 - x) Ba (NO_3)_2 + xLa (NO_3)_3 \cdot 6H_2O + + (2 + x) NaF \rightarrow Ba_{1-x}La_xF_{2+x}\downarrow + (1) + (2 + x) NaNO_3 + 6H_2O\uparrow.$$



Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1-3, синтезированных при разных температурах.

После проведения синтеза спек извлекали из тигля и несколько раз промывали бидистиллированной водой от растворителя и непрореагировавшего фторирующего агента, при этом частично растворялся и фторид бария. Контроль качества промывок осуществляли с помощью теста на качественную реакцию дифениламина на нитратионы. Затем осадок высушивали при температуре ~40°C на воздухе под лампой.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение) и растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Для расчета параметров решетки использовали программное обеспечение TOPAS, Difwin и Powder 2.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы были получены образцы, синтезированные при температурах 350–450°С со временем выдержки 120 мин с шагом 50°С, из расчета на получение твердого раствора с номинальным составом $Ba_{0.7}La_{0.3}F_{2.3}$. Рентгенограммы образцов приведены на рис. 2.

При температуре 350° С в образце были проиндицированы три фазы: фторид бария, твердый раствор на основе фторида бария со структурой флюорита и фторид лантана. При повышении температуры на 50° С остаются только фаза твердого раствора и фторид лантана. Образец, синтезированный при температуре 450° С, по данным РФА, однофазный. Параметры решетки твердого раствора и содержание фторида лантана (*x*) рассчитаны по уравнению зависимости параметра решетки от содержания LaF₃ в твердом растворе [3]:

$$a = a_0 + kx, \tag{2}$$

где a — рассчитанный параметр решетки, $a_0 = 6.200$ Å — параметр решетки чистого фторида бария, k = -0.3033. Результаты расчета приведены в табл. 1.

На основании данных РФА образца 1 можно сделать вывод, что сначала в системе отдельно

Таблица 1. Результаты расчета параметров решетки и содержания фторида лантана в образцах 1-3

Номер	Условия синтеза	Параметр решетки $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$	х мол л ГаБа	
образца	t, °C	a, Å	N, MONT A. Dar 3	
1	350	6.0843(5)	0.381	
2	400	6.0742(5)	0.415	
3	450	6.0765(5)	0.407	



Рис. 3. Рентгенограммы образцов 4–9, синтезированных при 450°С.

протекают реакции между фторидом натрия и нитратом бария, фторидом натрия и нитратом лантана:

$$Ba(NO_3)_2 + 2NaF \rightarrow BaF_2 \downarrow + 2NaNO_3, \qquad (3)$$

$$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 3NaF \rightarrow$$

$$\rightarrow LaF_3 \downarrow +3NaNO_3 + 6H_2O\uparrow,$$
(4)

$$(1-x)\operatorname{Ba}F_2 + x\operatorname{La}F_3 \to \operatorname{Ba}_{1-x}\operatorname{La}_xF_{2+x}.$$
 (5)

Следует отметить, что при температуре синтеза 350°С 2-часовой выдержки недостаточно для полного протекания реакции (5) в системе. Подобное поведение наблюдалось и в системе CaF_2 — SrF₂ [7]. Данные РФА о фазообразовании в зависимости от температуры показывают, что для получения однофазного твердого раствора следует повышать температуру процесса. Была синтезирована серия образцов при температуре 450°С с временем выдержки 360 мин из расчета на получение твердого раствора с номинальным составом $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, где *x* варьировали от 0.1 до 0.6 с шагом 0.1. Рентгенограммы образцов приведены на рис. 3.

При номинальном содержании фторида лантана от 10 до 40 мол. % индицированы две фазы: практически чистый фторид бария и твердый раствор на основе фторида бария со структурой флюорита. При номинальном содержании фторида лантана 50% в продукте реакции проиндицирована рентгенограмма твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ со структурой флюорита с небольшой примесью фторида лантана. При повышении номинального содержания фторида лантана до 60 мол. % увеличивается интенсивность пиков фторида лантана. Па-

Табли	ца 2.	Результаты	расчета	параметров	решетки и	содержания	фторида	лантана в образцах 4	-9
-------	-------	------------	---------	------------	-----------	------------	---------	----------------------	----

	Номинальное					
Номер образиа	содержание	LaF ₃		$Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$	BaF ₂	<i>х</i> , мол. д. LaF ₃
обрибци	LaF ₃ , ат. %	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>a</i> , Å	
4	10	_	_	6.1003(4)	6.1953(3)	0.329
5	20	—	_	6.1037(3)	6.1974(1)	0.317
6	30	—	—	6.082(1)	6.191(1)	0.389
7	40	—	_	6.066(1)	6.1927(7)	0.442
8	50	7.186(1)	7.350(1)	6.0513(3)	—	0.490
9	60	7.1889(3)	7.353(1)	6.0470(2)	_	0.504



Рис. 4. Микрофотографии СЭМ: а, б – образца 4, в – образца 8, г – образца 8 с использованием детектора отраженных электронов, д, е – образца 9.

раметры решетки всех образцов приведены в табл. 2.

Согласно данным расчета параметров решетки фторида лантана, твердый раствор на основе фторида лантана со структурой тисонита $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$, где y = 1 - x, не образуется [53, 54]. Образцы 3 и 6 отличаются временем выдержки (2 и 6 ч соответственно), в образце 3 чистый фторид бария, по

данным РФА, не обнаружен. Такое наблюдение может быть связано с тем, что при увеличении времени выдержки частицы укрупняются, снижается их растворимость в воде при промывках образца после стадии синтеза в расплаве.

На рис. 4 приведены СЭМ-микрофотографии образцов, синтезированных при температуре 450°С и выдержке в течение 360 мин.



Рис. 5. Распределение частиц по размерам для образца 4.

Микрофотографии образца 8 получены с использованием разных детекторов. При использовании детектора отраженных электронов (рис. 4г) видно, что микрофотография по яркости однородна, следовательно, в образце отсутствуют фазы с более легкими элементами, которые экранируют меньше электронов из-за низкого количества электронов в атоме. Вследствие этого на микрофотографии они были бы гораздо темнее.

В образце 9 на микрофотографиях видны частицы двух видов: гексагональные призмы с большим соотношением стороны к высоте призмы, относящиеся к фториду лантана, и кубические субмикронные частицы твердого раствора на основе фторида бария. Для образца 9 съемку с использованием детектора отраженных электронов не проводили, поскольку барий и лантан, входящие в состав фаз, имеют идущие подряд порядковые номера, поэтому отличие в общем количестве электронов незначительно для определения разных фаз на микрофотографии.

На микрофотографии образца 4 (рис. 46) видно наличие частиц, сильно различающихся по размерам. Крупные микронные частицы с кубической огранкой относятся к фазе чистого фторида бария. Наличие каверн в крупных частицах может быть связано с протеканием реакции (5) или началом их растворения при проведении отмывок. Из данных РФА следует, что частицы меньших, субмикронных размеров относятся к фазе твердого раствора, поскольку наблюдается уширение пиков, относящихся к фазе твердого раствора. Распределение частиц по размерам для образца 4 приведено на рис. 5.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности получения методом синтеза из расплава в нитрате натрия при 350-450°С однофазных образцов твердого раствора флюоритовой структуры $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x = 0.3-0.5). Образование твердого раствора только в ограниченной концентрационной области контрастирует с результатами синтеза образцов в системе из фторидов стронция и лантана [55, 56], а также с данными высокотемпературной фазовой диаграммы системы BaF₂-LaF₃ (рис. 1). Однако эти данные согласуются с результатами синтеза путем соосаждения из водных растворов [44]. По-видимому, это подтверждает образование низкотемпературной флюоритоподобной фазы Ba₄La₃F₁₇ в данной системе. Твердый раствор на основе фторида лантана La_{1 – v}Ba_vF_{3 – v} при указанных в настоящей работе условиях синтеза не образуется, кристаллизуется фаза практически чистого фторида лантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определены условия синтеза однофазного твердого раствора на основе фторида бария. Высказано предположение о характере протекающих в системе реакций, а именно о том, что в первую очередь образуются индивидуальные фториды бария и лантана, которые затем взаимодействуют с образованием твердого раствора флюоритовой структуры. Установлено, что при номинальной концентрации фторида лантана >60 мол. % образуется смесь фаз: твердый раствор со структурой флюорита и чистый фторид лантана. Твердый раствор со структурой тисонита не образуется.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.И. Лысаковой за неоценимую помощь в подготовке и проведении настоящей работы. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП ИОФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part I. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow, 2000. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain, 2000. 520 p.

- Sobolev B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 395. https://doi.org/10.1134/S0036023620030158
- Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // J. Less Common Met. 1982. V. 85. P. 155. https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4
- Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. Р. 1722.] https://doi.org/10.1134/S0036023610110100
- Гусаров В.В., Суворов С.А. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689. [Gusarov V.V., Suvorov S.A. // J. Appl. Chem. USSR. 1990. V. 63. № 8. Р. 1560.].
- *Гусаров В.В.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 12.
 С. 1959. [*Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997.
 V. 67. № 12. Р. 1846.]
- Fedorov P.P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38. https://doi.org/10.3390/inorganics6020038
- Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. 109374. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374
- 9. *Hull S.* // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. № 7. P. 1233. https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05
- Gschwind F, Rodrigues-Garsia G., Sandbeck D.J.S. et al. // J. Fluorine Chem. 2016. V. 182. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002
- Wapenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7
- Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. et al. // Solid State Ionics. 1982. V. 6. P. 331. https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90018-2
- Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P. et al. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 269. https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90466-9
- Cheng X., Wang S., Lin X. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 678. P. 012148. https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012148
- 15. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Nonstoichiometric Single Crystals $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ and $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M = Ca, Sr, Ba: R = Rare Earth Elements) as Fluorine-Ionic Conductive Solid Electrolytes "Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials" / Ed. Tressaud A., Poeppelmeier K. Elsevier, 2016. P. 465. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0
- Trnovcova V., Garashina L.S., Skubla A. et al. // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 195. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6
- 17. *Потанин А.А.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
- Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625. https://doi.org/10.1039/c5dt02321a
- Chable J., Martin A.G., Bourdin A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 980. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135
- Breuer S., Gombotz M., Pregartner V. et al. // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010

- 21. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
- 22. Preishuber-Pflügl F., Bottke P., Pregartner V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9580. https://doi.org/10.1039/C4CP00422A
- 23. *Bevan D.J.M., Strahle J., Greis O. //* J. Solid State Chem. 1982. V. 44. I. 1. P. 75. https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90402-9
- Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 10. https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51477.096
- 25. Wapenaar K.E.D., Koekkoek H.G., Van Turnhout J. // Solid State Ionics. 1981. V. 2. № 3. P. 145. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7
- 26. Ouwerkerk M., Veldkamp F.F., Andersen N.H. et al. // Solid State Ionics. 1985. V. 16. P. 125. https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90033-5
- 27. Andersen N.H., Clausen K.N., Kjems J.K. et al. // J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 2377. https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/14/004
- 28. Hartog H.W., Langevoort J.C. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 3547. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.3547
- 29. Hartog H.W., Pen K.F., Meuldijk J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 6031. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.6031
- 30. Cahill D.G., Pohl R.O. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 10477. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.10477
- Tu J.J., Sievers A.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 094206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094206
- Andeen C.G., Fontanella J.J., Wintersgillet M.C. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 14. P. 3557. https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/24/012
- Murin I.V., Gunsser W. // Solid State Ionics. 1992.
 V. 53–56. Part. 2. P. 837. https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90262-N
- 34. Sobolev B.P., Alexandrov V.B. et al. // Arxius de les Seccions de Ciencies. Barcelona, 1995. 323 p.
- Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Nikiforov A.E. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 014127. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014127
- 36. Аминов Л.К., Куркин И.Н., Курзин С.П. и др. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 11. С. 1990. [Aminov L.K., Kurkin I.N., Kurzin S.P. et al. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. № 11. Р. 2086.] https://doi.org/10.1134/S1063783407110121
- Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 9. С. 1956. [Gusarov V.V., Semin E.G., Suvorov S.A. // J. Appl. Chem. USSR. 1983. V. 56. № 9. Р. 1823.]
- Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Erganov A.V. et al. // Nuclear Inst. Methods Phys. Res. A. 2002. V. 486. № 1–2. P. 390. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00739-8
- Astruc A., Cochon C., Dessources S. et al. // Appl. Catal., A: General. 2013. V. 453. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.043

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

- 40. Astruc A., Celerier S., Pavon E. et al. // Appl. Catal., B: Environmental. 2017. V. 204. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.019
- 41. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Thrifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, 2001. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Spain, 2001. P. 460.
- 42. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1434. https://doi.org/10.1134/S0020168508130037
- 43. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604. [Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. Р. 1525.] https://doi.org/10.1134/S003602361110007X
- 44. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536. [Kuznetsov S.V., Fedorov P.P., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 4. Р. 484.] https://doi.org/10.1134/S0036023610040029
- 45. Gavhane K.H., Bhadane M.S., Jadhav A.P. et al. // J. Lumin. 2019. V. 209. P. 316. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.011
- 46. Li J., Chen X., Tang L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 1. P. 178. https://doi.org/10.1111/jace.15915

- 47. Jiao Y.-M., Luo J.-M. // Adv. Mater. Res. 2017. V. 1142. P. 79. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1142.79
- Chen X., Wu Y. // J. Alloys Compd. 2020. V. 817. P. 153075. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153075
- 49. He W., Du H., Fu J. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 1446. https://doi.org/10.1039/D0NJ05189F
- 50. Preishuber-Pflugl F., Wilkening M. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 8675. https://doi.org/10.1039/C6DT00944A
- Wullen L., Schiffmann J.G., Kopp J. et al. // Z. Kristallogr. 2017. V. 232. P. 141. https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1975
- 52. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117. https://doi.org/10.1021/jp410018t
- Ross A. // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 405. https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90131-9
- Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I. // Crystals. 2021. V. 11. P. 629. https://doi.org/10.3390/cryst11060629
- 55. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 6. P. 2836. https://doi.org/10.1111/jace.17666
- 56. *Kieser M., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. Bd. 169. S. 164.

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123+546.21

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu)

© 2022 г. В. Ф. Балакирев^{*a*}, Л. Б. Ведмидь^{*a*}, *, О. М. Федорова^{*a*}

^аИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: elarisa100@mail.ru Поступила в редакцию 21.09.2021 г. После доработки 03.12.2021 г.

После доработки 05.12.2021 г. Принята к публикации 06.12.2021 г.

Изменение величины парциального равновесного давления кислорода в газовой фазе позволяет выявить условия синтеза и режимы эксплуатации оксидных материалов. Влияние давления кислорода на гетерогенные равновесия в системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) исследовано статическим методом при термической диссоциации манганитов RMn_2O_5 и $RMnO_3$. Установлена последовательность восстановления оксидов. Для моновариантных равновесий восстановления RMn_2O_5 и $RMnO_3$ определены температурные зависимости равновесного давления кислорода в интервале 973–1220 К, рассчитаны термодинамические данные образования манганитов из элементов. Установлена зависимость термической стабильности манганитов RMn_2O_5 и $RMnO_3$ от ионного радиуса и числа неспаренных 4f-электронов редкоземельного металла.

Ключевые слова: редкоземельные манганиты, статический метод, диаграмма состояния, парциальное давление кислорода, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22060046

введение

Многокомпонентные оксиды переходных и редкоземельных металлов занимают особое место в ряду перспективных материалов для применения в различных областях [1, 2]. Одними из наиболее востребованных исследователями и практиками сложных оксидов являются манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ) RMn₂O₅ и $RMnO_3$ (R = Y, Ho-Lu). Интерес к ним вызван проявлением ими свойств сегнетомагнетиков и перспективами их использования в качестве базовых материалов для разработки функциональных мультиферроиков [3–10]. Эффективное применение этих материалов обусловливает необходимость определения параметров синтеза и их термодинамической стабильности. Для этого используют диаграммы состояния систем R-Mn-O, которые позволяют рекомендовать режимы получения и эксплуатации материалов, воспроизводимости свойств, что необходимо для увеличения срока их службы.

Значительная доля фазовых диаграмм оксидных систем представлена в условиях фиксированного давления кислорода (например, при $p_{O_2} =$ = 0.21 атм) при изменении состава и температуры. При этом не учитывается воздействие еще одного переменного параметра — парциального давления кислорода. Его величина оказывает существенное влияние на оксидные системы, содержащие элементы, которые могут образовывать катионы различных степеней окисления, а также определяет кислородную нестехиометрию твердых фаз и границы областей гомогенности как фаз постоянного состава, так и твердых растворов. Поэтому важны диаграммы состояния, выполненные в координатах состав-температура-давление кислорода (*р*-*m*-*x*-диаграммы). С их помощью можно установить наличие соединений и твердых растворов, не существующих при давлении кислорода 0.21 атм в равновесном состоянии, а также определить диапазон их стабильности при изменении температуры и давления кислорода, рассчитать термодинамические характеристики реакций образования соединений и их разложения. Также их можно использовать для прогнозирования синтеза новых соединений, не существующих на воздухе.

Для представления результатов подобных исследований в виде фазовых диаграмм при введении еще одной координаты, как правило, используют многомерные фигуры и их проекции. Варианты таких изображений представлены в работах [11–19]. В настоящей работе приведены сравнительные и обобщенные данные по оксидным системам R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu), включающим марганец и редкоземельные металлы с малым

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Оксил	T K	Г			
Оксид	¹ синтеза, К	a	b	С	110.10.
YMn ₂ O ₅	1423	0.7876(1)	0.8499(1)	0.5675(1)	Pbam
HoMn ₂ O ₅	1303	0.7274(5)	0.84954(5)	0,56824(4)	Pbam
ErMn ₂ O ₅	1303	0.7223(3)	0.8439(3)	0.5657(2)	Pbam
TmMn ₂ O ₅	1358	0.7215(5)	0.8410(5)	0.5660(1)	Pbam
YbMn ₂ O ₅	1173	0.7203(3)	0.8409(3)	0.5654(3)	Pbam
LuMn ₂ O ₅	1173	0.7165(3)	0.8387(3)	0.5636(3)	Pbam
YMnO ₃	1673	0.6130(1)		1.1394(2)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
HoMnO ₃	1673	0.6142(3)		1.14349(5)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
ErMnO ₃	1673	0.6010(2)		1.1403(5)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
TmMnO ₃	1673	0.6083(2)		1.1384(1)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
YbMnO ₃	1673	0.6059(1)		1.1364(2)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
LuMnO ₃	1673	0.6015(1)		1.1298(3)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>

Таблица 1. Структурные параметры и температура синтеза манганитов RMn₂O₅ и RMnO₃ (R = Y, Ho-Lu)

ионным радиусом. Поливалентность катиона Mn, входящего в их состав, обеспечивает многообразие соединений и гетерогенных равновесий в этих системах. Кроме того, объединяющим эти системы фактором служит однотипность структуры существующих в них соединений RMnO₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез объектов исследования - гомогенных оксидов RMn_2O_5 и $RMnO_3$ (R = Y, Ho-Lu) – проводили спеканием оксидов R2O3 с чистотой 99.99% и Mn₂O₃ квалификации "ос. ч.", взятых в стехиометрическом соотношении. Обжиг смесей исходных компонентов осуществляли в муфельной печи Nabertherm HT 04/16 при температурах 1253-1673 К (точность поддержания температуры $\pm 2^{\circ}$ С) в течение 96 ч. Методика и подробности синтеза исследуемых оксидов представлены в [11]. Рентгенофазовый анализ исходных образцов и закаленных кристаллических продуктов диссоциации проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в диапазоне углов $2\theta = 20^{\circ} - 70^{\circ}$ в Си K_{α} -излучении. Состав фаз определяли по базе данных ICDD [20]. Рентгеноструктурный анализ выполнен методом Ритвельда с использованием программного комплекса GSAS [21]. Параметры синтезированных оксидов RMn_2O_5 и $RMnO_3$ (R = Y, Ho-Lu) представлены в табл. 1. Оксиды RMn₂O₅ обладают орторомбической кристаллической структурой, а RMnO₃ – гексагональной структурой. Определенные нами структурные параметры исследуемых манганитов согласуются с данными [22-28]. Для исследований гетерогенных равновесий между соединениями в системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) при переменном давлении кисло-

описанный в [29]. Эксперимент проводили на вакуумной циркуляционной установке [19], в которой в качестве газа-восстановителя использовали водород. Точность поддержания температуры в этой установке составляла ±3 К, точность определения парциального давления кислорода в Па – lg $p_{\rm O_2} \pm 0.1$. Абсолютное содержание кислорода в образцах определяли в вакуумной циркуляционной установке при изотермической выдержке (*t* = = 800°C) и парциальном давлении кислорода $p_{\Omega_2} = 10^{-25}$ атм. Это обеспечивало их полное восстановление до стабильных оксидов. Полнота восстановления подтверждена с помощью рентгенофазового анализа закаленных продуктов этого процесса. Принято допущение об отсутствии значимой кислородной нестехиометрии продуктов восстановления в условиях нашего эксперимента. Определенная кислородная нестехиометрия всех исследуемых образцов составляет менее +0.01, LuMnO₃ имеет стехиометрический состав по кислороду. Поскольку отклонение от стехиометрии небольшое, считаем, что это не оказывает значительного влияния на изменение термодинамических характеристик реакций образования и диссоциации изучаемых оксидов.

рода использовали статический метод, подробно

Постановка эксперимента при восстановлении оксидных материалов включает сначала определение наименьшего давления кислорода, при котором образец остается однофазным (низкокислородную границу области гомогенности), а затем изучение фазовых превращений, происходящих при диссоциации. В результате получают зависимости равновесного парциального давления кислорода от температуры для обнаруженных фазовых равновесий. На основании этого рассчитывают термодинамические характеристики реакций диссоциации и образования соединений. Завершающим этапом, как правило, является построение диаграмм оксидных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по интервалам стабильности оксидов в системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) получены при изучении последовательности гетерогенных равновесий в этих системах посредством термической диссоциации соединений, существующих в них в температурном интервале 973-1220 К. Диссоциация оксидов RMn₂O₅ происходит в три этапа, которые характеризуются набором кристаллических фаз, равновесным газовой фазе, и определенными значениями парциального давления кислорода, присущими каждому этапу и зависящими от варьирования катиона R. Установлено, что оксиды RMn₂O₅ диссоциируют на воздухе по реакции:

$$RMn_{2}O_{5} = RMnO_{3} + 1/3Mn_{3}O_{4} + 1/3O_{2}$$
(1)

при характерной для каждого из них температуре (табл. 2). Рентгенограмма продуктов диссоциации (рис. 1) представлена на примере оксида ErMn₂O₅. Состав фаз на каждой стадии диссоциации определяли методом Ритвельда с помощью программного комплекса GSAS. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры (lg p_{O_2} от 1/T, K⁻¹) для реакции диссоциации оксидов RMn₂O₅ (R = Y, Ho–Lu) приведены на рис. 2. Обнаружена тенденция снижения температуры их диссоциации с повышением атомного номера РЗЭ. Возможной

Таблица 2. Температуры моновариантных равновесий RMn_2O_5 (R = Y, Ho–Lu) на воздухе

RMn ₂ O ₅	Y	Но	Er	Tm	Yb	Lu
<i>T</i> , K (±5)	1428	1438	1403	1358	1333	1268

причиной этого является зависимость температуры диссоциации оксидов RMn_2O_5 от верхней границы температурного диапазона существования кубической модификации оксидов R_2O_3 (пр. гр. *Ia3*) на воздухе.

Второй этап диссоциации оксидов RMn₂O₅ соответствует диссоциации оксида марганца Mn₃O₄ по реакции:

$$Mn_{3}O_{4} = 3MnO + 1/2O_{2}.$$
 (2)

Понижение давления кислорода вызывает диссоциацию ErMnO₃ по уравнению:

$$RMnO_3 = 1/2R_2O_3 + MnO + 1/4O_2.$$
 (3)

Рентгенограмма продуктов диссоциации оксида $ErMnO_3$ представлена на рис. 3.

Полученные в работе и приведенные на рис. 2, 4, 5 температурные зависимости равновесного парциального давления кислорода для реакции диссоциации соединений позволяют провести термодинамический анализ гетерогенных равновесий в системах R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu). Наклон температурных зависимостей для реакций диссоциации RMn₂O₅ (R = Tm–Lu) свидетельствует о близости значений энтальпии (ΔH) этих процессов. Для манганитов HoMn₂O₅ и ErMn₂O₅ угол наклона подобных зависимостей несколько отличается. Величина парциального давления кислорода при диссоциации YMn₂O₅ значительно



Рис. 1. Рентгенограмма продуктов диссоциации $ErMn_2O_5$: $1 - ErMn_2O_5$, $2 - ErMnO_3$, $3 - Mn_3O_4$.


Рис. 2. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации соединений RMn₂O₅ (R = Y, Ho–Lu).

меньше аналогичных значений для других рассматриваемых манганитов. Возможной причиной этого может быть отличие в электронной конфигурации и/или влияние эффекта "лантаноидного сжатия". В работе [14] отмечена тенденция повышения термической стабильности манганитов RMn₂O₅ на воздухе (при фиксированном давлении кислорода $p_{O_2} = 21$ кПа) с ростом ионного радиуса и числа неспаренных 4*f*-электронов в катионах образующих их редкоземельных элементов. По данным рис. 2, термическая стабильность манганитов RMn₂O₅ (R = Y, Ho–Lu) при понижении парциального давления кислорода повышается в ряду от РЗЭ с наименьшим ионным радиусом и наименьшим числом 4*f*-неспаренных электронов (Lu) к РЗЭ с наибольшими показателями (Y).

Для сравнения температурных зависимостей равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации гексагональных манганитов $RMnO_3$ (R = Y, Но-Lu) была провелена их разбивка на лве группы. В первую группу вошли манганиты Но и Ү (рис. 4). Это сделано потому, что в работе [30] указано на возможность изменения структуры соединений RMnO₃ для этих элементов из-за критичных размеров образующих их ионов согласно фактору толерантности Гольдшмидта. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил никаких аномалий в структуре указанных соединений, т.е. в указанных интервалах температур и давлений кислорода они являются гексагональными. Об идентичности структур косвенно свидетельствует и схожесть приведенных на рис. 4 зависимостей. Их наклон указывает на близкие величины ΔH реакций диссоциации YMnO₃ и HoMnO₃ и малые различия величин ΔS . Согласно [30], окислительные условия способствуют образованию орторомбической фазы, а с учетом того, что наши эксперименты были проведены на низкокислородной границе области гомогенности фаз, в восстановительных условиях следует ожидать существования гексагональных модификаций, что и наблюдалось. По этим данным рассчитаны изменения термодинамических функций реакций диссоциации и образования изучаемых оксидов (табл. 3). Расчеты проводили при допущении, что все участвующие в реакции вещества имеют стехиометрический состав. Для второй группы манганитов RMnO₃ (R = Er-Lu) аналогичные зависимости приведены на рис. 5. Видно.



Рис. 3. Рентгенограмма продуктов диссоциации $ErMnO_3$: $1 - ErMnO_3$, $2 - Er_2O_3$, $3 - MnO_3$.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022



Рис. 4. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации соединений RMnO₃ (R = Y, Ho).

что полученные данные не слишком отличаются для разных РЗЭ, за исключением Tm и Yb. Зависимости равновесного паршиального давления кислорода для реакций диссоциации TmMnO₃ и YbMnO₃ от обратной температуры представлены двумя линиями (высокотемпературной и низкотемпературной). Изменение угла наклона данной зависимости характеризует изменение энтальпии реакции диссоциации этого вещества, что может свилетельствовать об изменениях его химического состава, структуры и т.д. Рентгенофазовые исследования показали, что в данных случаях соотношение продуктов реакции диссоциации отклоняется от уравнения (3), т.е. исследуемая исходная фаза в процессе реакции диссоциации обогашается одним из металлических компонентов, ее состав не соответствует стехиометрическому. Это приводит к аномальному изменению равновесного давления кислорода. Одной из причин может быть наличие в соединениях при относительно низких температурах широкой области гомогенности по катионам, схема процесса рассмотрена нами в [31]. Другой возможной причиной может быть влияние изменения кислородной нестехиометрии оксида на равновесное давление кислорода реакции его диссоциации, этот вариант рассмотрен в [32] на примере оксида LaMnO₃. Установлено, что LaMnO₃, имеющий орторомбическую структуру, может иметь как положительные, так и отрицательные значения кислородной нестехиометрии в зависимости от температуры и давления кислорода [33]. Необходимо обратить внимание, что, по данным [34], величина кислородной нестехиометрии в оксидах $RMnO_3$ (R = = La, Pr, Nd, Sm-Y) в температурном интервале 1073-1373 К уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Поэтому, вероятнее всего, в нашем случае определяющую роль в изменении равновесного парциального давления кислорода



Рис. 5. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации соединений $RMnO_3$ (R = Er-Lu): Tm(1) и Yb(1) – низкотемпературные, Tm(2) и Yb(2) – высокотемпературные.

при диссоциации оксидов RMnO₃ играет изменение его катионного состава.

Термодинамические данные образования из элементов соединений RMn_2O_5 и $RMnO_3$, рассчитанные из наших данных, в сравнении с результатами [35, 36] представлены в табл. 3. Следует отметить, что данные [35, 36] получены не только другим методом, но и при более высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена эволюция гетерогенных равновесий в сложных оксидных системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) при изменении давления кислорода. Показано, что парциальное давление кислорода оказывает существенное влияние на стабильность сложных оксидных соединений. Это имеет большое значение для практического использования материалов на основе манганитов РЗЭ. Установлена тенденция повышения термической стабильности манганитов RMn_2O_5 (R = Y, Ho-Lu) в условиях понижения парциального давления кислорода по мере увеличения ионного радиуса и числа 4f-неспаренных электронов образующего их катиона редкоземельного элемента. Отмечено, что термическая стабильность манганитов RMnO₃ (R = Y, Ho-Lu) при понижении парциального давления кислорода зависит от возможной негомогенности соединений по катионам и кислороду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП "Урал-М".

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

	$-\Delta H_T^0,$ к,	Дж/моль	ΔS_T^0 , Дж/моль К		
Соединение	наши данные	литер. данные	наши данные	литер. данные	
YMn ₂ O ₅	2140.02	2048.4 [34]	454.71	_	
HoMn ₂ O ₅	2220.65	2052.2 [34]	578.11	467.1 [34]	
ErMn ₂ O ₅	2184.28	2037.0 [34]	540.92	471.0 [34]	
TmMn ₂ O ₅	2193.35	_	549.74	_	
низкотемпературная зависимость					
высокотемпературная зависимость	2048.35	2019.3 [34]	418.3	459.6 [34]	
YbMn ₂ O ₅	2097.99	1999.6 [34]	491.4	445.3 [34]	
LuMn ₂ O ₅	2179.89	—	524.5	—	
YMnO ₃	1503.83	1452.6 [35]	212.77	261.2 [35]	
HoMnO ₃	1485.87	1439.1 [35]	239.49	261.0 [35]	
ErMnO ₃	1541.69	1447.8 [35]	282.63	261.1 [35]	
TmMnO ₃	1569.23	_	309.79	_	
низкотемпературная зависимость					
высокотемпературная зависимость	1424.20	1441.4 [35]	178.39	267.5 [35]	
YbMnO ₃	1515.75	—	284.02	—	
низкотемпературная зависимость					
высокотемпературная зависимость	1440.24	1410.4 [35]	232.7	263.9 [35]	
LuMnO ₃	1559.5	1435.9 [35]	284.9	262.9 [35]	

Таблица 3. Термодинамические данные образования соединений RMn₂O₅ и RMnO₃ из элементов

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 24526.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.239
- Schmidt H. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 140502. https://doi.org/10.1063/5.0032988
- Kumar N.P., Singh D., Patidar M.M. et al. // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 487. https://doi.org/10.1007/s00339-019-2776-5
- 4. *Vopson M.M.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 223.
- https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584
- Yang L., Li X., Liu M.F. et al. // Scientific Rep. 2016. V. 6. P. 34767. https://doi.org/10.1038/srep34767
- Balli M., Jandl S., Fournier P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 102401. https://doi.org/10.1063/1.4943109
- Tozri A., Dhahri E. // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 152. P. 109960. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109960
- Balli M., Fournier P., Jandl S. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. B96. P. 146401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.146401

- Fedorova O.M., Vedmid' L.B., Balakirev V.F. // Dokl. Phys. 2018. V. 63. № 8. Р. 317. [Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф. // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 6. С. 615. https://doi.org/10.1134/S1028335818080074
- De Lima A.F. // J. Solid State Chem. 2021. V. 299. P. 122175. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122175
- Balakirev V.F, Golikov Yu.V., Titova S.G. et al. // Dokl. Phys. Chem. 1999. V. 367. № 4—6. Р. 223. [Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В., Титова С.Г. и др. // Докл. АН. 1999. Т. 367. № 4. С. 507.]
- Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Inorg. Mater. 2003.
 V. 39. Suppl. S1–S10. https://doi.org/10.1023/A:1024115817536
- 13. Vedmid' L.B., Titova S.G., Golikov Yu.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. № 6. Р. 1014. [Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.]
- Golikov Yu.V., Balakirev V.F., Titova S.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 1. Р. 13. [Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 17.]
- Fedorova O.M., Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. Р. 173. [Федорова О.М., Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 209.] https://doi.org/10.1134/S0036023611020070

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- Vedmid' L.B., Balakirev V.F., Yankin A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2007. V. 71. № 8. Р. 1183. [Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф., Янкин А.М. и др. // Изв. РАН. 2007. Т. 71. № 8. С. 1218.] https://doi.org/10.3103/S1062873807080382
- 17. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2009. V. 429. № 6. Р. 770. [Янкин А.М., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М. et al. // Докл. АН. 2009. Т. 429. № 6. С. 770.] https://doi.org/10.1134/S0012501609120069
- Balakirev V.F., Yankin A.M., Fedorova O.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. Р. 1774. [Балакирев В.Ф., Янкин А.М., Федорова О.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1881.] https://doi.org/10.1134/S0036023610110148
- Vedmid' L.B., Yankin A.M., Fedorova O.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. Р. 519. [Beдмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 689.] https://doi.org/10.1134/S0036023614050180
- Gates-Rector S., Blanton T. // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352. https://doi.org/10.1017/S0885715619000812
- Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210. https://scripts.iucr.org/cgi-bin/papershw0089
- Sharma N., Das A., Prjapat C.L. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 348. P. 120. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.08.021
- Uchiyama T., Kohn K., Kagomiya I. // Ferroelectrics. 2002. V. 280. P. 131. https://doi.org/10.1080/00150190214799
- Kagomiya I., Kakimoto K., Ohsato H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 255. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.035
- Grzechnik A., Tolkiehn M., Morgenroth W. et al. // J. Phys.: Condens. Mater. 2010. V. 22. P. 275401. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/27/275401

- Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 1209. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.009
- Samal S.L., Magdaleno T., Ramanujachary K.V. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 643. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.007
- Tong P., Despina Louca, Li Nara, Cheong S.W. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater Phys. 2012. V. 86. P. 094419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094419
- 29. Yankin A.M., Balakirev V.F., Vedmid' L.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 11. Р. 1899. [Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.]
- Sverre M. Selbach, Amund Nordli Lovik, Kristin Bergum et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 528. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.024
- Yankin A.M., Balakirev V.F., Fedorova O.M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 11. Р. 1714. [Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Федорова О.М. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1932.] https://doi.org/10.1134/S0036024406110033
- Jacob K.T., Attaluri M. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 934. https://doi.org/10.1039/B208550J
- Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52. https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90053-4
- 34. Atsumy T., Ohgushi T., Namikata H. et al. // J. Alloys Compd. 1997. V. 252. P. 67. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02610-2
- Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K. et al. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. P. 1. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01881-6
- 36. Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N. // J. Alloys Compd. 1996. V. 238. P. 35. https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02253-0

_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2+544.344.015.032.1.032.4

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В СИСТЕМЕ Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇

© 2022 г. Е.А. Тугова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194071 Россия *e-mail: katugova@mail.ioffe.ru Поступила в редакцию 02.11.2021 г. После доработки 07.12.2021 г. Принята к публикации 10.12.2021 г.

Впервые получены слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой двухслойных фаз Руддлесдена—Поппера состава Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ (0 < x < 1). Показано, что определяющим параметром при твердофазном синтезе Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ является температура плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы, активирующая процессы массопереноса и обеспечивающая высокую скорость химической реакции. Проведен анализ устойчивости и фазовых трансформаций двухслойных фаз Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ в интервале температур 1100–1900°С. Показано, что крайние соединения рассматриваемой системы Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ формируются по единому механизму и плавятся инконгруэнтно с образованием фаз со структурой перовскита. Экспериментально установлено, что твердые растворы Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ устойчивы в области температур от 1400°С до температур их плавления.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$, фазовые трансформации, термическая устойчивость, неавтономные фазы **DOI:** 10.31857/S0044457X22060241

введение

В последние годы ведутся активные исследования по синтезу и изучению слоистых перовскитоподобных соединений различного состава и строения [1-8]. Несмотря на большое число известных слоистых перовскитоподобных оксидов, актуальным является поиск новых соединений рассматриваемого класса и твердых растворов на их основе [9-11].

Оксиды Nd₂SrB₂O₇ (B = Al, Fe), являющиеся крайними соединениями частного разреза Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ системы NdO_{1.5}-SrO-AlO_{1.5}-FeO_{1.5}, относятся к слоистым перовскитоподобным соединениям состава (ABO₃)_n · A'O или $A_nA'B_nO_{3n+1}$ (A = Ln, A' – щелочноземельный элемент, B = Al или 3*d*-элемент, *n* – число слоев в перовскитовом пакете) и интенсивно исследуются в последние годы [12–24]. Вместе с тем анализ работ, посвященных исследованию рассматриваемых сложных оксидов и твердых растворов на их основе, показал ограниченность данных о процессах их образования и устойчивости [19–24].

В целом можно выделить работы по исследованию процессов образования твердых растворов со структурой фаз Руддлесдена–Поппера для случаев изоморфных замещений в позиции А общей структурной формулы $A_nA'B_nO_{3n + 1}$

двухслойных фаз Руддлесдена-Поппера Nd₂SrAl₂O₇ [14, 21, 22, 25]. Согласно [21, 22], изовалентное замещение катионов неодима как на лантан, так и на гольмий в системах Nd₂SrAl₂O₇-La₂SrAl₂O₇ и Nd₂SrAl₂O₇-Ho₂SrAl₂O₇ приводит к образованию непрерывных рядов твердых растворов $(Nd_{1-x}La_x)_2SrAl_2O_7$ и $(Nd_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. На основании анализа фазовых равновесий в системах SrO-AlO₁₅-LnO₁₅ (Ln = La–Ho) в широких интервалах температур и их частных разрезах LaAlO₃-LaSrAlO₄ и SrAl₂O₄-Ho₂O₃ показано, что различие в механизмах образования целевых продуктов синтеза $(Nd_{1-x}Ln_x)_2SrAl_2O_7$ (Ln = La, Ho) определяется устойчивостью фаз, формирующихся в рассматриваемых системах [21, 22, 26, 27]. В [25] установлено, что в зависимости от содержания атомов кальция в структуре Nd₂SrAl₂O₇ при твердофазном синтезе $Nd_2Sr_{1-x}Ca_xAl_2O_7$ в частном разрезе Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂CaAl₂O₇ системы NdO₁₅-SrO-CaO-AlO₁₅ фиксируется образование продуктов разного состава: $Nd_2Sr_{1-x}Ca_xAl_2O_7$ (при $x \le 0.5$), Nd₂Sr_{0.5}Ca_{0.5}Al₂O₇, NdCaAlO₄ и NdAlO₃ (при 0.5 < < x < 1).

Данные о процессах образования и термической устойчивости промежуточных и целевых фаз, формирующихся на основе системы

Соединение	Характер и плавле	температура ния, °С	Соединение	Характер и т плавле:	гемпература ния, °С
	NdO _{1.5} – SrO–Al	0 _{1.5}]	NdO _{1.5} -SrO-FeO _{1.}	5
NdSrAlO ₄	Без разложения	1720 [49] 1740 [48]	**NdSrFeO ₄	Без разложения	1740
Nd ₂ SrAl ₂ O ₇	С разложением	1780 [49] 1810 [48] 1825 [21]	**Nd ₂ SrFe ₂ O ₇	С разложением	1770
NdAlO ₃	Без разложения	1990 [50] 2165* [48] 2067 [48]	NdFeO ₃	Без разложения	1795 [51]

Таблица 1. Характер и температуры плавления перовскитоподобных соединений в системах NdO_{1.5}–SrO–AlO_{1.5} и NdO_{1.5}–SrO–FeO_{1.5}

*Приведена температура кристаллизации.

**Характер и температуры плавления сложных оксидов Nd $_2$ SrFe $_2$ O $_7$ и NdSrFeO $_4$ определены в настоящей работе.

 $NdO_{1.5}$ -SrO-FeO_{1.5}, плохо отражены в литературе [19, 20, 24]. Данные по устойчивости фаз, формирующихся в системе $NdO_{1.5}$ -SrO-AlO_{1.5}-FeO_{1.5}, необходимы как для оптимизации режимов синтеза исследуемых целевых фаз и твердых растворов на их основе, так и для прогнозирования путей получения новых или малоизученных соединений. Имеющиеся к настоящему времени данные о характере и температуре плавления перовскитоподобных соединений в системах $NdO_{1.5}$ -SrO-AlO_{1.5} и $NdO_{1.5}$ -SrO-AlO_{1.5} приведены в табл. 1.

Целью настоящей работы является определение границ фазовой стабильности двухслойных фаз Раддлесдена–Поппера в системе NdO_{1.5}– SrO–AlO_{1.5}–FeO_{1.5} в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

 $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ (0 $\leq x \leq 1$, шаг 0.1) получали методом твердофазного синтеза из SrCO₃ (99.99%) и оксидов Nd₂O₃ (99.99%, гексагональная модификация), α-Fe₂O₃ (99%, структура гематита) и α-Al₂O₃ (99.99%, Johnson Mattey, 1–15 мкм, структурный тип корунда), выбранных на основании результатов исследования процессов формирования сложных оксидов Nd₂SrAl₂O₇ и Nd₂SrFe₂O₇ [18, 19, 24]. Реагенты предварительно прокаливали в течение 2 ч: $Nd_2O_3 - при 1000^{\circ}C$, SrCO₃, Al₂O₃ и Fe₂O₃ – при 300°С. Поправка на декарбонизацию SrCO₃ была рассчитана по термогравиметрическим данным [19, 28]. Смеси реагентов, отвечающие стехиометрии синтезируемых соединений и твердых растворов, после гомогенизации в агатовой шаровой мельнице с использованием агатовых шаров в течение 2 ч в воде высушивали, прессовали в виде цилиндров диаметром 15 мм и толщиной 3-4 мм под давлением 500 МПа и обжигали в режиме изотермического отжига-закалки при 1200-1500°С на воздухе в течение 5, 15, 24 ч.

Фазовый состав и последовательность фазовых превращений образцов $Nd_2Sr(Al_{1 - x}Fe_x)_2O_7$ были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu, Co K_{α} -излучение). Для всех исследуемых образцов системы $Nd_2SrAl_2O_7$ — $Nd_2SrFe_2O_7$ расчет параметров элементарной ячейки был выполнен с помощью пакета программ PDWin 4.0. Угловая поправка введена с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве стандарта использовали α -Si. Равновесие считали достигнутым, когда рент-геновские дифрактограммы последовательно нагретых образцов $Nd_2Sr(Al_{1 - x}Fe_x)_2O_7$ не показывали никаких дальнейших изменений.

Микроструктуру и элементный состав образцов системы $Nd_2SrAl_2O_7$ — $Nd_2SrFe_2O_7$ анализировали с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием электронного микроскопа Quanta 200 в комплекте с рентгеновским микроанализатором EDAX. Содержание элементов, нормированное на 100%, было вычислено с помощью параметра ZAF-коррекции.

Температуры плавления образцов системы $Nd_2SrAl_2O_7$ — $Nd_2SrFe_2O_7$ определяли методом визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе с иридиевым держателем образца [26, 27, 29–32]. Исследования проводили на воздухе ($p_{O_2} = 0.21$ атм.). Температуру появления жидкой фазы определяли по началу взаимного смещения частиц порошкообразного образца в соответствии с методикой, описанной в [26, 27, 29–32].

Определение микротвердости (H_V) образцов системы Nd₂SrAl₂O₇—Nd₂SrFe₂O₇ проводили по

методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 кгс (~200 H) и времени выдержки 30 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработка образнов системы $Nd_2SrAl_2O_7 - Nd_2SrFe_2O_7$, состоящих из смеси оксидов и карбоната стронция в соотношениях, отвечающих стехиометрии фаз состава $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ ($0 \le x \le 1$), при температурах до 1400°С даже в случае продолжительной изотермической выдержки, как показали результаты рентгенодифракционного исследования, не привела к получению целевого продукта. Только после термической обработки при 1400°С в течение 5 ч сформировался практически однофазный твердый раствор на основе двухслойной фазы Раддлесдена-Поппера. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что определяющим параметром при синтезе $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ является температура плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы [19, 23-25, 33, 34], при переходе которой в жидкоподобное состояние активируется массоперенос по границам зерен, обеспечивая высокую скорость фазообразования и быстрое завершение образования целевого продукта [24, 35-38].

Изотермическая выдержка при 1400 и 1500°С в течение 24 ч приводит к формированию плотноспеченных однофазных образцов Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ (рис. 1). Отметим хорошее совпадение соотношения элементов Nd : Sr : Al : Fe, определенных по данным элементного микроанализа (табл. 2), с заданным по синтезу составом: расхождение составляет <3%. Согласно данным растровой электронной микроскопии, алюмоферриты Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ характеризуются блочноподобной микроструктурой. Значения микротвердости этих материалов варьируются в диапазоне $H_V = 10-12$ ГПа в зависимости от состава.

По результатам рентгеновской дифрактометрии (рис. 1), алюмоферриты $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ (0 < x < 1) изоструктурны двухслойным оксидам $Nd_2SrB_2O_7$ (B = Al, Fe). Рентгеновские дифрактограммы всех образцов $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ проиндицированы в тетрагональной сингонии в пр. гр. I4/mmm (Z = 2) в соответствии с данными [14, 20]. Зависимости параметров a, c и объема (V) элементарной ячейки от реальных составов (определенных по данным элементного анализа) образцов системы Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇, синтезированных при температуре 1400°С (табл. 1), приведены на рис. 2а-2в. Полученные зависимости свидетельствуют об образовании непрерывного ряда твердых растворов $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$. Монотонность увеличения параметров а, с и V элементарной ячейки также указывает на единый механизм



Рис. 1. Микрофотографии и рентгеновские дифрактограммы алюмоферритов $Nd_2Sr(Al_1 - _xFe_x)_2O_7$ (Со K_{α} -излучение), полученных из простых оксидов неодима, алюминия, железа(III) и карбоната стронция в результате термической обработки при 1400°С в течение 24 ч. Все приведенные рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам однофазных продуктов.

изовалентного катионного замещения во всей области существования твердых растворов $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ (0 < x < 1). Наблюдаемое положительное отклонение от закона Вегарда (рис. 2a, 2б) свидетельствует о возможном отклонении от статистически беспорядочного распределения ионов Al^{3+} и Fe³⁺ в твердом растворе.

Для расчетного определения пределов смесимости в системе Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ была построена зависимость поведения энергии Гиббса фазы переменного состава от соотношения компонентов при температурах 1100-1400°С. Необходимые для данного расчета значения энтальпии смешения ΔH^{M} определяли на основе кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей [39] с учетом уточнений, предложенных в [40]. Функцию *∆S*^м рассчитывали в приближении идеальной смеси, т.е. не учитывали влияние распределения разнозарядных катионов Nd³⁺/Sr²⁺ по неэквивалентным позициям в структурах $Nd_2SrB_2O_7$ (B = Al, Fe) и других эффектов, связанных с возможным упорядочением изоморфно за-

ТУГОВА

	Исследуемая	Соде	ржание ком	понентов, м	ол. %	<u></u>
Состав по синтезу	область	AlO _{1.5}	FeO _{1.5}	SrO	NdO _{1.5}	Состав по анализу
Nd ₂ SrFe ₂ O ₇	SQ	_	40.42	19.57	40.01	Nd ₂ SrFe ₂ O ₇
	1		39.92	20.10	39.98	
	2		39.90	18.90	41.20	
$Nd_2Sr(Al_{0.20}Fe_{0.80})_2O_7$	SQ	8.35	31.09	21.88	38.68	$Nd_2Sr(Al_{0.21}Fe_{0.79})_2O_7$
	1	8.73	31.27	20.18	39.82	$Nd_2Sr(Al_{0.22}Fe_{0.78})_2O_7$
	2	9.87	30.98	19.76	39.39	$Nd_2Sr(Al_{0.24}Fe_{0.76})_2O_7$
$Nd_2Sr(Al_{0.80}Fe_{0.20})_2O_7$	SQ	36.03	8.24	17.55	38.18	$Nd_2Sr(Al_{0.82}Fe_{0.18})_2O_7$
	1	32.30	7.20	19.80	40.70	$Nd_2Sr(Al_{0.82}Fe_{0.18})_2O_7$
	2	32.39	6.08	19.91	41.62	$Nd_2Sr(Al_{0.84}Fe_{0.16})_2O_7$
Nd ₂ SrAl ₂ O ₇	SQ	38.37	_	20.13	41.50	Nd ₂ SrAl ₂ O ₇
	1	37.74	_	19.73	42.53	
	2	40.19		20.05	39.76	

Таблица 2. Химический состав областей, отмеченных на рис. 1

Примечание. Содержание кислорода методом РСМА не определяли (стехиометрический состав приведен на основании определенного методом РСМА содержания катионов).

мещающихся компонентов и с вкладом в ∆S^м колебательной энтропии. Возможность использования подобных допушений для определения пределов изоморфной смесимости компонентов в сложных оксидных фазах была показана, например, в работах [40-42]. Недостающие в литературе сведения об объемных коэффициентах сжимаемости рассматриваемых фаз $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ определяли по соотношению, предложенному в работе [43], из экспериментальных данных о микротвердости фаз Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ ($H_V = 10-12$ ГПа). Полученные в результате расчета величины модулей объемной упругости K ($K = 1/\beta$) для $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ варьируются в пределах 144— 164 ГПа и характерны для оксидов с перовскитоподобной структурой [15, 44-46]. Хорошее совпадение полученной из экспериментальных данных по микротвердости величины модуля объемной упругости для Nd₂SrAl₂O₇ с литературными данными (144 и 140 ГПа [15, 46] соответственно) позволяет предположить корректность выполненных расчетов.

В результате анализа значений энергии Гиббса G^{M} в зависимости от температуры и состава системы $Nd_2SrAl_2O_7-Nd_2SrFe_2O_7$ рассчитаны кривые бинодального и спинодального распада твердых растворов $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ в диапазоне температур 1100–1380°С (рис. 3).

Результаты исследования термической устойчивости ферритов $Nd_2SrFe_2O_7$ и $NdSrFeO_4$ методом визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе с последующим рентгенофазовым анализом приведены на рис. 4a, 4б. Соединение $Nd_2SrFe_2O_7$ плавится с разложением при 1770°С, что полтверждают данные РФА (на высокотемпературном микроскопе) образца состава Nd₂SrFe₂O₇ после его плавления (рис. 4а). Можно отметить, что характер и фазовый состав образца после плавления (наличие фаз NdFeO₃, NdSrFeO₄, Nd₂SrFe₂O₇) подобны состоянию образца изоструктурной фазы La₂SrFe₂O₇ после его плавления, описанному в работе [47]. Согласно приведенным в [47] данным, La₂SrFe₂O₇ при плавлении разлагается на LaFeO₃ и расплав состава (мол. %) 32 La₂O₃, 36 SrO, 32 Fe₂O₃. Температура плавления NdSrFeO₄ составляет 1740°С. Рентгеновские данные для NdSrFeO₄ после плавления позволяют судить о конгруэнтном характере плавления указанной фазы (рис. 4б).

На основании данных теоретического расчета равновесного и спинодального распада твердых растворов $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ и данных, полученных метолом отжига и закалки с послелующим рентгенофазовым анализом, а также результатов визуально-политермического анализа, позволивших определить температуры начала плавления фаз $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$, была построена диаграмфазовых трансформаций ма в системе Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ (рис. 3). Вид диаграммы фазовых трансформаций в системе Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ определяется характером фазовых превращений и устойчивостью фаз, образующихся в системах $NdO_{1.5}$ -SrO-FeO_{1.5} и $NdO_{1.5}$ -SrO - AlO_{1.5} в широком интервале температур. Температуры и характер плавления сложных перовскитоподобных алюминатов и ферритов, образующихся в системах



Рис. 2. Изменение параметров *a* (а), *c* (б) и объема элементарной ячейки *V* (в) с увеличением содержания железа(III) в твердом растворе Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇.

NdO_{1.5}-SrO-FeO_{1.5} и NdO_{1.5}-SrO-AlO_{1.5}, приведены в табл. 1.

В подсолидусной части системы Nd₂SrAl₂O₇– Nd₂SrFe₂O₇ в интервале температур 1380–1750°С расположено поле непрерывного ряда твердых растворов Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇, подтвержденного рентгеноструктурными исследованиями и расчетом, представленным выше. Ниже рассчитанной критической температуры $T_{\rm kp}$ находится область распада твердых растворов Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇.

Как показано в работах [21, 26, 48], алюминаты $Ln_2SrAl_2O_7$ (Ln = La, Nd) плавятся с разложением на LnAlO₃ и жидкость состава $35.7La_2O_3 \cdot 28.6SrO \cdot$ \cdot 35.7Al₂O₃. Температуры плавления Nd₂SrAl₂O₇, определенные в работах [48, 49] и предыдущем исследовании [21], отличаются незначительно и составляют 1780, 1810 и 1825°С (табл. 1). Температура плавления NdSrAlO₄, согласно [48], составляет 1740°С и близка к температуре плавления NdSrFeO₄. Можно ожидать близкие температуры плавления у оксидов NdSrAl_{1 – x}Fe_xO₄, данные по формированию и температурам плавления которых в литературе отсутствуют. По данным [48] и [50], NdAlO₃ плавится при 2067 и 1990°С соответственно. Согласно [51], NdFeO3 плавится конгруэнтно при 1795°С. Данных о температурах плав-



813

Рис. 3. Диаграмма фазовых трансформаций в системе $Nd_2SrAl_2O_7-Nd_2SrFe_2O_7$. Рассчитанные кривые бинодального (1) и спинодального (2) распада твердых растворов $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$, 3 - экспериментальные данные. Данные приведены по результатам микрорентгеноспектрального анализа.

ления перовскитоподобных фаз $NdAl_{1-x}Fe_xO_3$ системы $NdFeO_3$ — $NdAlO_3$ в литературе не найдено. Имеется ограниченная информация об изоструктурных фазах $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ [52] и $GdAl_{1-x}Fe_xO_3$ [53], формирующихся во всем концентрационном интервале при термической обработке при 1300°C.

Таким образом, более легкоплавкими в системах NdO_{1.5}–SrO–BO_{1.5} (B = Al, Fe) оказываются однослойные оксиды NdSrBO₄ по сравнению с двухслойными фазами Nd₂SrB₂O₇ и оксидами NdBO₃ (B = Al, Fe) со строением перовскита (табл. 1). Все это определяет вид фазовой диаграммы, т.е. наличие двух областей, в которых существуют твердая (Nd₂Sr(Al₁ – $_x$ Fe_x)₂O₇ или NdAl_{1 – $_x$}Fe_xO₃) и жидкая фазы (рис. 3). Таким образом, нижняя кривая высокотемпературной части системы Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ соответствует линии солидуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных химических реакций из простых оксидов неодима, железа(III), алюминия и карбоната стронция при температуре

ТУГОВА



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы (Cu K_{α} -излучение) Nd₂SrFe₂O₇ (а) и NdSrFeO₄ (б): 1 – до плавления (исходный образец), 2 – после плавления на высокотемпературном микроскопе (закалка).

1400°С впервые получен непрерывный ряд твердых растворов двухслойных фаз Раддлесдена-Поппера Nd₂Sr(Al_{1 – x}Fe_x)₂O₇ ($0 \le x \le 1$). Показано, что зависимость параметров элементарной ячейки от состава имеет положительное отклонение от закона Вегарда. Построена диаграмма фазовых трансформаций в системе Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ на воздухе. Теоретически рассчитаны пределы стабильности изоморфной смеси в субсолидусной области системы Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇. Экспериментально определены температуры и характер плавления исследуемых соединений $Nd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ (0 < x ≤ 1) и NdSrFeO₄. Показано, что крайние соединения рассматриваемой системы Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ формируются по единому механизму и плавятся инконгруэнтно с образованием фаз со структурой перовскита. Представлена диаграмма состояния системы Nd₂SrAl₂O₇-Nd₂SrFe₂O₇ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов при высоких температурах и с областью распада ниже критической температуры $T_{\rm kp}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем чл.-кор. РАН В.В. Гусарову.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор сообщает об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ding P., Li W., Zhao H. et al. // J. Phys. Mater. 2021. V.
 N^Q 2. P. 022002. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392
- Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 658. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. Р. 755. https://doi.org/10.1134/S0036023621050090]
- Vega-Castillo J., Prado F. // Solid State Ionics. 2018. V. 325. P. 228. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.08.020

- Gupta S., Verma M.K., Singh D. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18418. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.175
- Bannikov D.O., Safronov A.P., Cherepanov V.A. // Thermochim. Acta. 2006. V. 451. №1–2. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.004
- Zharikova E.V., Rozova M.G., Kazakov S.M. et al. // Solid State Commun. 2016. V. 245. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.07.020
- Chupakhina T.I., Kadyrova N.I., Melnikova N.V. et al. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 77. P. 190. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.023
- Kovalenko A.N. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2016.
 V. 7. № 6. P. 941. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970
- Tugova E.A. // Acta Metallurgica Sinica (Eng. Lett.). 2016. V. 29. № 5. P. 450. https://doi.org/10.1007/s40195-016-0407-0
- 10. Deeva Yu.A., Chupakhina T.I., Melnikova N.V. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 15305. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.071
- 11. Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Serov Yu.M. et al. // Catal. Ind. 2017. V. 9. № 2. P. 162. https://doi.org/10.1134/S207005041702009X
- 12. *Liu B., Liu X.Q., Chen X.M.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 758. P. 25.
- https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.117 13. Lehtimäki M., Yamauchi H., Karppinen M. // J. Solid
- State Chem. 2013. V. 204 P. 95. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.012
- 14. Yuan F, Liao W, Huang Y. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 125307. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaafc3
- Feng J., Wan Ch., Xiao B. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 024302-6.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024302
- 16. Huang F.-T., Li Ya., Xue F. et al. // Phys. Rev. Res. 2021. V. 3. P. 023216. https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.023216
- Feng J., Huang Z.C., Zhou R. et al. // Key Eng. Mater. 2012. V. 512–515. P. 975. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.975
- Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V.V. et al. // J. Solid State Sci. 2003. V. 5. № 2. P. 343. https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00021-3
- Тугова Е.А. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 11.
 С. 1792. [*Tugova E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019.
 V. 89. P. 2295.] https://doi.org/10.1134/S1070363219110215
- Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 251. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.015
- Zvereva I.A., Tugova E.A., Popova V.F. et al. // Chim. Techno Acta. 2018. V. 5. № 1. P. 80. https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.1.05
- Миссюль А.Б., Марченко Е.М., Попова В.Ф. и др. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 839. [Missyul' A.B., Marchenko E.M., Popova V.F. et al. //

Glass Phys. Chem. 2003. V. 29. № 6. P. 608.] https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000007939.02064.d7

- Зверева И.А., Попова В.Ф., Пылкина Н.С. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 1. С. 47. [Zvereva I.A., Popova V.F., Pylkina N.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. № 1. Р. 43.] https://doi.org/10.1023/A:1023418317283
- Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 6. С. 887. [*Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 7. № 6. Р. 979.] https://doi.org/10.1134/S1070363207060023
- 25. Зверева И.А., Сейтаблаева С.Р., Смирнов Ю.Е. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 1. С. 35. [Zvereva I.A., Seitablaeva S.R., Smirnov Yu.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. № 1. Р. 31.] https://doi.org/10.1023/A:1023414216375
- 26. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Зверева И.А. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 766. [*Popova V.F., Tugova E.A., Zvereva I.A. et al.* // Glass Phys. Chem. 2004. V. 30. № 6. Р. 564.] https://doi.org/10.1007/s10720-005-0014-z
- 27. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Исаева А.С и др. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 686. [*Popova V.F., Tugova E.A., Isaeva A.S. et al.* // Glass Phys. Chem. 2007. V. 33. № 5. Р. 498.] https://doi.org/10.1134/S1087659607050124
- Тугова Е.А. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 4. С. 550. [*Tugova E.A.* // Glass Phys. Chem. 2009. V. 35. № 4. P. 422.] https://doi.org/10.1134/S1087659609040129
- 29. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И. и др. // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46.
- Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 126. [Mezentseva L.P., Popova V.F., Almjashev V.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 1. Р. 118.] https://doi.org/10.1134/S0036023606010190
- Bechta S.V., Krushinov E.V., Almjashev V.I. et al. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 348. P. 114. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.09.009
- 32. Petrosyan A.G., Popova V.F., Gusarov V.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 293. № 1. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.017
- 33. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689. [*Gusarov V.V., Suvorov S.A.* // J. Appl. Chem. USSR. 1990. V. 63. № 8. Р. 1560.]
- 34. Зверева И.А., Попова В.Ф., Вагапов Д.А. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 1254. [Zvereva I.A., Popova V.F., Vagapov D.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71. № 8. P. 1181. https://doi.org/10.1023/A:1013248323047]
- *Гусаров В.В.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 12.
 С. 1959. [*Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997.
 V. 67. № 12. Р. 1846.]
- 36. Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А. и др. // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 2. С. 203. [Gusarov V.V., Ishutina Z.N., Malkov A.A. et al. // Dokl. Akad. Nauk. 1997. V. 357. № 2. Р. 203.]
- Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. //

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86 № 10. P. 2256.] https://doi.org/10.1134/S1070363216100030

- Tugova E.A., Gusarov V.V. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 1523. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.149
- 39. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 252 с.
- Суворов С.А., Сёмин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.
- 41. *Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. //* Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 8. С. 1911.
- 42. *Гусаров В.В., Семин Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2092.
- 43. Yang W., Parr R.G., Uytterhoeven L. // Phys. Chem. Miner. 1987. V. 15. P. 191. https://doi.org/10.1007/BF00308783
- 44. *Petrov D.* // Acta Chim. Slov. 2015. V. 62. P. 716. https://doi.org/10.17344/acsi.2014.1235
- 45. Sangwal K., Hordyjewicz M., Surowska B. // J. Optoelectronics Adv. Maters. 2002. V. 4. № 4. P. 875. https://www.academia.edu/21300129/Microindentation_hardness_of_SrLaAlO₄_and_SrLaGaO₄_single_crystals

- 46. Feng J., Xiao B., Zhou R. et al. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 3380. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.004
- 47. *Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А. и др. //* Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 923. [*Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A. et al. //* Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. № 6. Р. 674.] https://doi.org/10.1134/S1087659606060137
- 48. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. М: Наука, 1983.
- 49. Bondar I.A., Toropov N.A. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. № 4. P. 479. https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90088-8
- Mizuho M., Yamada T., Noguchi T. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1977. V. 85. P. 90. https://doi.org/10.2109/JCERSJ1950.85.978_90
- Nielsen J.W., Blank S.L. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 13–14. P. 702. https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90545-3
- 52. Hrovat M., Holc J., Kuščer D. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. № 4. P. 265. https://doi.org/10.1007/BF00275618
- 53. *Tugova E.A., Gusarov V.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2013. V. 4. № 3. P. 352. http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/06/NPCM2013-43P352.pdf

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.183.3:546.796

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКОГО ФОТОЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА РаО₂

© 2022 г. Ю. А. Тетерин^{*a*, *b*, *, М. В. Рыжков^{*c*}, А. Е. Путков^{*a*, *b*}, К. И. Маслаков^{*a*}, А. Ю. Тетерин^{*b*}, К. Е. Иванов^{*b*}, С. Н. Калмыков^{*a*}, В. Г. Петров^{*a*}}

^a Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^b Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Акад. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия ^c Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия *e-mail: Teterin_YA@nrcki.ru Поступила в редакцию 03.01.2022 г. После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Релятивистским методом дискретного варьирования рассчитаны плотность состояний и спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентных электронов в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ в PaO_2 . Построена схема молекулярных орбиталей. Наблюдаются значительные эффекты ковалентности в PaO_2 , связанные с перекрыванием не только атомных орбиталей Pa6d, но и Pa6p, и Pa5f с орбиталями кислорода. Найдено, что электроны внутренних валентных молекулярных орбиталей ослабляют химическую связь, обусловленную электронами внешних валентных молекулярных орбиталей.

Ключевые слова: диоксид протактиния, электронная структура, полностью релятивистский кластерный расчет, структура спектра РФЭС валентных электронов **DOI:** 10.31857/S0044457X22060289

введение

Протактиний ²³¹Ра ($\tau_{1/2} = 3.28 \times 10^4$ лет, α -распад) — природный изотоп, но на практике большое значение имеет и искусственный изотоп ²³³Ра ($\tau_{1/2} = 27$ сут, β -распад) — промежуточный продукт в производстве ²³³U в реакторах-размножителях, работающих на тории. Поскольку имеются доступные количества (~0.5 г) протактиния, то многие его физико-химические свойства и его соединений изучены [1]. Черный РаО₂ получается восстановлением P₂O₅ водородом при 1550°C с гранецентрированной решеткой ГЦК (CaF₂) с *a* = = 0.5509 нм [2] (*a* = 0.5505 нм [3]). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) получен только спектр остовных Pa4*f*-электронов Pa₂O₅ [4].

При расчете электронной структуры PaO_2 основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (**BMO**) с энергиями от 0 до ~15 эВ [5, 6] и не рассматривалась область от ~15 до ~50 эВ внутренних валентных МО (**BBMO**). Установлено, что структура спектров РФЭС валентных электронов ThO₂ и UO₂ в диапазоне от 0 до ~50 эВ в основном связа-

на с электронами валентных MO, что подтверждено результатами рентгеновских эмиссионных и конверсионных исследований и релятивистских расчетов [7, 8]. Аналогичные заключения сделаны для AnO_2 (An = Np-Bk) [9–14].

В настоящей работе впервые выполнен полностью релятивистский расчет электронного строения PaO_2 релятивистским методом дискретного варьирования (**РДВ**), определена плотность состояний валентных электронов PaO_2 и рассчитан спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ с целью изучения особенностей химической связи в PaO_2 и сравнения полученных результатов со спектральными характеристиками диоксидов других актиноидов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Кластер PaO_8^{12-} точечной группы симметрии D_{4h} , отражающий ближайшее окружение протактиния в PaO_2 , представляет объемно-центрированный куб, в центре которого находится протактиний, а в вершинах 8 кислородов с длиной связи



Рис. 1. Схема МО РаО₂. Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней. Слева приведены рассчитанные значения энергий связи электронов (эВ). Энергетический масштаб не выдержан. В скобках приведены номера групп орбиталей, отмеченных в тексте. Величина $\Delta E_{\rm Pa}^{\rm T} = 314.46$ эВ [24].

 $r_{\rm Pa=0} = 0.2385$ нм [2] (0.2384 нм [3]). Расчеты такого кластера впервые проведены в настоящей работе с использованием оригинальной программы, реализующей неэмпирический метод РДВ [15, 16]. Метод РДВ основан на решении уравнения Дирака-Слэтера для 4-компонентных спиноров с обменно-корреляционным потенциалом [17]. Расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных при решении уравнения Дирака-Слэтера для изолированных нейтральных атомов, включал, помимо полностью и частично заполненных, вакантные состояния $Pa7p_{1/2}$, $7p_{3/2}$. В настоящей работе ограничились расчетами минимального фрагмента решетки, поскольку, как было показано в работах [10, 11], основные характеристики МО больших кластеров Ри₆₃О₂₁₆ и Ат₆₃О₂₁₆ оказались близкими к данным, полученным для минимальных кластеров плутония и америция. Необходимо отметить, что

указанный в обозначении кластера РаО₈¹²⁻ формальный заряд –12 означал, что в схеме расчета О2р-полоса поддерживалась полностью заполненной. Однако используемая в расчетах минимальных кластеров процедура перенормировки заселенностей внешних орбиталей граничных атомов и псевдопотенциала, моделировавшего влияние окружающего кристалла, обеспечивала положение верхних заполненных уровней в пределах 10 эВ ниже нуля используемой в расчетах энергетической шкалы [9]. Отсутствие muffin-tin аппроксимации потенциала в методе РДВ является его преимуществом, поскольку нет ограничений на симметрию исследуемого соединения. Любые типы кластеров (в том числе вообще не имеющие симметрии) могут быть рассчитаны с одинаковой точностью. Также результаты расчета, полученные в приближении молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей, позволяют анализировать роль атомных состояний в электронной структуре. химической связи, спектральных и других свойствах твердофазных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Схема валентных МО РаО₂. Деление валентных МО на ВМО и ВВМО носит условный характер (рис. 1). ВМО в основном образованы внешними валентными (недозаполненными) атомными орбиталями (AO), а ВВМО в большой степени – внутренними валентными (заполненными) АО. Структура спектров РФЭС электронов ВВМО, как правило, хорошо разрешена, что позволяет делать качественные и количественные заключения о строении ближайшего окружения центрального атома в кластере и длине связи от него до ближайших соседей [18].

При построении схемы MO PaO₂ учитывалось, что экспериментальные значения энергии связи O1s-электронов в AnO₂ должны быть равны 529.9 эВ, а разность энергий O1s- и O2s- в атоме кислорода равна 508.3 эВ [9, 10]. Поэтому разность энергий O1s-электронов и квазиатомной $12\gamma_7^-$ BBMO должна равняться 508.3 эВ, а энергия $12\gamma_7^-$ BBMO равна 21.60 эВ, которая отличается от величины 21.17 эВ, приведенной в табл. S1. Такая величина удовлетворительно согласуется со

структурой экспериментальных спектров РФЭС диоксидов других актиноидов и позволяет с малой погрешностью определить энергии связи валентных электронов.

На схеме МО РаО₂ вакантные МО приведены в виде штрихов, а занятые МО – сплошных горизонтальных линий (рис. 1). Рассчитанные значения энергий связи электронов валентных МО приведены слева от МО. Над горизонтальными прямыми МО дан состав в %. Справа от МО даны их обозначения (табл. S1), а в скобках — номера групп МО. Эти номера необходимы для простоты обсуждения рассматриваемой схемы. Разности энергий валентных и остовных МО приведены на схеме в виде вертикальных прямых со стрелками. Эти разности могут быть измерены экспериментально в случае получения спектров РФЭС валентных и остовных электронов РаО₂. Внизу схемы даны значения этих разностей в эВ.

На схеме пунктиром выделены формально "разрыхляющие" $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $16\gamma_6^-$ (6) и соответствующие им "связывающие" $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) и $14\gamma_6^-$ (9) BBMO, а также – "квазиатомные" $12\gamma_7^-$, $13\gamma_7^+$, $16\gamma_6^+$, $12\gamma_7^+$, и $15\gamma_6^+$ (7) BBMO, обусловленные в основном O2s AO.

Схема МО PaO₂ позволяет понять природу формирования химической связи в этом диоксиде и может быть использована при интерпретации сложной структуры других его рентгеновских (эмиссионных, поглощения, конверсионных и др.) спектров.

Электронное строение PaO_2 . Валентная электронная конфигурация основного состояния протактиния — $Pa6s^26p^65f^26d^{1}7s^2$, ${}^4K_{9/2}$. Эти оболочки протактиния могут принимать участие в образовании МО в его оксидах [18, 19]. Результаты расчета электронного строения PaO_2 методом РДВ приведены на рис. 1 и в табл. S1.

Наибольшее участие в образовании МО принимают Рабр, 6d, 5f AO. Найдено, что Рабs AO в малой степени участвует в образовании МО как и Pa7s и 7p AO. Верхнюю заполненную $20\gamma_7$ MO, содержащую 93% Pa5f AO, можно формально pacсматривать как "квазиатомную", а такие Pa5fэлектроны – локализованными вблизи уровня Ферми. Остальные Pa5f-электроны делокализованы в основном в пределах области ВМО. Делокализованные Pa5f-электроны увеличивают ковалентную составляющую химической связи за счет перекрывания Pa5f AO с O2p орбиталями кислорода. Участие Pa5f, 6d и O2p AO в образовании BMO согласуется с результатами для AnO₂ более тяжелых актиноидов [8-13]. При этом ковалентные вклады Pa5f AO в MO O2s-типа отсутствуют.

В РаО₂ так же, как для диоксидов других актиноидов, Раб*р* АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. В наибольшей степени перекрываются Раб*р*_{3/2} и O2*s* АО соседних атомов. В результате этого возникают "разрыхляющие" $17\gamma_{6}^{-}$, $13\gamma_{7}^{-}$ (5) и $16\gamma_{6}^{-}$ (6), а также "связывающие" $15\gamma_{6}^{-}$, $11\gamma_{7}^{-}$ (8) и $14\gamma_{6}^{-}$ (9) ВВМО. Эффекты ковалентности свя-

зи в PaO_2 являются существенными, что обусловлено перекрыванием Pa6d и Pa5f AO с AO лигандов.

Эффективный заряд протактиния в PaO₂. Сраввалентную атомную конфигурацию нивая Ра $6s^26p^65f^26d^17s^2$ и рассчитанную в настоящей работе ионную конфигурацию $Pa6s^26p^65f^{1.61}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.41}$ для PaO2 можно найти, что эффективный заряд протактиния равен $Q_{\text{Pa}} = +1.10\text{e}^-$, что меньше значения $(Q_{Pa} = +4e^{-})$ в ионном приближении. Это связано с существенными ковалентными эффектами в диоксиде протактиния. Например, химическая связь в диоксиде протактиния более ионная, чем в диоксиде нептуния, поскольку эффективный заряд нептуния $Q_{Np} = +0.80e^{-1}$ [9] меньше, чем $Q_{Pa} =$ = +1.10e⁻ в РаО₂. Эти результаты качественно согласуются с данными для диоксидов и других актиноидов [20, 21]. Величина такого небольшого эффективного заряда протактиния в РаО2 также согласуется с данными для химических сдвигов линий актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС. Так, для Np 4 $f_{7/2}$ -электронов при переходе от металлического Np к NpO2 наблюдается сдвиг, равный $\Delta E_b = 3.9$ эВ [9]. Если бы эффективный заряд был равен $Q_{\rm Pa} = +4e^-$, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Например, возникновение вакансии на квазиостовном уровне в СеО₂ приводит к сдвигу линий, например, Се3*d*-электронов на ~16.0 эВ [22].

Структура спектра РФЭС валентных электронов РаО₂. Спектр РФЭС валентных электронов РаО₂ отсутствует в литературе. Для Pa_2O_5 , как отмечалось, имеется только спектр РФЭС остовных $Pa4f_{7/2,5/2}$ -электронов с большой погрешностью [4].

Методика получения теоретических спектров РФЭС диоксидов актиноидов на основе данных расчета электронной структуры описана в работах [9, 10]. В настоящей работе для сравнения теоретического спектра валентных электронов PaO_2 со спектрами диоксидов других актиноидов была проведена калибровка по энергии связи электронов. Для того, чтобы сравнивать экспериментальные и теоретические спектры в ряду AnO_2 (An = Th-Cf), их необходимо представить в единой энергетической шкале. В этой шкале энергии для экспериментальной E_b (O1s) и теоретической

 $E(17\gamma_{6}(5))$ равны 529.9 и 21.60 эВ соответственно. Поэтому теоретические значения энергий (табл. S1) были увеличены по абсолютной вели-

чине на 0.48 эВ так, чтобы энергия $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) МО была равна величине 17.82 эВ, а энергия ква-

зиатомной $12\gamma_7^-$ (6) MO, связанной с O2s AO, была равна 21.6 эВ. С учетом состава MO и сечений фотоэффекта [23] были определены теоретические



Рис. 2. Гистограмма рассчитанного (РДВ) спектра РФЭС валентных электронов РаО₂: черным отмечен вклад Ра5*f*-электронов; штрихами – вклад Раб*p*-электронов; горизонтальными прямыми – вклад Раб*s*электронов в интенсивность. В скобках приведены номера групп орбиталей, отмеченных в тексте.

интенсивности спектра РФЭС валентных электронов PaO_2 (рис. 2).

Теоретический спектр РФЭС валентных электронов PaO_2 можно условно разделить на две области. Структура, связанная с электронами ВМО, наблюдается в области спектра от 0 до ~15 эВ. Интенсивность этого спектра в большой степени связана с Pa5f- и 6*d*-электронами, так как сечение

Таблица 1. Заселенности перекрывания орбиталей в кластере PaO_8 (в расчете на одну связь Pa-O, все значения умножены на 10^3)

ienner gamenen	DI 114 10)		
Связь в РаО ₂	РДВ	Связь в РаО ₂	РДВ
Pa5 <i>f</i> _{5/2} -O2 <i>p</i>	25	Pa6 <i>d</i> _{3/2} -O2 <i>s</i>	13
Pa5 <i>f</i> _{7/2} -O2 <i>p</i>	47	Pa6 <i>d</i> _{5/2} -O2 <i>s</i>	22
$Pa5f_{5/2}-O2s$	4	$\Sigma^*_{ m BMO}$	436
Pa5 <i>f</i> _{7/2} -O2 <i>s</i>	8		
Pa7 <i>p</i> _{1/2} -O2 <i>p</i>	17	Pa6 <i>p</i> _{1/2} -O2 <i>p</i>	-20
Pa7 <i>p</i> _{3/2} -O2 <i>p</i>	24	Pa6 <i>p</i> _{3/2} -O2 <i>p</i>	-73
$Pa7p_{1/2}-O2s$	14	Pa6 <i>p</i> _{1/2} -O2 <i>s</i>	-2
Pa7 <i>p</i> _{3/2} -O2 <i>s</i>	22	Pa6 <i>p</i> _{3/2} -O2 <i>s</i>	-25
Pa7 <i>s</i> –O2 <i>p</i>	23	Pa6s–O2p	-22
Pa7s–O2s	21	Pa6s–O2s	-2
Pa6 <i>d</i> _{3/2} -O2 <i>p</i>	80	$\Sigma^*_{ m BBMO}$	-144
Pa6 <i>d</i> _{5/2} -O2 <i>p</i>	116	$\Sigma_{\rm MO}^*$	292

* Сумма заселенностей перекрывания для ВМО, ВВМО и МО.

фотоэффекта этих электронов существенно больше, чем у Ра7*s*-, 7*p*- и О2*p*-электронов.

Структура, обусловленная электронами BBMO (от ~15 до 50 эВ), возникает из-за сильного перекрывания Рабр и O2s AO ближайших атомов. Спектр этой области может быть разделен на пять

(5–9) компонент: $17\gamma_{6}^{-}$, $13\gamma_{7}^{-}$ (5) и $16\gamma_{6}^{-}$ (6) – "разрыхляющие" BBMO; $12\gamma_{7}^{-}$, $13\gamma_{7}^{+}$, $12\gamma_{7}^{+}$ и $16\gamma_{6}^{+}$ (7) – BBMO, содержащие квазиатомные O2s AO; $15\gamma_{6}^{-}$, $11\gamma_{7}^{-}$ (8) и $14\gamma_{6}^{-}$ (9) – формально "связывающие" BBMO.

Эти результаты лежат в основе понимания природы и особенностей химической связи и построения схемы МО для PaO₂.

Ковалентный вклад электронов валентных МО в химическую связь в PaO₂. Для оценки вклада электронов различных МО в химическую связь PaO₂ в приближении Малликена в работе методам РДВ были рассчитаны величины заселенностей перекрывания различных МО [20, 25] (табл. 1). Положительные величины заселенностей характеризуют усиление (связывание) связи, а отрицательные величины – ослабление (разрыхление) связи.

Суммарный вклад ВМО в заселенность связей PaO_2 равен 436 (как и в табл. 1, приводятся значения заселенностей связей, умноженные на 10^3 для наглядности). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны Pa6d-O2p (196), Pa7p-O2p (41), Pa6d-O2s (35), Pa5f-O2p (72). Электроны BBMO протактиния разрыхляют связь в PaO_2 и их общий вклад в заселенность равен -144. Наибольший вклад в разрыхление такой связи вносят электроны Pa6p-O2p (-93). В совокупности электроны BBMO (-144) на 33% ослабляют связь, обусловленную электронами BMO (436). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в PaO_2 в единицах заселенностей перекрывания равен 292.

Атомные валентные орбитали актиноидов и кислорода. Энергии E (эВ) валентных АО актиноидов от ₉₀Th до ₁₀₃Lr, рассчитанные методом РДВ для конфигураций основных состояний An $6s^26p^65f^{n}6d^m7s^27p^0$ (m = 0, 1, 2), за исключением An 6s AO, отражены на huc. 3. Для сравнения приведены энергии AO атома кислорода ₈O: $E(O2p_{3/2}) = 9.48$ эВ, $E(O2p_{1/2}) = 9.52$ эВ, $\Delta E_{sl}(O2p) = 0.04$ эВ; E(O2s) = 24.06 эВ, где $\Delta E_{sl}(O2p)$ – расщепление, связанное со спин-орбитальным взаимодействием O2p-электронов.

Энергии An7*s* и 7*p* AO слабо изменяются для всего ряда актиноидов, за исключением Lr, что характеризует их валентный характер. В несколько большей степени наблюдаются изменения для An6*d*, 5*f* и 6 $p_{3/2}$ AO, за исключением Lr, что также характеризует их валентный характер и эти AO

		BM	10			BB	МО		1		ОМО	
₂AnO ₂		B3MO**	$17\gamma_6^+$	$\frac{17\gamma_6^-13\gamma_7^-}{(5)}$	$16\gamma_6^-(7)$	$\frac{12\gamma_7^-}{(6)}$	$\begin{array}{c} 15\gamma_{6}^{-}11\gamma_{7}^{-} \\ (8) \end{array}$	$\frac{14\gamma_6^-}{(9)}$	$14\gamma_{6}^{+}$ (10)	An4f _{7/2}	$\Delta E_{ m sl}({ m An4})^{***}$	Источ- ник
₉₀ ThO ₂	Расч.	6.44	9.26	16.98	21.39	21.60	22.79	25.50	40.84			[7]
	Экс.	4.1	9.0	16.5	21.6	21.8	23.5	25.3	41.6	334.1	9.3	
$_{91}PaO_2$	Расч.	0.48	9.20	17.82	21.62	21.60	22.97	27.20	43.71			
	Интер	I	(9.0)****	(16.7)	(20.8)	(22.1)	(23.4)	(26.7)	(44.3)	(356.8)	(10.1)	
₉₂ UO ₂	Расч.	1.61	9.26	18.38	21.77	21.60	23.09	28.49	45.90			[8]
	Экс.	1.1	8.9	17.2	20.0	22.3	23.3	28.0	46.9	379.7	10.8	
$_{93}NpO_2$	Расч.	3.07	9.33	18.77	21.94	21.60	23.25	29.66	47.88			[6]
	Экс.	1.9	9.1	17.2	21.0	21.9	25.7	29.1	46.9	402.8	11.7	
$_{94}$ PuO ₂	Расч.	4.01	9.31	19.21	21.95	21.60	23.38	31.18	50.45			[10]
	Экс.	2.4	9.6	17.7	19.9	22.2	24.3	29.9	49.9	425.9	12.7	
₉₅ AmO ₂	Расч.	4.67	9.32	19.50	22.01	21.60	23.49	32.27	52.30			[11]
	Экс.	3.1	9.7	18.2	20.3	21.9	25.0	31.7	50.7	449.1	14.0	
₉₆ CmO ₂	Расч.	4.72	9.43	19.74	22.08	21.60	23.65	33.10	53.64			[12]
	Экс.	4.7	9.4	18.2	22.5	22.5	25.3	34.6	I	472.5	14.7	[14]
$_{97}$ BkO $_{2}$	Расч.	4.10	9.45	19.94	22.13	21.60	23.79	34.19	55.48			[13]
	Экс.	4.1	9.4	18.7	22.1	22.8	25.4	34.4	I	498.9	15.9	[14]
₉₈ CfO ₂ ****	Расч.	5.10	9.38	20.05	22.05	21.60	23.78	35.36	57.65			[28]
	Экс.	Ι	Ι	20.0	I	21.6	25.3	35.5	I	523.9	(16.7)	[14]
* Энергии	4 OTHOCE	стельно $E_h(O1)$	$s = 529.9 \ BB.$									

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Таблица 2. Рассчитанные (РДВ) и экспериментальные (РФЭС) энергии E* (эВ) валентных и остовных MO AnO₂

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 67

№ 6 2022

821

**** В скобках приведены величины, полученные в результате интерполяции и экстраполяции соответствующих экспериментальных данных. ***** Энергии связи для CfO_2 оценены с учетом данных для Cf_2O_3 [14].

*** $\Delta E_{s}(An4f)$ – спин-орбитальное расщепление.

** B3MO – верхняя заполненная MO.

ТЕТЕРИН и др.

 ${}_{90}Th_{91}Pa_{92}U_{93}Np_{94}Pu_{95}Am_{96}Cm_{97}Bk_{98}Cf_{99}Es_{100}Fm_{101}Md_{102}No_{103}Lr$



Рис. 3. Энергии (-E, эВ) валентных АО актиноидов от ₉₀Th до ₁₀₃Lr, рассчитанные методом РДВ для конфигураций основных состояний _ZAn6s²6p⁶5fⁿ6d^m7s²7p⁰ (m = 0, 1, 2) и атома кислорода ₈O2s²2p⁴.

могут участвовать в образовании МО в диоксидах актиноидов. При этом энергия An6s AO изменяется от 45.90 эВ для Th до 70.68 эВ для Lr. Поскольку энергии $O2p_{3/2,1/2}$ и O2s уровней равны 9.48, 9.52 и 24.06 эВ соответственно, то не следует ожидать существенного участия An6s AO в образовании MO с AO кислорода. То же можно ожидать для An6 $p_{1/2}$ AO второй половины ряда актиноидов. Эти результаты находятся в согласии с данными энергий связи актиноидов, найденных в релятивистском приближении [24, 26].

Валентные и остовные (An4*f*) MO AnO₂ (An = Th-Cf). Для сравнения известных экспериментальных и теоретических спектров РФЭС валентных электронов [1–9] необходимо было провести новую одинаковую калибровку их энергий связи. Такая калибровка проведена относительно энергии связи O1*s*-электронов $E_b(O1s) = 529.9$ эВ. Поскольку разность энергий $\Delta E_b = E_b(O1s) - E_b(O2s)$ равна 508.3 эВ для атома [26], то линия электронов квазиатомной $12g_7$ ВВМО должна наблюдаться при 21.6 эВ. В пределах ошибки измерения

(±0.1 эВ) линия O1s-электронов должна наблюдаться при $E_b(O1s) = 529.9$ эВ в шкале, в которой для калибровочной линии C 1s-электронов насыщенных углеводородов принято значение $E_b(C 1s) = 285.0$ эВ. Соответствующие экспериментальные значения энергий связи электронов для CfO_2 получены в результате оценки с учетом данных РФЭС для Cf_2O_3 [14] путем увеличения на 1 эВ. Экспериментальные значения энергий связи валентных электронов PaO_2 получены интерполяцией, а An4*f* -электронов $Pa(Cf)O_2$ – экстраполяцией известных экспериментальных величин для AnO_2 (An = Th, U–Bk) с использованием уравнений:

$$E_{h}(\operatorname{An} 4 f_{7/2}) = 0.21255Z^{2} - 16.43351Z + 92.16, (1)$$

$$\Delta E_{\rm sl} \,({\rm An}\,4f) = 0.99Z - 76.425,\tag{2}$$

где E_b — энергия связи электронов, ΔE_{sl} —величина спин-орбитального расщепления, Z — атомный номер актиноида, а $R^2 = 0.99991$ (*R*-коэффициент корреляции).

В некоторых случаях экспериментальные величины энергий связи заметно отличаются от соответствующих теоретических значений (табл. 2). Это в большой степени связано с погрешностью (трудностью) экспериментального определения энергий связи валентных электронов, в частности

электронов 12 γ_7^- BBMO. Несмотря на это, можно заключить, что эти величины находятся в удовлетворительном качественном согласии с соответствующими рассчитанными значениями. Это позволяет предположить, что рассчитанные методом РДВ теоретические спектры РФЭС валентных электронов AnO₂ (An = Pa, Es–Lr) будут удовлетворительно отражать структуру экспериментальных спектров. Величины E_b (An $4f_{7/2}$) и ΔE_{sl} (An4f) этих диоксидов будут близки реальным значениям. Поскольку погрешность определения по уравнениям (1), (2) этих величин $\leq \pm 1.0$ эВ, то они будут являться наиболее точными значениями из всех известных ранее величин [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов полностью релятивистского расчета электронного строения PaO_2 определена плотность состояний валентных электронов и рассчитан теоретический спектр $P\Phi \ni C$ этих электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ.

Проведен анализ этого спектра с учетом экспериментальных и теоретических данных $P\Phi \ni C$ для валентных и остовных электронов AnO_2 (An = Th, U-Cf) и построена схема MO электронов PaO_2 . Эта схема необходима для понимания особенностей химической связи в PaO_2 , а также для выяснения общих закономерностей и особенностей формирования химической связи в ряду AnO_2 (An = Th-Cf).

Приведены результаты расчета энергий электронов атомных орбиталей актиноидов, из которых следует качественный вывод, что AO An 6*p*электронов имеют валентный характер и могут участвовать в образовании MO в диоксидах актиноидов.

На основании результатов сравнительного анализа характеристик теоретических и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов AnO₂ (An = Th-Cf) установлено удовлетворительное согласие между такими спектрами. Это позволяет предположить, что рассчитанные методом РДВ спектры РФЭС валентных электронов AnO₂ (An = Pa, Es-Lr) также будут отражать сложную структуру их экспериментальных спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Заселенности и энергии E_0 (эВ) МО

кластера PaO_8^{12-} (D_{4h}) для $r_{Pa-O} = 0.2385$ нм (РДВ) и сечения фотоэффекта σ_i .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химия актинидов. Т. 1. / Под ред. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Пер. на рус. под ред. Мясоедова Б.Ф., М.: Мир, 1991.
- Roberts L.E.J., Walter A.J. // Physico-Chimie du Protactinium / Eds. Bouissieres G., Mixart R. Orsay. 2–8 July 1965. Centre National de la Recherche Scientifique. Paris, 1966. P. 51.
- Sellers P.A., Fried S., Elson R.E., Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 23. P. 5935. https://doi.org/10.1021/ja01652a011
- Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R. // J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. V. 47. P. 215. https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85013-8
- Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 033101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.033101
- Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M., Scuseria G.E. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1063. https://doi.org/10.1021/cr300374y
- Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A. et al. // Radiochemistry. 2009. V. 51. P. 560. [Тетерин А.Ю., Рыжков М.В., Тетерин Ю.А. и др. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 6. С. 489]. https://doi.org/10.1134/ S1066362209060022
- Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2019. V. 119. № 24. P. e26040. https://doi.org/10.1002/qua.26040
- Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 035102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035102
- Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 245108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.245108
- 11. Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V. et al. // Nuclear Technol. Radiation Protection. 2015. V. 30. № 2. P. 83. https://doi.org/10.2298/NTRP1502083T
- Putkov A.E., Teterin Y.A., Ryzhkov M.V. et al. // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 4. Р. 401. [Путков. А.Е., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., и др. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 309] https://doi.org/10.1134/S1066362221040020
- Putkov A.E., Teterin Y.A., Ryzhkov M.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 6. Р. 1169. [Путков А.Е., Тетерин Ю.А., Рыжков М.В. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 908] https://doi.org/10.1134/S0036024421060212
- 14. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 6 P. 2929. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2929
- Rosen A., Ellis D.E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3039. https://doi.org/10.1063/1.430892

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- Ellis D.E., Goodman G.L. // Int. J. Quant. Chem. 1984.
 V. 25. P. 185. https://doi.org/10.1002/qua.560250115
- Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. 1976.
 V. 13. P. 4274. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4274
- Teterin Yu.A., Gagarin S.G. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 825.
- Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 541.
- Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R. // J. Physique. 1979.
 V. 40. № C4. P. 184. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1979458
- Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 17. https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90090-8
- Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 23. P. 16167. https://doi.org/10.1039/C8CP01442F

- 23. Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B. // Nuclear Technol. Radiation Protection. 2012. V. 27. P. 103. https://doi.org/10.2298/NTRP1202103Y
- 24. Huang K.N., Aoyagi M., Chen M.N., Crasemann B., Mark H. // At. Data Nucl. Data Tables. 1976. V. 18. P. 243. https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90027-9
- 25. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 1.
- https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.000245 26. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. //* Atom. Data
- Nucl. Data. 2018. V. 119. P. 99. https://doi.org/10.1016/j.adt.2017.04.003
- Sevier K.D. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979. V. 24. P. 323. https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90012-3
- 28. Путков А.Е., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А. и др. // Журн. структ. химии. 2021. V. 62 № 12. Р. 1963. https://doi.org/10.26902/JSC id83848

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ___ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 669.055:669.71

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AITiZrVNb АЛЮМИНОТЕРМИЕЙ

© 2022 г. Е. М. Жилина^{*a*}, А. С. Русских^{*a*}, С. А. Красиков^{*a*}, Т. В. Осинкина^{*a*}, А. А. Ремпель^{*a*}, *

^аИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: rempel.imet@mail.ru Поступила в редакцию 29.10.2021 г. После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Показана возможность применения алюминотермического метода восстановления металлов из оксидов при синтезе высокоэнтропийных сплавов. Экспериментально изучены особенности алюминотермического получения высокоэнтропийного сплава AlTiZrVNb в печи сопротивления, где формирование структуры происходило в процессе взаимодействия оксидов переходных тугоплавких редких металлов с алюминием при высоких температурах. Полученные продукты исследованы методами химического и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что взаимодействие Al со смесью оксидов TiO₂, ZrO₂, V₂O₅ и Nb₂O₅ протекает с очень хорошим разделением оксидной и металлической фаз. По результатам СЭМ, микроструктура сплава представляет собой твердый раствор с примесными включениями Al₂O₃.

Ключевые слова: термодинамические параметры, фазообразование, алюминотермический синтез **DOI:** 10.31857/S0044457X22060253

введение

В течение двух последних десятилетий изучению высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) посвящено множество работ [1-10]. К важным достоинствам таких сплавов можно отнести уникальные физико-механические свойства, которые, как правило, существенно превосходят свойства известных сплавов [4–10]. Высокоэнтропийные сплавы выделены в особую группу, так как процессы их фазообразования, диффузионная подвижность атомов в них, механизм формирования структуры и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. Одна из основных особенностей ВЭС заключается в формировании однофазного термодинамически устойчивого твердого раствора замещения преимущественно с высокосимметричными гранецентрированной или объемно-центрированной кубической решеткой [5, 10-13]. Типичные высокоэнтропийные системы содержат пять и более элементов в своем составе, которые присутствуют в эквиатомных или почти эквиатомных (от 5 до 35 ат. %) соотношениях.

Обычно многокомпонентные системы являются многофазными, в которых неупорядоченные твердорастворные фазы сосуществуют с упорядоченными интерметаллическими фазами. С точки зрения сочетания физико-механических и

коррозионных свойств интересно рассмотрение композиций на основе переходных тугоплавких редких металлов. Например, выбор сплава на основе пяти компонентов системы (Al-Ti-Zr-V-Nb) базируется на сочетании свойств каждого элемента. Легкие металлы Al и Ti выбраны для уменьшения плотности и улучшения пластичности, а тугоплавкие Nb, V и Zr отвечают за прочностные характеристики всего материала [5]. Несмотря на то, что Al имеет кубическую гранецентрированную решетку, он обладает хорошей растворимостью во многих ОЦК-металлах и может стабилизировать неупорядоченную структуру. Для исследования фазообразования в ВЭС используют параметры, которые определяют граничные условия, стабильность и тип фаз. Термодинамическое обоснование образования высокоэнтропийного сплава AlTiZrVNb выполнено в работе [14].

Существует много способов получения высокоэнтропийных сплавов Так, например, известны методы с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [15–17] или механического легирования сплавов [18, 19]. Возможно получение ВЭС путем сочетания методов механического легирования и спекания в искровой плазме [20–23]. Из плавильных процессов можно отметить вакуумно-дуговую [24] и индукционную плавку [25]. Известно также применение процессов распыления [26] и электрохимических методик [27]. Основным недостатком большинства вышеуказанных методов является применение дорогостоящих технологий с использованием чистых металлов. Цель настоящей работы — синтез ВЭС с использованием ранее не применявшейся к данным системам технологии.

В работе апробирована возможность получения сплава AlTiZrVNb с помощью алюминотермического восстановления металлов из их оксидов в варианте с дополнительным подводом джоулева тепла [28-30]. Этот метод находит широкое применение, так как имеет целый ряд преимуществ: высокая восстановительная способность алюминия, простота применения, большой экзотермический эффект реакций, высокая чистота сплавов (по сравнению с карботермией и восстановлением кремнием), а также высокая температура кипения алюминия, позволяющая сократить его потери на испарение. Этот подход заметно дешевле, чем синтез таких сплавов при сплавлении чистых компонентов [31, 32], и является более перспективным, так как позволяет исключить применение в шихтах, необходимых для поддержания теплового режима при внепечных процессах [30-34], дорогостоящих и экологически вредных тепловых добавок. Также это может отразиться на возможности регулирования подвода тепла, увеличении полноты восстановления металла и улучшении разделения металлической и оксидной фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав шихты определяли исходя из стехиометрии следующих реакций:

$$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3,$$
 (1)

$$3ZrO_2 + 4Al = 3Zr + 2Al_2O_3,$$
 (2)

$$3V_2O_5 + 10Al = 6V + 5Al_2O_3,$$
 (3)

$$3Nb_2O_5 + 10Al = 6Nb + 5Al_2O_3.$$
 (4)

В экспериментах использовали шихты, ориентированные на соотношение компонентов в металле 20Al-20Ti-20Zr-20V-20Nb (ат. %) и содержащие оксиды целевых металлов (TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅). Восстановителем служил алюминий, а в качестве флюсующих компонентов использовали CaO и CaF₂. Необходимое для связывания Al_2O_3 и образования при плавке легкоплавкой шлаковой системы [35, 36] количество флюсов определяли по суммарному значению образующегося в реакциях (1)–(4) оксида алюминия. При подготовке к экспериментам компоненты шихты тщательно перемешивали механически.

Эксперименты по алюминотермическому получению сплавов выполняли в печи сопротивления в атмосфере воздуха. Порошкообразные шихты с размером частиц реагентов ~100 мкм и массой 100 г плавили в корундовом тигле при температурах 1500–1650°С и после выдержки в течение 10–15 мин расплав вместе с тиглем извлекали из печи и охлаждали на воздухе. После опытов полученные продукты (сплав и шлак) механически разделяли и подвергали химическому анализу по атомно-эмиссионной методике.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu) в отфильтрованном монохроматическом Си K_{α} -излучении. Рентгенограммы расшифровывали с использованием баз данных [37] международного центра дифракционных данных.

Сканирующую электронную микроскопию проводили на полированных образцах с помощью микроскопа Carl Zeiss EVO 40 и приставки Inca X-Act EMA.

АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВА AlTiZrVNb

Как видно из рис. 1, взаимодействие алюминия со смесью оксидов TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 позволило получить продукты, в которых прослеживается хорошее отделение оксидной фазы (шлака) от металлического слитка. Химический анализ сплава показал содержание в нем (ат. %) 53.2 Al, 14.53 Ti, 6.79 Zr, 16.32 V и 9.14 Nb. Согласно результатам рентгенофазового анализа, основной фазой является твердый раствор Zr-Nb-V, а доля образовавшихся интерметаллидов в виде AlTi составляет <20% от общего количества и не является преобладающей. Следует отметить, что часть алюминия вследствие малого количества может быть растворена в элементарном виде в фазе Zr-Nb-V, а часть может находиться в виде известных устойчивых интерметаллических соединений Al₃Ti, Al₃V, Al₃Nb и Al₃Zr [28–30].

На изображении шлифа исследуемого образца на сканирующем электронном микроскопе (при соотнесении с данными РФА) видно, что микроструктура сплава (рис. 2) представляет собой матрицу с фазами твердого раствора (области 6, 7, 8) и неравномерно расположенными в ней интерметаллическими соединениями (области 3, 4), состав которых представлен в табл. 1.

Области 3 и 4 представлены в виде дендритных колоний, расположенных по всей площади поверхности образца. Морфология частиц имеет игольчатый вид длиной от 5 до 50 нм и шириной до 5 нм. В основной матрице обнаружены также включения темного цвета преимущественно округлой формы. Определено соотношение кислорода и алюминия в их составе, указывающее на



Рис. 1. Вид продуктов алюминотермического опыта: тигель (*1*), сплав (*2*) и шлак (*3*).

присутствие примесного Al_2O_3 . Кроме того, в образце обнаружено интерметаллическое соединение с небольшой примесью кислорода (область 5 на рис. 2). Данное соединение встречается в разных частях образца.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что для получения высокоэнтропийного сплава необходимо провести корректировку состава шихты, оптимизировав содержание в ней алюминия, и путем совершенствования методики плавки добиться более высокой степени восстановления редких элементов. Далее полупродукт следует подвергнуть дополнительному переплаву (или переплавам) с целью улучшения однородности сплава и уменьшения в нем количества неметаллических включений. Необходима также высокотемпературная термообработка сплава, кото-

Таблица 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии для областей *1*—8 на рис. 2 (ат. %)

№ области	Al	Ti	Zr	V	Nb	0
1	35.1	_	_	_	_	64.9
2	35.2	0.3	—	0.5	—	64.0
3	31.0	29.5	—	22.0	17.5	—
4	34.1	37.0	—	13.6	15.3	—
5	55.0	10.5	_	22.6	8.6	3.3
6	58.7	10.9	7.9	12.4	10.1	—
7	59.3	10.5	7.4	13.0	9.8	—
8	59.6	11.0	7.2	12.2	10.0	_



Рис. 2. Результаты исследования на сканирующем электронном микроскопе: 1, 2 – неметаллическое включение Al₂O₃; 3, 4 – интерметаллические дендритные колонии; 5 – интерметаллическое соединение с примесью кислорода; 6, 7, 8 – твердый раствор.

рая улучшит гомогенность и позволит в большей степени добиться формирования материала, соответствующего требованиям, применяемым к высокоэнтропийным сплавам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности получения ВЭС AlTiZrVNb методом алюминотермического восстановления из оксилов металлов. Наиболее важной особенностью является подбор шихты. Полученное в работе содержание компонентов в пересчете на атомные проценты варьируется в лиапазоне от 5 до 35 ат. %, за исключением алюминия, содержание которого равно 53.2 ат. %. Это говорит о том, что при подготовке шихты необходимо скорректировать состав в сторону уменьшения количества алюминия или увеличения количества оксидов других элементов. Второй важной особенностью является достижение четкого разделения металлической и оксидной фаз за счет сил поверхностного натяжения и процессов коалесценции и седиментации в металлическом расплаве. В результате имеется хорошее разделение металлической и оксидной фаз при их механическом отделении, а также отсутствие "корольков" металла в оставшейся оксидной фазе. Показано, что метод алюминотермического восстановления оксидов пригоден для получения высокоэнтропийного сплава с составами, близкими к эквиатомным, и однофазной структурой. Однако для достижения необходимой чистоты и однородности сплава необходимо применять дополнительную обработку, включающую вторичный переплав металла и/или термическую обработку. Полученные результаты могут пригодиться для синтеза новых функциональных многокомпонентных материалов [38-40].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН 122020100287-1 с использованием оборудования ЦКП "Урал-М".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375. P. 213.
- King D.J.M., Cheung S.T.Y., Humphry-Baker S.A. et al. // Acta Mater. 2019. V. 166. P. 435.
- 3. Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Ильиных Н.И. и др. // Физ. мезомеханика. 2021. V. 24. № 4. Р. 83.
- Montero J., Ek G., Sahlberg M. et al. // Scripta Mater. 2021. V. 194. P. 113699.
- Yia J., Yangb L., Xua M. et al. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2021. V. 62. № 2. P. 197.
- Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. // Procedia Engineering. 2012. V. 36. P. 292.
- Zhang Y., Ekb G., Sahlberg M. et al. // Adv. Eng. Mater. 2008. V. 10. № 6. P. 534. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113699
- Wong K.-K., Hsu H.-C., Wu S.-C. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 159137. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159137
- Wang J., Bai S., Tang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 159190. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159190
- 10. *Klimenko D.N., Yurchenko N.Y., Stepanov N.D. et al.* // Mater. Today: Proceedings. 2021. V. 38. № 4. P. 1535. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.145
- Guo S., Neg C., Lu J. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 10. P. 103505.
- Liao M., LiuY, Cui P. et al. // Comput. Mater. Sci. 2020. V. 172. P. 109899. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109289
- Yang X., Zhang Y. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. P. 233.
- 14. *Mityushova Y.A., Gibadullina A.F., Zhilina E.M. et al.* // Russ. Metall. (Metally). 2021. № 2. P. 187.
- 15. *Colombini E., Rosa R., Trombi L. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 210. P. 78.
- 16. Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2020. № 3. С. 59.
- 17. *Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А. и др. //* Физ. мезомеханика. 2021. Т. 24. № 4. С. 73.
- Ge W., Wu B., Wang S. et al. // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. № 10. P. 2556.

- Daryoush S., Mirzadeh H., Ataie A. // Mater. Lett. 2021.
 V. 307. P. 131098. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131098
- Zhou J., Liao H., Chen H. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 859. P. 157851. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157851
- Peng S., Lu Z., Yu L. // J. Alloys Compd. 2021. V. 861. P. 157940. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157940
- Moazzen P., Toroghinejad M.R., Zargar T. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 892. P. 161924. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161924
- Yadav S., Zhang Q., Behera A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 877. P. 160265. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160265
- Nie X.W., Cai M.D., Cai S. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 98. P. 105568. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105568
- Karlsson D., Marshal A., Johansson F. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 195. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.267
- Khan N.A., Akhavan B., Zhou C. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 836. P. 155348. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155348
- 27. *Yao C.-Z., Zhang P., Liu M. et al.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. № 28. P. 8359. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.036
- 28. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A. et al. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2021. V. 62. № 2. P. 190.
- 29. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M. et al. // Russ. Metall. (Metally). 2018. V. 8. P. 733.
- 30. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M. et al. // Russ. Metall. (Metally). 2019. № 2. P. 85.
- Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V. et al. // Mater. Sci. Eng., A. 2017. V. 704. P. 82.
- 32. *Chen W., Tang Q.H., Wang H. et al.* // Mater. Sci. Technol. (United Kingdom). 2018. V. 34. № 11. P. 1309.
- 33. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E. et al. // Adv. Mater. Technol. 2017. № 3. P. 24.
- Kashaev N., Ventzke V., Stepanov N. et al. // Intermetallics. 2018. V. 96. P. 63.
- 35. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A. et al. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2020. V. 61. № 4. P. 436.
- Allibert M. Slag Atlas. VerlagStahleisen GmbH, 1995. P. 616.
- 37. *Gates-Rector S., Blanton T.* // Powder Diffr. 2019. V. 34. Nº 4. P. 352.
- Obolkina T.O., Goldberg M.A., Antonova O.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1223. https://doi.org/10.1134/S0036023621080192
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 662. https://doi.org/10.1134/S0036023621050193
- Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuriev A.A., Rempel A.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. 91. P. RCR5023 https://doi.org/10.1070/RCR5023

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.824+546.26+544.6.076.324.1+541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. И. А. Стенина^{а,} *, А. Н. Соболев^а, Т. Л. Кулова^b, А. В. Десятов^с, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский пр-т, 31, корп.4, Москва, 119991 Россия

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

Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: irina_stenina@mail.ru Поступила в редакцию 07.09.2021 г. После доработки 18.10.2021 г. Принята к публикации 22.10.2021 г.

Композиты на основе титаната лития $Li_4Ti_5O_{12}$ с разным содержанием (5–10 мас. %) углеродных нанотрубок (наночешуек), в том числе гетерозамещенных, получены с помощью механохимической активации в планетарной мельнице. При введении углеродного наноматериала электропроводность композитов возрастает на несколько порядков, достигая 0.36 См/см для образца $Li_4Ti_5O_{12}$ с 10 мас. % углеродных нанотрубок, допированных азотом. Кроме того, полученные материалы характеризуются более высокими значениями обратимой разрядной емкости, в том числе при высоких скоростях заряда/разряда аккумулятора. Композит с гетерозамещенными углеродными нанотрубками и сажей Timcal демонстрирует наибольшие значения электрохимической емкости, равные 154, 132, 115 и 97 мА ч/г при плотности тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г соответственно (аналогичные величины для исходного $Li_4Ti_5O_{12}$ составляют 144, 107, 92 и 65 мА ч/г). Данный эффект обусловлен не только уменьшением размера частиц титаната лития в результате механической обработки, но и формированием высокопроводящих контактов между частицами электродного материала.

Ключевые слова: титанат лития, углеродные нанотрубки, механическая обработка, анодные материалы, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X2206023X

введение

Глобальное потепление и истошение ресурсов обусловливает стремление современного общества к энергосбережению и более экологичным системам производства, хранения и потребления энергии [1-5]. Этот переход включает в себя не только использование возобновляемых источников энергии, но и применение новых экологически чистых технологий для ее накопления. Лидирующие позиции в этой области благодаря высокой плотности энергии и длительному сроку службы занимают литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) [6, 7]. При этом трендом последних лет является использование ЛИА при решении задач, в которых необходима повышенная пиковая мощность тока [8-11]. Это обусловливает проведение научных исследований как в области разработки новых, так и модификации уже имеющихся материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Одним из материалов, способных заменить графит, который в настоящее время наиболее широко используется в качестве анода в ЛИА, является титанат лития Li₄Ti₅O₁₂. Это обусловлено в первую очередь его относительно высокой теоретической электрохимической емкостью (175 мА ч/г), малой объемной деформацией при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития (0.2-0.3%) и высокой безопасностью [12]. Кроме того, его рабочий потенциал составляет ~1.5 В и остается постоянным при циклировании [13, 14]. Вследствие этого побочное взаимодействие Li₄Ti₅O₁₂ с электролитом практически отсутствует, и не образуется пассивной электролитной пленки (SEI) на поверхности электрода [15]. Несмотря на перечисленные преимущества, применение Li₄Ti₅O₁₂ в системах с повышенной плотностью тока остается ограниченным ввиду низких величин его электронной проводимости (<10⁻¹³ См/см) и коэффициента диффузии ионов лития (~10⁻¹² см²/с) [16, 17].

Создание высокопроводящих покрытий и/или введение такого рода добавок представляется эффективным современным методом модификации не только в целях защиты, но и улучшения электрохимических характеристик электродных материалов. Одним из наиболее часто используемых для этих целей материалов является углерод и различные его аллотропные формы [18–21]. Углеродное покрытие обладает высокой стабильностью и не вступает в реакции с электролитом даже при циклировании с высокой плотностью тока [22].

В последние годы широко востребованными для формирования композиционных электродных материалов становятся наноразмерные формы углерода [19]. Стоит отметить работы по исследованию электродных материалов на основе композитов с мезопористыми формами углерода [23-26]. Графен позволяет значительно улучшить электронную проводимость, стабильность и механические свойства электродов, повысить площадь контакта между электродом и жидким электролитом и предотвратить агрегацию частиц активного материала [27-31].Благодаря своим уникальным структурным и физическим свойствам как однослойные, так и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в электронике и оптоэлектронике. УНТ обладают высокой механической прочностью, электронной проводимостью, химической стабильностью и большой площадью поверхности, а также могут обеспечивать быстрый перенос электронов и ионов лития к материалу электрода [32-36].

Несмотря на широкое использование этих соединений в различных приложениях, исследования их влияния на электрохимические свойства титаната лития ограничены и посвящены в основном композиционным материалам, в которых углеродный наноматериал вводился на стадии синтеза. Ранее на примере фосфата лития-железа со структурой оливина нами был апробирован простой и технологичный подход к получению такого рода композитов – механохимическая активация [37]. Данный подход используется и для других электродных материалов [38, 39]. Механохимическая активация может привести не только к некоторому уменьшению размера частиц титаната лития, но и к обеспечению равномерного распределения углеродных наноматериалов по его поверхности.

В связи с вышесказанным целью данной работы было получение композиционных материалов на основе титаната лития и углеродных нанотрубок или наночешуек путем механохимической активации и исследование их электрохимических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат лития (LTO) синтезировали по ранее разработанной методике [40], согласно которой бутоксид титана (99%, AlfaAesar) и карбонат лития (≥99.0%, Fluka), взятые в стехиометрических количествах, сначала растворяли в смеси этанола и азотной кислоты, затем добавляли раствор лимонной кислоты (99%, Sigma-Aldrich) в минимальном количестве воды. После сушки при 95°С реакционную смесь отжигали на воздухе последовательно при 400 и 800°С в течение 5 ч.

Углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные наночешуйки (УНЧ), в том числе допированные азотом (N-УНТ и N-УНЧ соответственно), получали по методике, описанной в [37], методом химического осаждения из паровой фазы в проточном реакторе на фиксированном слое катализатора. Углеродные наночешуйки представляют собой агломерированные неупорядоченно упакованные частицы графена, которые в англоязычной литературе часто называют "твердым углеродом".

Композиты $Li_4Ti_5O_{12}/C$ получали смешением порошков титаната лития и 5 или 10 мас. % углеродного наноматериала с последующей механической обработкой в планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line. Помол проводили в этаноле с использованием размольных стаканов и шаров из агата при скорости 200 об/мин в течение 8 ч в режиме: 5 мин — вращение, 5 мин — пауза. В ряде случаев в качестве углеродной добавки использовали УНТ (УНЧ) вместе с 5 мас. % сажи Timcal.

Для определения предпочтительной формы введения углеродного наноматериала (сухой порошок/водно-спиртовая дисперсия) были приготовлены композиты титаната лития с УНТ (УНЧ), водно-спиртовые дисперсии которых перед помолом были обработаны ультразвуком для уменьшения размера агломератов углеродного наноматериала. Несмотря на то что при малых плотностях тока заряда/разряда (20 мА/г) разрядные емкости полученных композитов приближались к теоретической величине для титаната лития (175 мА ч/г), при дальнейшем увеличении плотности тока их величины резко уменьшались. На основании полученных результатов в дальнейшем композиты на основе Li₄Ti₅O₁₂ и различных углеродных наноматериалов получали только путем их непосредственного механического смешения в планетарной мельнице без предварительной обработки ультразвуком. В обозначении образца указаны углеродный материал и его количество (в мас. %), например, LTO/10УНТ.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 на излучении Cu K_{α} . При обработке рентгенограмм использовали комплект программ Rigaku Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния) оценивали на основании уширения линий рентгенограмм по формуле Шеррера.

Для анализа морфологии образцов использовали сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40.

Измерения электронной проводимости исследуемых материалов проводили на постоянном токе с использованием импедансметра Z500 PRO на таблетках с серебряными электродами при 25°С.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при –196°С на анализаторе Сорбтометр-М. Перед измерением исследуемые материалы дегазировали при 200°С в течение 1 ч.

Для исследования электрохимических характеристик электродную пасту готовили, смешивая полученные материалы (активный компонент), сажу (Timcal) и поливинилиденфторид (Aldrich), предварительно растворенный в N-метилпирролидиноне (Aldrich), в соотношении 88/10/2. Полученную смесь наносили на сетку из нержавеющей стали (толщина слоя 10–15 мг/см²), которая играла роль токоотвода, и прессовали под давлением 0.1 ГПа с последующей сушкой в вакууме при 120°С в течение 8 ч.

Электрохимические характеристики полученных материалов изучали в трехэлектродных герметичных электрохимических ячейках с литиевым электродом сравнения, которые собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен (НПО "Уфим"), электролитом служил 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1:1:1) (Aldrich). Электрохимическое циклирование проводили в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов от 1 до 3 В при плотности тока 20-3200 мА/г с использованием зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50 мА-10 В (ООО "НТЦ Бустер"). Поскольку помол титаната лития в планетарной мельнице приводил к значительной деградации материала, в качестве образца сравнения использовали Li₄Ti₅O₁₂ без механической обработки. Величины электрохимической емкости приведены в пересчете на титанат лития.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы некоторых исследуемых композитов на основе LTO и углеродных наноматериалов. Все наблюдаемые рефлексы соответствуют Li₄Ti₅O₁₂ со структурой шпинели (база ICCD, карточка № 72-0426). Даже после механической обработки в планетарной мельнице все линии являются достаточно узкими и интенсивными, что свидетельствует о сохранении высокой кристалличности титаната лития. При этом на дифрактограммах композиционных



Рис. 1. Дифрактограммы LTO (1) и его композитов с углеродными наноматериалами LTO/10УНТ (2), LTO/10N-УНТ (3), LTO/10УНЧ (4) и LTO/10N-УНЧ (5).

материалов в области 20 ~ 24°-26° отсутствуют рефлексы, характерные для графена и углеродных нанотрубок. По всей видимости, это обусловлено небольшим содержанием углеродных материалов в композитах и низкой интенсивностью линий этих наноматериалов на фоне рефлекса (111) Li₄Ti₅O₁₂. Некоторое уширение линий рентгенограмм композитов по сравнению с исходным титанатом лития обусловлено уменьшением размера частиц в результате механической обработки. Так, рассчитанные на основании этих данных значения области когерентного рассеяния Li₄Ti₅O₁₂ уменьшаются с 73 для исходного образца до 66-69 нм для композитов на его основе. Ни тип углеродных наноматериалов, ни их содержание не оказывают значимого влияния на размер частиц титаната лития в композиционных материалах.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность используемых УНТ и N-УНТ составляет 598 и 287 м²/г соответственно. Для УНЧ и N-УНЧ соответствующие значения значительно больше (1198 и 1028 м²/г), что обусловлено высокой внутренней пористостью этих углеродных наноматериалов. Изменяется и удельная поверхность композитов на их основе по сравнению с таковой для исходного титаната лития $(2-5 \text{ м}^2/\Gamma)$. Так, для материалов, содержащих 5/10% УНТ (N-УНТ), она составляет 32/60 (21/34) м²/г. Для образцов, содержащих сажу Timcal и углеродные нанотрубки, удельная поверхность еще выше, например, для LTO/5Timcal/5N-УНТ ее величина составляет 102 м²/г, что сопоставимо с таковой для композитов, содержа-



Рис. 2. СЭМ-изображения LTO (а) и его композитов с углеродными наноматериалами LTO/10УНТ (б), LTO/5Timcal/5N-УНТ (в, г), LTO/10УНЧ (д, е) и LTO/10N-УНЧ (ж, з) во вторичных (а–д, ж) и отраженных электронах (е, з).

щих 10% УНЧ (N-УНЧ), – 100 (95) м²/г соответственно.

Вывод об уменьшении среднего размера частиц $Li_4Ti_5O_{12}$ после механической обработки подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) (рис. 2). Так, исходный образец титаната лития представляет собой хорошо спеченные частицы размером 100—500 нм с отчетливо выраженными ступенями роста (рис. 2а). После помола в планетарной мельнице совместно с углеродными наноматериалами размер частиц Li₄Ti₅O₁₂ не превышает 300 нм (рис. 2в–2з). При этом в композитах титаната лития с УНЧ и N-УНЧ на фоне измельченных частиц Li₄Ti₅O₁₂ наблюдаются крупные (до 2–3 мкм) агломераты углеродных наночешуек (более темные области на СЭМизображениях, полученных в режиме отраженных электронов (рис. 2д–2з)). В отличие от композиционных материалов на основе титаната лития, полученного гидротермальным методом [37], УНТ и N-УНТ распределяются по поверхности Li₄Ti₅O₁₂ неравномерно, формируя агломераты с



Рис. 3. Изменение разрядной емкости при циклировании LTO (*1*) и композитов LTO/5VHT (*2*), LTO/5N-УНТ (*3*), LTO/10УНТ (*4*), LTO/10N-УНТ (*5*), LTO/10УНЧ (*6*), LTO/10N-УНЧ (*7*), LTO/5Timcal/5N-УНТ (*8*), LTO/5Timcal/10УНЧ (*7*), LTO/5Timcal/10N-УНТ (*10*) и LTO/5Timcal/10УНЧ (*11*). Плотность тока [мА/г] указана на рисунке.

размером в несколько микрон (рис. 26). В то же время для композитов, содержащих как углеродные нанотрубки, так и сажу Timcal, характерно

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

равномерное их распределение по поверхности титаната лития. На основании данных СЭМ уже можно предположить, что введение углеродных материалов, скорее всего, не будет оказывать значимого влияния на электрохимические характеристики анодных материалов на основе исследуемых композитов, за исключением материалов, содержащих УНТ вместе с сажей Timcal.

Известно, что процессы интекаляции/деинтеркаляции лития в электродном материале происходят путем одновременного переноса ионов лития и электронов в его частицах [7]. При этом, чем выше скорость переноса, тем большее значение электрохимической емкости при высоких скоростях разряда/заряда демонстрирует электродный материал. Предполагалось, что основной эффект от введения углеродных наноматериалов будет заключаться в обеспечении высокой электронной проводимости и, как следствие, высокой скорости диффузии лития к межзеренным границам. Кроме того, введение электроотрицательных атомов в углеродное покрытие может обеспечить его более прочное связывание с LTO. С другой стороны, за счет сорбции лития на атомах азота будет повышаться концентрация литиевых вакансий в LTO и, напротив, понижаться концентрация ионов лития в междоузлиях, которые обычно более подвижны в литиевых электролитах. Это может негативно отражаться на электрохимической емкости композитов при повышенной плотности тока [19].

Полученные на переменном и постоянном токе величины проводимости композитов титаната лития, синтезированного золь-гель методом, и УНТ (УНЧ) совпадают, что свидетельствует о доминирующем вкладе электронной составляющей проводимости. Механическая обработка титаната лития с углеродными нанотрубками или наночешуйками приводит к отчетливо выраженному повышению электронной проводимости полученных композитов. Так, проводимость исследуемых материалов увеличивается от 0.01 до 0.36 См/см в ряду LTO/10N-УНЧ < LTO/10УНЧ < < LTO/10YHT \approx LTO/5Timcal/5N-YHT < < LTO/10N-УНТ. Проводимость образцов. содержащих УНЧ, значительно меньше, что, видимо, обусловлено низкой перколяцией и неравномерным распределением углерода в композите. Несколько неожиданным является тот факт, что допирование азотом УНЧ приводит даже к меньшим величинам проводимости композитов на их основе по сравнению с недопированными УНЧ. Наиболее вероятно, это обусловлено большим размером агломератов N-УНЧ.

При электрохимическом тестировании со скоростью заряда/разряда 20 мА/г значения разрядных емкостей всех материалов варьируются от 140 до 175 мА ч/г (рис. 3). Причем с учетом содержания углеродных материалов в образцах электрохимические емкости композитов LTO/10УНЧ и LTO/5Timcal/5N-УНТ приближаются к теоретической величине для титаната лития (175 мА ч/г). В целом композиты с 10 мас. % УНТ и N-УНТ характеризуются более высокими значениями емкости по сравнению с композитами, содержащими 5% углеродных наноматериалов. При высокой плотности тока наилучшие характеристики лемонстрируют образцы LTO/10УНТ. LTO/10N-УНТ. а также композит LTO/5Timcal/5N-УНТ. Так, при скорости заряда/разряда 3200 мА/г (~18С) разрядные емкости композитов LTO/10УНТ и LTO/10N-УНТ составляют 94 и 87 мА ч/г соответственно, а образца, содержащего по 5 мас. % сажи Timcal и N-УНТ, - 98 мА ч/г. Введение сажи Timcal в композиты, уже содержащие 10 мас. % углеродных нанотрубок или наночешуек, приводит к падению электрохимической емкости, что может быть связано с меньшим содержанием в них активного материала. Следует также отметить, что композиты с УНЧ характеризуются большими величинами необратимой емкости на первых циклах, что, видимо, связано с внедрением лития в сами углеродные материалы. При этом, несмотря на имеющиеся сведения о высокой проводимости углеродных структур, содержащих азот, электрохимическая емкость композитов LTO/10N-УНЧ заметно уступает таковой для LTO/10УНЧ. При возвращении на малые токи после циклирования при высоких скоростях заэлектрохимическая ряда/разряда емкость LTO/10УНЧ оказывается даже выше исходных значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью механической обработки в планетарной мельнице получены композиты на основе титаната лития и УНТ или УНЧ. Введение углеродных наноматериалов приводит к увеличению электропроводности композитов и обратимой разрядной емкости, в том числе при высоких скоростях заряда/разряда аккумулятора. Наибольшие величины электрохимической емкости наблюдаются для композитов с УНТ и сажей Timcal и обусловлены формированием сетки высокопроводящих контактов между частицами титаната лития.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00769) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Widén J., Carpman N., Castellucci V. et al. // Renew. Sust. Energy Rev. 2015. V. 44. P. 356. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.019
- Pearre N., Adye K., Swan L. // Appl. Energy. 2019. V. 242. P. 69. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.073
- 3. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627. [Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. Р. 627.] https://doi.org/10.1070/RCR5014
- 4. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 644. [Istomin S.Y., Lyskov N.V., Mazo G.N., Antipov E.V. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. Р. 644.] https://doi.org/10.1070/RCR4979
- Kasyanova A.V., Rudenko A.O., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A. // Membr. Membr. Technol. 2021. № 3. P. 73. https://doi.org/10.1134/S2517751621020050
- 6. *Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G.* // Mater. Today. 2015. V. 18. № 5. P. 252. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040
- Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1185. https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204
- Goriparti S., Miele E., Angelis F. et al. // J. Power Sources. es. 2014. V. 257. P. 421. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103
- Shetti N.P., Dias S., Reddy K.R. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2019. V. 104. P. 104684. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104684
- Cheng H., J. Shapter G., Li Y., Gao G. // J. Energy Chem. 2021. V. 57. P. 451. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056
- 11. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. et al. // Nanomater. 2021. V. 11. № 7. P. 1703. https://doi.org/10.3390/nano11071703
- Xu G., Han P., Dong S. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 343. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.05.006
- Yi T.-F., Xie Y., Zhu Y.-R. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 222. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.020
- 14. Stenina I.A., Sobolev A.N., Yaroslavtsev S.A. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 219. P. 524. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.034
- Song M.-S., Kim R.-H., Baek S.-W. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 631. https://doi.org/10.1039/C3TA12728A
- Schmidt W., Wilkening M. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 1137. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02828
- Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 98. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001

- Gaberscek M., Dominko R., Jannik J. // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. № 12. P. 2778. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.09.020
- Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. // Surf. Innov. 2021.
 V. 9. № 2–3. P. 92. https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044
- 20. Yao N.Y., Liu H.K., Liang X. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 771. P. 755. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.001
- Liu T., Ni H., Song W.-L., Fan L.-Z. // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.136
- 22. *Li H., Zhou H.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 1201. https://doi.org/10.1039/C1CC14764A
- Ni D., Sun W., Xie L. et al. // J. Power Sources. 2018.
 V. 374. P. 166. https://doi.org/10.1016/i.jpowsour.2017.11.017
- Castro-Muñiz A., Lorenzo-Fierro S., Martínez-Alonso A. et al. // Fuel Process. Technol. 2019. V. 196. P. 106152. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106152
- Yao N.Y., Liu H.K., Liang X. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 771. P. 755. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.001
- 26. Stenina I., Shaydullin R., Kulova T. et al. // Energies. 2020. V. 13. № 15. P. 3941. https://doi.org/10.3390/en13153941
- Brownson D.A.C., Kampouris D.K., Banks C.E. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 11. P. 4873. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022
- Wei A., Li W., Bai X. et al. // Solid State Ionics. 2019.
 V. 329. P. 110.
 - https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.023
- Liu H.-P., Wen G.-W., Bi S.-F. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 192. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.180

- Wang B., Jin F., Xie Y. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. P. 433. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.016
- Adepoju A.A., Doumbia M., Williams Q.L. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2020. V. 72. P. 3170. https://doi.org/10.1007/s11837-020-04224-2
- 32. Centi G., Perathoner S. // Chem. Sus. Chem. 2011. V. 4. P. 913. https://doi.org/10.1002/cssc.201100084
- Li W., Garg A., Le M.L.P. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 330. P. 135314. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135314
- 34. *Hu Y., Lin F., Liu Z.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 8. P. 10976. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.180
- 35. *Duan W., Zhao M., Mizuta Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 1953. https://doi.org/10.1039/C9CP06042A
- 36. Adepoju A.A., Williams Q.L. // Curr. Appl. Phys. 2020. V. 20. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.09.014
- Стенина И.А., Минакова П.В., Кулова Т.Л. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 649. [Stenina I.A., Minakova P.V., Kulova T.L. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 6. Р. 620.] https://doi.org/10.1134/S0020168521060108
- Michalska M., Krajewski M., Ziolkowska D. et al. // Powder Technol. 2014. V. 266. C. 372. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.06.056
- 39. Bograchev D.A., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. et al. // Energies. 2020. V. 13. № 3. P. 542. https://doi.org/10.3390/en13030542
- 40. Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 75. P. 178. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050

___ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.562

ПОЛУЧЕНИЕ МАССИВОВ 1D-НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА МЕДИ(II) НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРИ ЕГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЗАМЕЩЕНИИ В РАСТВОРЕ CuCl₂ И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ В ЩЕЛОЧНОЙ ОБЛАСТИ

© 2022 г. Е. В. Батищева^{*a*}, В. П. Толстой^{*a*, *}

^аИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия *e-mail: v.tolstoy@spbu.ru Поступила в редакцию 08.11.2021 г. После доработки 18.11.2021 г. Принята к публикации 25.11.2021 г.

Впервые показано, что при гидролизе и последующей термической обработке соединений, образующихся на поверхности никеля при его гальваническом замещении в 1 М растворе $CuCl_2$, формируются массивы наноразмерных частиц оксида меди(II) с морфологией наностержней диаметром 10–15 нм и длиной до 500 нм. Отмечено, что часть таких наночастиц находится в составе микростенок, которые образуют на поверхности никеля открытые микрокапсулы размером 10–30 мкм. Полученные образцы проявляют активные электрокаталитические свойства в реакции разложения воды при электролизе в щелочной области и характеризуются величиной перенапряжения в реакции выделения водорода, равной 185 мВ.

Ключевые слова: наностержни, никель, раствор хлорида меди, электрокатализаторы **DOI:** 10.31857/S0044457X22060058

введение

Оксиды меди с 1D-морфологией нанопроволок, наностержней и нанолент являются объектами пристального изучения в химии и физике наноразмерных материалов, так как характеризуются уникальным набором электрофизических, оптических и каталитических свойств [1-4]. Так, было показано, что иерархические структуры 1Dнаноразмерных оксидов меди являются активными катализаторами разложения озона [5], основой проводящих и прозрачных покрытий [6], электродов суперконденсаторов [7], сенсоров [8], литий-ионных аккумуляторов [9] и электрокатализаторов [10], используются в качестве фотокатализаторов [11] и т.д. При создании высокоэффективных электродных материалов особое значение имеют такие методы синтеза 1D-наноразмерных оксидов меди, которые дают возможность получить на проводящей подложке их ориентированные массивы, находящиеся с ней в электрическом контакте. Подобные массивы на поверхности меди были получены, например, в работах [4, 9]. Данные материалы характеризуются, с одной стороны, минимальным электрическим сопротивлением, поскольку наблюдается омический контакт нанокристаллов с поверхностью подложки-металла, а с другой — высокой удельной поверхностью, обусловленной их уникальными геометрическими размерами. Эти особенности задают ряд их практически важных свойств, в частности, можно ожидать, что они будут являться активными электрокатализаторами в реакции разложения воды путем электролиза вследствие сравнительно легкого удаления пузырьков газа с вершин таких нанокристаллов.

Ранее оксиды меди с подобной морфологией получали по методике гидротермального синтеза [12], окисления меди в щелочном растворе (NH₄)₂S₂O₈ [13], анодного окисления меди [14–17], восстановления соли меди(II) в щелочном растворе гидразина [18] и окисления меди кислородом воздуха при температуре 700°С [19]. Показано [20], что при осаждении катионов меди(II) в растворе NaOH образуется осадок Cu(OH)₂ с морфологией нанопроволоки. Известны также работы по изучению реакции гальванического замещения никеля в растворах солей меди [21, 22], однако исследования первых стадий таких реакций и продуктов гидролиза и термической обработки полученных соединений не проводились. Цель работы — изучение продуктов реакции гальванического замещения атомов никеля в растворе CuCl₂, особенностей их гидролиза и термического превращения, а также их электрокаталитических свойств в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанокристаллов оксида меди использовали образцы никелевой фольги НП-1 (99.9%) и водные растворы CuCl₂ (ч. д. а.) с концентрацией 0.1-1 моль/л. Перед проведением синтеза образцы никеля дважды очищали в ацетоне при одновременной обработке ультразвуком и затем травили в 3 М HCl при температуре 60°С в течение 30 мин. Гилролиз пролуктов гальванического замещения никеля проводили в 1 М растворе КОН, находящемся во фторопластовой емкости. Термическую обработку осуществляли при температуре 250°С в аргоне с 10%-ным содержанием кислорода. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве растворителя использовали деионизованную воду.

Электронные микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO40EP и просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200. Состав синтезированных соединений определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) с помощью микрозонда Oxford INCA-350, входящего в комплект сканирующего электронного микроскопа. ИК-фурье-спектры соединений, нанесенных на поверхность никелевой фольги, регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201, снабженном приставкой диффузного отражения (ДО).

Электрокаталитические свойства полученных электродов, состоящих из подложек – пластин никеля с нанесенным на них слоем нанокристаллов, были изучены на примере реакции выделения водорода при электролизе воды с помощью метода циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, а также анализа Тафеля. Характеристики таких электродов были измерены с использованием потенциостата Elins P-20X8 и трехэлектродной ячейки, где в качестве рабочего использовали электрод на основе фольги из никеля со слоем оксида меди, а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения — углеродный стержень и хлорсеребряный электрод соответственно. Измерения проводили в 1 М водном растворе КОН при комнатной температуре и атмосферном давлении со скоростью сканирования 5 мВ/с. Электрохимические измерения выполняли с IR-компенсацией. Для расчета перенапряжения использовали уравнение Нернста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии работы был выполнен широкий круг экспериментов по отработке методики синтеза соединений на границе раздела никель-раствор CuCl₂. Для синтеза использовали растворы с концентрацией 0.1, 0.5 и 1 моль/л при времени обработки ими 1, 5, 15 и 30 мин. Для каждого из образцов был получен большой массив экспериментальных данных по их исследованию методами СЭМ, РСМА и ИК-фурье-спектроскопии ДО, а также изучены электрокаталитические свойства в реакции выделения водорода при электролизе волы в шелочной области. В частности, было показано, что для растворов с концентрацией ≤0.5 моль/л на поверхности за отмеченное время взаимодействия не образуются сплошные слои продуктов реакции гальванического замещения, поэтому подобные образцы не испытывали в качестве электрокатализаторов. Было также установлено, что для образца, полученного при обработке никеля в 1 М растворе CuCl₂ в течение 1 мин, на поверхности образуется слой электрокатализатора, который в РВВ характеризуется значением перенапряжения 206 мВ. Увеличение времени обработки до 5 мин приводит к снижению значения перенапряжения, а дальнейшее увеличение времени до 30 мин, наоборот, к возрастанию этих значений до ≥200 мВ. По-видимому, подобный эффект возрастания значений перенапряжения связан с увеличением сопротивления в слое электрокатализатора. С учетом этого в качестве объектов исследования были выбраны образцы, полученные при обработке никеля в течение 5 мин в 1 М растворе соли меди, и именно для них были выполнены более подробные структурно-химические исследования, изложенные в настоящей статье.

Как следует из результатов исследования методом СЭМ, после обработки никеля в растворе CuCl₂ на его поверхности формируются кристаллы размером в несколько микрон с планарной геометрией (рис. 1а). После взаимодействия таких кристаллов с раствором КОН их форма и размеры существенно изменяются и образуются новые нанокристаллы, часть из которых объединяется в дугообразные массивы, и некоторые из них формируют на поверхности открытые микрокапсулы диаметром 10-30 мкм со стенками толщиной 1–2 мкм (рис. 1б). Как следует из детального исследования этих нанокристаллов методом СЭМ, их размер составляет 50–500 нм (на рисунке не показано). После прогрева при 250°С указанные нанокристаллы переходят в совокупность 1D-нанокристаллов с морфологией наностержней (рис. 1в, 1г), при этом отмеченные размеры микрокапсул не изменяются. Исследование последних нанокристаллов методами ПЭМ светлого поля и высокого разрешения (рис. 2a, 2б), а



Рис. 1. Электронные микрофотографии соединений, образующихся на поверхности никеля на различных стадиях его обработки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а – после взаимодействия с 1 М раствором CuCl₂, б – после обработки образца в 1 М растворе KOH, в и г – после прогрева образца б при температуре 250°C.



Рис. 2. Электронные микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля (а) и высокого разрешения (б), нанопроволок оксида меди, синтезированных путем последовательных обработок никеля в растворах CuCl₂, KOH и при 250°C; в – изображение дифракционной картины электронов, полученное методом электронографии для образца, прогретого при 250°C.

также дифракции электронов (рис. 2в) показало, что они имеют диаметр около 10–15 нм и каждый из них является поликристаллом с размером каждого из кристаллитов 5–10 нм. Интерпретация картины дифракции электронов позволяет отнести (в соответствии с [23]) наблюдаемые межплоскостные расстояния (0.280, 0.253, 0.232, 0.185, 0.158, 0.149, 0.139, 0.127 и 0.116 нм) к оксиду меди СuO с моноклинной кристаллической структурой и пр. гр. C2/c. Состав соединений на каждой стадии обработки был определен методом PCMA (рис. 3а, 3б) и установлено, что в полученном после обработки раствором соли слое присутствуют атомы меди, хлора и кислорода. Для первых двух элементов было определено соотношение их концентраций, равное 1 : 1. Содержание в слое атомов кислорода количественно не определяли, поскольку очевидно, что кислород присутствует на поверхности образца как в составе оксида меди, так и в составе слоя оксида никеля на поверхности никеля, кото-



Рис. 3. Энергодисперсионные рентгеновские спектры соединений, образующихся на поверхности никеля после обработки раствором CuCl₂ (а) и последующей обработки раствором KOH (б), и ИК-фурье-спектры диффузного отражения (в) образцов на стадиях обработки раствором CuCl₂ (I) и последующей обработки раствором KOH (2) и при температуре 250°C (3).

рый возникает при контакте образца с атмосферой, а также в составе молекул адсорбированной воды. После гидролиза в растворе КОН содержание хлора в слое резко понижается и составляет не более 3%. Это содержание практически сохраняется после прогрева образца при температуре 250°C.

При таких обработках существенные изменения наблюдаются и в ИК-фурье-спектрах ДО образцов (рис. 3в). Так, в спектре образца, полученного после обработки никеля в растворе CuCl₂ (рис. 3в, кривая 1), наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями О-Н в молекулах воды и в составе групп Си-ОН с максимумами при 3574, 3469 и 3418 см⁻¹, полоса поглощения деформационных колебаний О-Н-групп при 1621 см⁻¹ и полосы поглощения с максимумами при 919, 751, 679, 538 и 421 см⁻¹ в области валентных колебаний связей Си-О. Согласно [24], этот спектр указывает на образование на поверхности основного хлорида меди(II). После обработки образца в растворе КОН спектр существенно изменяется (рис. 3в, кривая 2). В нем присутствуют полосы поглощения с максимумами при 3454 и 3319 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям О-Н-групп, полосы при 1629 см⁻¹, отвечающие деформационным колебаниям О-

Н-групп, и полосы с максимумами при 1123 и 628 см⁻¹, которые, согласно [25], можно отнести к поперечным фононам Си-О в составе Си₂О. *n*H₂O. Об образовании данного оксида можно сулить также по изменению окраски образца, которая после его обработки в растворе щелочи изменяется от серо-зеленоватой до оранжевой. После прогрева образца при 250°С его цвет становится черным, и в спектре ДО остается широкая полоса поглощения с максимумом валентных колебаний адсорбированных молекул воды при 3450 см⁻¹ и широкая полоса с максимумом при 508 см^{-1} , имеющая выраженные плечи поглощения при 559 и 445 см⁻¹ (рис. 3в, кривая 3). Согласно [26, 27], поглощение в данной области может быть отнесено к CuO.

При объяснении наблюдаемых результатов прежде всего следует отметить, что при взаимодействии никеля с раствором CuCl₂ на поверхности, как неоднократно было показано [21, 22], происходит реакция гальванического замещения Ni⁰ + Cu²⁺ \rightarrow Ni²⁺ + Cu⁰. Образующиеся при этом атомы Cu⁰ вступают в окислительно-восстановительную реакцию с избытком катионов меди(II) раствора и формируют на поверхности нанокристаллы CuCl. Данные кристаллы, однако, нельзя



Рис. 4. Поляризационные кривые (а) и значения наклона Тафеля (б) для электрода на основе никелевой фольги, содержащего на поверхности слой 1D-нанокристаллов оксида меди.

обнаружить методом ИК-фурье-спектроскопии в выбранных условиях эксперимента, поскольку они, согласно [28], имеют наиболее интенсивные полосы поглощения с максимумами в области 150-300 см⁻¹, т.е. за пределами области работы используемого спектрометра. А наблюдаемые в спектре (рис. 3в, кривая 1) полосы относятся, как уже отмечалось, к основному хлориду меди(II), который появляется на поверхности кристаллов CuCl при промывке образца водой на стадии удаления избытка реагента и при хранении его на воздухе. Затем после обработки данных кристаллов в растворе щелочи наблюдается частичное растворение основного хлорида меди и гидролиз связей Cu(I)-Cl с образованием гидратированного оксида меди(I) $Cu_2O \cdot nH_2O$. Важно, что в результате подобной реакции происходит изменение планарной формы кристаллов, часть из которых приобретает характерную дугообразную форму и образует в процессе самоорганизации стенки своеобразных открытых микрокапсул. Нельзя не отметить, что подобный эффект изменения планарной геометрии кристаллов ранее отмечен в целом ряде работ, в частности [29, 30], на примере образования наносвитков силикатов металлов и в работах [31-33] на примере образования микротрубок из пленок оксидов, фторидов и сульфидов металлов, полученных на границе раздела раствор соли металла-воздух. Последующая термическая обработка Cu₂O · *n*H₂O приводит к удалению молекул воды и окислению катионов меди, при этом наблюдается трансформация более крупных кристаллов в 1D-нанокристаллы CuO.

Изучение электрокаталитических свойств слоя таких нанокристаллов на поверхности никеля показало, что они проявляют высокую активность в реакции выделения водорода при электролизе воды в шелочной области и характеризуются значением перенапряжения в этой реакции 185 мВ (рис. 4). Важно, что это значение на 80 мВ меньше, чем значение перенапряжения в такой реакции для образца исходного никеля, и меньше значения 215 мВ, полученного в работе [34] для микротрубок CuO, синтезированных по методике темплайт-синтеза, а также меньше значений 200 и 202 мВ, приведенных в работах [35, 36] для электрокатализаторов на основе наноразмерных кристаллов оксида меди, полученных на поверхности пеноникеля путем электрохимического осаждения. По нашему мнению, данный эффект понижения перенапряжения обусловлен как высокой удельной поверхностью, так и особой морфологией полученного слоя оксида меди, содержащего открытые микрокапсулы со стенками из 1D-нанокристаллов, на поверхности которых наблюдается формирование микропузырьков водорода при меньшей концентрации растворенного водорода. Эти результаты, на наш взгляд, являются важным экспериментальным доказательством возможности создания эффективных электродов для электролиза воды на основе не только дорогостоящего пеноникеля, но и использованных в наших экспериментах пластин легкодоступного блочного никеля.
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последовательное проведение на поверхности никеля реакций гальванического замещения атомов никеля в растворе $CuCl_2$ и гидролиза образующихся соединений с последующей их термической обработкой приводит к формированию на ней уникального 3D-массива 1D-нанокристаллов оксида меди. Данные нанокристаллы проявляют активные электрокаталитические свойства в реакции выделения водорода в щелочной области. Можно с уверенностью утверждать, что подобные образцы могут стать основой для создания новых нанокомпозитных материалов и найти применение в качестве электродных материалов и других электрохимических устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсному центру "Нанотехнологии" Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00370-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rajput A., Kundu A., Chakraborty B. // ChemElectro-Chem. 2021. V. 8. № 10. P. 1698. https://doi.org/10.1002/celc.202100307
- Stepniowski W., Misiolek W. // Nanomaterials. 2018.
 V. 8. № 6. P. 379. https://doi.org/10.3390/nano8060379
- Filipič G., Cvelbar U. // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 19. P. 194001. https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194001
- Fritz-Popovski G., Sosada-Ludwikowska F., Köck A. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 807. https://doi.org/10.1038/s41598-018-37172-8
- Gong S., Wu X., Zhang J. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 22. P. 3096. https://doi.org/10.1039/C8CE00203G
- Ding S., Tian Y., Jiu J. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 4. P. 2109. https://doi.org/10.1039/C7RA12738C
- Zhou L., He Y., Jia C. et al. // Nanomaterials. 2017.
 V. 7. № 9. P. 273. https://doi.org/10.3390/nano7090273
- 8. *He G., Wang L.* // Ionics. 2018. V. 24. № 10. P. 3167. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2513-7

- 9. Li A., Song H., Wan W. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 132. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.123
- Lu C., Wang J., Czioska S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 46. P. 25875. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08365
- Nkhaili L., Narjis A., Agdad A. et al. // Adv. Condens. Matter Phys. 2020. V. 2020. P. 5470817. https://doi.org/10.1155/2020/5470817
- 12. *Das P., Rajbhar M.K., Elliman R.G. et al.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. № 36. P. 365304. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab2018
- Liu Y., Jin Z., Tian X. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 318. P. 695.
- https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.067 14. Lv Y., Shi B., Su X. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 212.
 - P. 122. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.120
- 15. *Abd-Elnaiem A.M., Abdel-Rahim M.A., Abdel-Latief A.Y. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 17. P. 5030. https://doi.org/10.3390/ma14175030
- Yuan W., Wu Y., Wang X. et al. // J. Nanoparticle Res. 2020. V. 22. № 5. P. 125. https://doi.org/10.1007/s11051-020-04859-x
- Anantharaj S., Sugime H., Chen B. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 364. P. 137170. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137170
- He X., He R., Lan Q. et al. // J. Nanomater. 2016. V. 2016. P. 2127980. https://doi.org/10.1155/2016/2127980
- Jafari A., Terohid S., Kokabi A. et al. // J. Chem. Res. 2020. V. 44. № 7–8. P. 471. https://doi.org/10.1177/1747519819899068
- Sun J., Jia Y., Jing Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 1. P. 36. https://doi.org/10.1134/S0036023608010063
- 21. *Yin Z., Chen F.* // J. Power Sources. 2014. V. 265. P. 273. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.123
- 22. Yuan L., Gao C., Zeng C. et al. // Nano. 2017. V. 12. № 10. P. 1750125. https://doi.org/10.1142/\$1793292017501259
- 23. Brese N.E., O'Keeffe M., Ramakrishna B.L. et al. // J. Solid State Chem. 1990. V. 89. № 1. P. 184. https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90310-T
- 24. Cudennec Y., Riou A., GeHrault Y. et al. // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 308. https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8659
- 25. Ho W., Tay Q., Qi H. et al. // Molecules. 2017. V. 22. P. 677. https://doi.org/10.3390/molecules22040677
 - Marana S. N. Kartha V.P. Data N.D. // Dhysion
- Narang S.N., Kartha V.B., Pate N.D. // Physica C. 204. 1992. P. 8.
- 27. Jansanthea P., Saovakon C., Chomkitichai W. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 667. https://doi.org/10.1134/S0036023621050089
- Plumelle P., Talwar D.N., Vandevyver M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 10. P. 4199. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4199

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- Krasilin A.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. P. 620. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-5-620-627
- 30. *Красилин А.А., Гусаров В.В.* // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 10. С. 1605. [*Krasilin А.А., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 10. Р. 2238. https://doi.org/10.1134/S1070363215100047
- Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovev A.A. et al. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2020. V. 30 № 3. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.05.001
- Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. // J. Fluor. Chem. 2015. V. 180. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.09.002

- Tolstoi V.P., Gulina L.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2013.
 V. 83. № 9. P. 1635. https://doi.org/10.1134/S1070363213090016
- Dmitriev D.S., Martinson K.D., Popkov V.I. // Mater. Lett. 2021. V. 305. P. 130808. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130808
- 35. *Lotfi N., Farahani T.S., Yaghoubinezhad Y. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 26. P. 13296. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.208
- 36. Lotfi N., Shahrabi T., Yaghoubinezhad Y. et al. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 848. P. 113350. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113350

842

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.7;544.344.016

ФОРМИРОВАНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И СТРОЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃

© 2022 г. А. И. Шуклина^{*a*}, О. В. Альмяшева^{*a*, *b*, *}

^аСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия *e-mail: almjasheva@mail.ru Поступила в редакцию 08.11.2021 г. После доработки 10.01.2022 г. Принята к публикации 11.01.2022 г.

Исследовано взаимное влияние компонентов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ на процессы формирования нанокомпозитов в условиях гидротермальной обработки. Анализ полученных результатов показал, что наличие оксида иттрия в наночастицах на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой приводит к активной перекристаллизации нанокристаллов *c*- $ZrO_2(YO_{1.5})$ в системе $ZrO_2(YO_{1.5})$ -AlO_{1.5} в гидротермальных условиях. При этом оксид иттрия частично переходит из наночастиц $ZrO_2(YO_{1.5})$ в аморфную фазу на основе оксида алюминия. Наиболее активный перенос оксида иттрия между наночастицами $ZrO_2(YO_{1.5})$ и аморфной фазой наблюдается в случаях, когда оксид иттрия частично локализован на поверхности нанокристаллов *c*- $ZrO_2(YO_{1.5})$, что реализуется при содержании YO_{1.5} в наночастицах $ZrO_2(YO_{1.5})$, большем ~27 мол. %.

Ключевые слова: наночастицы, диоксид циркония, твердые растворы, аморфный оксид алюминия, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22060216

введение

Синтез нанокомпозитов в системе ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ представляет большой интерес как с точки зрения изучения процессов фазообразования в зависимости от метода и условий формирования наночастиц [1-11], так и в связи с прикладным использованием материалов на основе данной системы [12-21].Спектр областей возможного применения материалов во многом определяется структурным состоянием ее компонентов. В частности, в работах [17, 20] показано, что в условиях пространственных ограничений, которые создают нанокристаллы ZrO₂, оксид алюминия существует в рентгеноаморфном состоянии, устойчивом до 1000°С, а вся система проявляет высокую каталитическую активность в реакциях окисления водорода, сопоставимую с платина-палладиевыми промышленными катализаторами.

В связи с разнообразием функциональных материалов, реализующихся в системе $ZrO_2-Al_2O_3$, разработке различных способов получения субмикронных и наноразмерных порошковых композиций на основе оксидов циркония и алюминия посвящено большое число работ [1–5, 8–10, 13—15]. Анализ результатов указанных работ показал различную степень взаимного влияния оксидов циркония и алюминия на химический состав, кристаллическую структуру, морфологию и микроструктуру образующихся материалов в зависимости от способа их получения. Это наблюдение относится ко многим оксидным системам, причем взаимное влияние компонентов на структурные превращения в них наиболее заметно, когда в композиции возможно образование твердых растворов, когерентное срастание кристаллитов по границам зерен или образование пространственных ограничений, сопоставимых по размерам с величиной минимально возможного размера зародыша кристаллической фазы [22—25].

В работах [26, 27] отмечены особенности формирования наночастиц переменного состава на основе ZrO_2 в гидротермальных условиях, связанные с сегрегацией вещества в самой частице, при которой происходит перераспределение компонентов между ее объемом и поверхностью. В связи с этим представляет интерес исследование структурных и химических превращений при гидротермальной обработке композиций в системе $ZrO_2(YO_{1.5})-Al_2O_3$, полученных осаждением гидроксида алюминия на предварительно синтезированные оксидные наночастицы $ZrO_2(YO_{1.5})$. В этом случае можно ожидать взаимодействия рентгеноаморфного оксида иттрия на поверхности наночастиц на основе диоксида циркония [26, 27] с аморфным оксидом алюминия, формирующимся в ходе гидротермальной обработки [1, 11, 17] и обладающим повышенной реакционной способностью.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в определении характера фазовых превращений в системе $ZrO_2(YO_{1.5})-Al_2O_3$ в условиях гидротермальной обработки в зависимости от соотношения компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные композиции синтезировали прямым осаждением гидроксида алюминия Al(OH)₃ в суспензии предварительно полученных наночастиц на основе диоксида циркония, допированных оксидом иттрия.

Наночастицы на основе диоксида циркония получали гидротермальной обработкой совместно осажденных гидроксидов циркония и иттрия. Смесь гидроксидов циркония и иттрия получали прямым соосаждением из водных растворов оксохлорида циркония ZrOCl₂ · 8H₂O (х. ч., ТУ 6-09-3677-74) и хлорида иттрия YCl₃ · 6H₂O (х. ч., ТУ 6-09-4773-79). В смесь растворов солей ширкония и иттрия с заданным соотношением Zr : Y при постоянном перемешивании приливали раствор гидроксида аммония NH₄OH (ос. ч., ГОСТ 24147-80) с концентрацией 12 моль/л до значения рН ~ 9. Полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч, после чего осадок отделяли с помощью декантации и системы вакуумной фильтрации. После фильтрации осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (рН ~ 7) и отсутствия ионов Cl⁻ в фильтрате и высушивали при 90°С. Количество иттрия в системе в пересчете на оксиды $((1 - x)ZrO_2 : xYO_{1.5})$ варьировали в широком диапазоне концентраций (0.06-0.50 мол. д.). Гидротермальную обработку полученных порошков осуществляли в стальных автоклавах с тефлоновым тиглем (объем тигля 16 мл). Температура обработки составляла 240°С, давление – 70 МПа, продолжительность изотермической выдержки при указанных условиях – 4 ч. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду. Давление задавали по коэффициенту заполнения реакционного объема гидротермальным флюидом. По окончании изотермической выдержки автоклавы извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Полученный порошок высушивали при температуре 90°С. Подробно методика получения нанокристаллов на основе диоксида циркония представлена в работах [27, 28].

Для получения нанокомпозита "наночастицы ZrO₂(YO_{1.5})-AlO_{1.5}" наночастицы на основе диоксида циркония диспергировали в 1.5 М водном растворе хлорида алюминия AlCl₃ · 6H₂O (х. ч., СТП ТУ КОМП 2-191-10) с использованием ультразвукового диспергатора (Н = 22 МГц). Затем при постоянном перемешивании к полученной суспензии приливали раствор NH₄OH (ос. ч., ГОСТ 24147-80) с концентрацией 12 моль/л до значения рН ~ 9. Суспензию перемешивали в течение 1 ч, затем с использованием системы вакуумной фильтрации осадок отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (pH \sim 7) и отсутствия примесных ионов Cl⁻ и высушивали при температуре 90°С. Соотношение компонентов в системе $ZrO_2(YO_{15})$ -AlO₁₅ задавали равным ~22:78 мол. %, что соответствует эвтектическому составу системы ZrO₂-AlO₁₅ [29-31].

Гидротермальную обработку композиций ZrO₂(YO_{1.5})—Al(OH)₃ проводили с использованием установки для гидротермального синтеза КИ-250 (ЗАО "КемКо инжиниринг"), которая включала стальной автоклав с титановым тиглем и систему контроля параметров обработки в реакционной среде, при температуре 480°С, давлении 70 МПа и продолжительности изотермической выдержки 4 ч, гидротермальным флюидом служила дистиллированная вода. Выбор параметров обработки и более подробное описание методики синтеза представлены в работах [1, 11, 17, 32].

Композиции $ZrO_2(YO_{1.5})$ —Al(OH)₃ также подвергали термообработке на воздухе при температуре 500°C в течение 60 мин.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенном микрозондовой системой Bruker Quantax 200.

Фазовое состояние образцов и значения параметров элементарных ячеек определяли по данным рентгеновской дифрактометрии порошков. Доли моноклинной (*m*-ZrO₂) и кубической (*c*-ZrO₂) модификаций диоксида циркония в системе определяли по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов 111 и -111 m-ZrO₂ и 111 *c*-ZrO₂ по методике, описанной в [28]. Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактоветре Shimadzu XRD-7000 с использованием Cu K_{α} -излучения в диапазоне углов 2 θ от 10° до 60° со скоростью съемки 2 град/мин (шаг 0.01). При определении параметров элементарной ячейки в качестве внутреннего эталона использовали кремний.

Размерные параметры кристаллитов определяли по данным о профиле линий рентгеновской дифракции, распределение кристаллитов находили с помощью программного пакета Rigaku SmartLab Studio II. Расчеты средних значений размеров кристаллитов проводили по формуле Шеррера и по данным о распределении кристаллитов по размерам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты элементного анализа образцов "наночастицы $ZrO_2(YO_{1.5})$ — $AlO_{1.5}$ " (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии в пределах чувствительности метода примесных элементов и о соответствии в пределах погрешности метода синтеза [27] соотношения Zr : Y заданному соотношению компонентов в пересчете на оксиды ZrO_2 : YO_{1.5}. Соотношение элементов в пересчете на оксиды $ZrO_2(YO_{1.5})$: $AlO_{1.5}$ отличается от заданного при синтезе, но лежит в диапазоне приблизительно от 42 до 58 мол. % $AlO_{1.5}$. Отличие реального состава системы от заданного при синтезе, по-видимому, обусловлено потерями на стадии промывания осажденного $Al(OH)_3$ от примесных ионов Cl^- .

Согласно данным рентгенофазового анализа, в системе ZrO_2 – $YO_{1.5}$ в гидротермальных условиях формируются преимущественно нанокристаллы на основе диоксида циркония со структурой флюорита (*c*- ZrO_2), и только при 10 мол. % $YO_{1.5}$ на рентгеновской дифрактограмме фиксируются рефлексы, отвечающие небольшому количеству диоксида циркония моноклинной модификации (табл. 1).

Рентгеновские дифрактограммы образцов после процедуры осаждения гидроксида алюминия представлены на рис. 1а. На этих дифрактограммах помимо фаз на основе диоксида циркония фиксируется дополнительный набор рефлексов, которые отвечают кристаллическим формам гидроксида алюминия — гиббсита (JCPDC 33-18) и байерита (JCPDC 20-11). Что касается образца с наночастицами c-ZrO₂(YO_{1.5}), содержащими максимальное количество YO_{1.5} (56.2 мол. %), то на его дифрактограмме не обнаруживаются рефлексы, характерные для кристаллических форм гидроксида алюминия. Следует отметить, что для нанокристаллов *c*-ZrO₂(YO_{1.5}) данного образца характерны и наименьшие значения их размера (рис. 2а, кривые 1, 2), составляющие ~5 нм. Повидимому, отсутствие кристаллических форм гидроксида алюминия связано с блокированием наночастицами ZrO₂(YO_{1.5}) процесса образования кристаллов Al(OH)₃ по механизму, описанному в [1, 32]. В характере рефлексов, отвечающих фазам на основе диоксида циркония, никаких изменений после осаждения гидроксида алюминия и последующего высушивания образцов не наблюдается, не видны также изменения и в размере их кристаллитов (рис. 2а).

Размер кристаллитов c-ZrO₂(YO_{1.5}) уменьшается с увеличением содержания оксида иттрия в системе (рис. 2). Анализ зависимости распределения кристаллитов c-ZrO₂(YO_{1.5}) по размерам (рис. 3) свидетельствует о заметном сужении кривых распределения с увеличением содержания YO_{1.5} в системе, при этом значения средневзвешенного размера кристаллитов приблизительно соответствуют значениям, определенным по уширению линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

Значения параметров элементарной ячейки нанокристаллов на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой, полученных в настоящей работе, возрастают с увеличением содержания оксида иттрия в системе. Если в диапазоне ~10-24 мол. % YO₁₅ зависимость параметров элементарной ячейки c-ZrO₂(YO_{1.5}) от состава лежит приблизительно на прямой, то при бо́льших количествах YO_{1.5} наблюдается резкое отклонение от прямолинейной зависимости (рис. 2б). На основании анализа представленной на рис. 2б зависимости можно сказать, что предельное содержание YO₁₅ в нанокристаллах на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой составляет около 27 мол. %. Не вошедший в структуру оксид иттрия, по-видимому, формирует аморфную фазу на поверхности наночастиц ZrO₂(YO_{1.5}). Подобный эффект отмечался в работах [26, 27].

Отклонение значений параметров элементарной ячейки нанокристаллов c-ZrO₂(YO_{1.5}) от значений параметров элементарной ячейки макроразмерных образцов [33, 34] (рис. 26) может быть обусловлено особенностями метода синтеза, приводящими к присутствию в структуре нанокристаллов на основе *c*-ZrO₂(YO_{1.5}) ОН⁻-групп, заполняющих анионные позиции вместо О²⁻ для компенсации заряда при замещении ионов Zr⁴⁺ на ионы Y³⁺ [27, 35], и, как следствие, к увеличению параметров элементарной ячейки. Подтверждением этого может служить тот факт, что после термообработки данных наночастиц на воздухе при 500°С (т.е. при условиях, когда гидроксид алюминия разлагается с образованием аморфного оксида алюминия (рис. 1в) и наночастицы ZrO₂(YO₁₅) полностью теряют воду [27, 35]) значения параметров элементарной ячейки нанокристаллов c-ZrO₂(YO_{1.5}) практически не отличаются от значений параметров элементарной ячейки макроразмерных образцов того же состава (рис. 2б).

Гидротермальная обработка композиции $ZrO_2(YO_{1.5})$ —Al(OH)₃ при 480°C, т.е. при температуре дегидратации с образованием AlO_{1.5} по данным [1, 29], приводит к исчезновению на дифрактограммах пиков, отвечающих гидроксиду алю-

Образец (кол	ичество YO _{1.5})	Соотнс композии	шение комп ции в пересч	онентов в и ете на оксид	сходной ы, мол. %	Соотноше и <i>с</i> -	ние <i>m</i> -ZrO ₂ ZrO ₂	Содержание YO _{1.5} в нанокристаллах <i>c</i> -ZrO ₂ (YO _{1.5})*, мол. %	Соотнс компонентоі фазе, 1	лшение з в аморфной кол. %
				Z	-02	Ž	rO ₂	C A	C V	
адано при (задано при	рсальнос значение (результаты	AlO _{1.5}	YO _{1.5}			ш	<i>o</i>	SID	AU01.5	101.5
синтезе)	анализа)			E	5	11	цротермалы	ая обработка (<i>t</i> = 4{	$80^{\circ}C, p = 3 M$	Па)
6	10.2 (10.6)**	47.2	5.4	3.8	43.6	7.8	39.6	7.5	95.6	4.4
15	18.1	43.7	10.2	I	46.1	2.6	43.5	10.0	90.2	9.8
20	24.3	60.0	9.7	I	30.3	0.8	29.5	14.2	92.3	7.7
25	32.9	41.9	19.1	I	39.0	Ι	39.0	18.8	80.6	19.4
35	37.1	56.4	16.2	I	27.5	Ι	27.5	25.3	89.2	10.8
50	56.2	58.2	23.5	I	18.3	Ι	18.3	27.8	78.0	22.0
	-		_	_	_	Термообраб	отка при <i>t</i> =	500°C	_	_
6	10.2 (10.6)*	47.2	5.4	3.8	43.6	3.7	43.7	10.8	8.66	0.2
35	37.1	56.4	16.2	I	27.5	Ι	27.5	35.9	98.6	1.4

ШУКЛИНА, АЛЬМЯШЕВА

846

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6

2022



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов после осаждения $Al(OH)_3$ в суспензии наночастиц $ZrO_2(YO_{1,5})$ (а), после их гидротермальной обработки при 480°С (б) и после их термообработки при 500°С (в). Кривые обозначены по содержанию $YO_{1,5}$ (мол. %) в наночастицах $ZrO_2(YO_{1,5})$ (значения округлены до целых величин).

миния (рис. 16), т.е. происходит образование аморфной фазы, содержащей оксид алюминия. Вместе с тем следует отметить, что в образцах фиксируется некоторое повышение фона в области, которая совпадает с положением наиболее интенсивных рефлексов 400 и 440 γ -Al₂O₃ (JCP-DC 29-63). Кроме того, после гидротермальной обработки образца, содержащего 10.2 мол. % YO_{1.5}, наблюдается небольшое увеличение интенсивности пиков, отвечающих моноклинной мо-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022



Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов (а) и параметра элементарной ячейки c-ZrO₂(YO_{1.5}) (б) от содержания оксида иттрия в системе: 1 – размеры кристаллитов c-ZrO₂(YO_{1.5}) исходных образцов; 2 – размеры кристаллитов c-ZrO₂(YO₁₅) после осаждения Al(OH)₃; 3 -размеры кристаллитов c-ZrO₂(YO₁₅) в системе ZrO₂(YO_{1.5})-AlO_{1.5} после гидротермальной обработки, квадратик – размер кристаллитов *c*-ZrO₂ без оксида иттрия [28]; 4 – параметры элементарной ячейки c-ZrO₂(YO₁₅) исходных образцов; 5 – параметры элементарной ячейки *c*-ZrO₂(YO_{1.5}) в системе ZrO₂(YO_{1.5})-AlO_{1.5} после гидротермальной обработки; \tilde{b} – параметры элементарной ячейки макрочастиц *с*-ZrO₂(YO_{1.5}) согласно [33, 34]; звездочки – параметры элементарной ячейки c-ZrO₂(YO₁₅) в системе $ZrO_2(YO_{1.5})$ -AlO_{1.5} после термообработки при t = $= 50\bar{0}^{\circ}C$

дификации диоксида циркония (рис. 16). Для образцов, содержащих 18.1 и 24.3 мол. % $YO_{1.5}$, такие рефлексы не обнаружены (рис. 16). Количественная оценка соотношения фаз со структурой *m*-ZrO₂ и *c*-ZrO₂ представлена в табл. 1. Наблюдается также увеличение средних размеров кристаллитов *c*-ZrO₂(YO_{1.5}) в системе ZrO₂(YO_{1.5})–AlO_{1.5} по сравнению с исходной (рис. 2а). Характер распределения кристаллитов по размерам тоже пре-



Рис. 3. Распределение кристаллитов на основе c-ZrO₂ по размерам: в системе ZrO₂(YO_{1.5})–Al(OH)₃ (а); в системе ZrO₂(YO_{1.5})–Al₂O₃ (после гидротермальной обработки) (б). Кривые обозначены по содержанию YO_{1.5} (мол. %) в наночастицах ZrO₂(YO_{1.5}) (значения округлены до целых величин).

терпевает заметное изменение (рис. 3). Во-первых, происходит смещение максимумов распределения в сторону более высоких значений размеров кристаллитов, что согласуется с данными об изменениях значений размеров кристаллитов, определенных по формуле Шеррера (рис. 2а). Во-вторых, после гидротермальной обработки при 480°С наблюдается уширение кривых распределения кристаллитов по размерам. Указанные изменения при гидротермальной обработке исходной композиции $(ZrO_2(YO_{1.5}) - Al(OH)_3, t =$ = 480°С) свидетельствуют о протекании в системе процесса массопереноса компонентов между частицами фазы на основе диоксида циркония. Следует отметить, что в случае гидротермальной обработки композиции "наночастицы ZrO₂-Al(OH)₃" при тех же условиях, т.е. без использования допанта – оксида иттрия, размер кристаллитов диоксида циркония в системе ZrO_2 -AlO₁₅ не изменяется [1, 11, 17].

Помимо изменения размерных характеристик кристаллитов *c*-ZrO₂(YO_{1.5}), локализованных в рентгеноаморфной матрице, в ходе гидротер-

849

мальной обработки композиции при t = 480°C наблюдается изменение параметров элементарной ячейки нанокристаллов на основе диоксида ширкония с флюоритоподобной структурой (рис. 2б). Уменьшение параметров элементарной ячейки можно объяснить тем, что, во-первых, при более высокотемпературной гидротермальной обработке, как было показано в работах [27, 35], присутствующая в структуре вода покидает кристаллическую решетку, что приводит к уменьшению параметра а. Во-вторых, вследствие активного массопереноса через гидротермальный флюид происходит перераспределение оксида иттрия, первоначально локализованного как в структуре нанокристаллов c-ZrO₂(YO_{1.5}), так и на их поверхности [26, 27], между нанокристаллами с- $ZrO_{2}(YO_{15})$ и аморфной фазой, содержащей оксид алюминия. Отметим, что термообработка исходной композиции на воздухе при 500°C, т.е. до температуры плавления поверхностной (неавтономной) фазы [36, 37], когда межфазный перенос вещества заторможен [38-40], как показывают данные, приведенные на рис. 2 и в табл. 1, приводит лишь к незначительному увеличению средних размеров кристаллитов, а значения параметра элементарной ячейки нанокристаллов *c*-ZrO₂(YO₁₅) становятся равными (в пределах погрешности) соответствующим значениям макрокристаллов. Изменения в соотношениях фаз m-ZrO2 и c- $ZrO_{2}(YO_{15})$ также незначительны, а после разложения гидроксида алюминия образуется аморфная фаза на основе оксида алюминия, как и в исследованной в [1, 11, 32] композиции "наночастицы ZrO₂-AlO_{1.5}". Причем переход оксида иттрия в аморфную фазу практически не наблюдается. Полученные значения по концентрации YO_{15} в аморфной фазе лежат в пределах погрешности расчета материального баланса в системе. Эти факты свидетельствуют об отсутствии при термообработке на воздухе при 500°С какого-либо существенного массопереноса между сосуществующими твердыми фазами, как и можно было ожидать на основании [38], в отличие от обработки исходной композиции в гидротермальных условиях, в которых массоперенос может осуществляться через гидротермальный флюид.

Поскольку растворение оксида иттрия в фазе на основе моноклинного диоксида циркония в рассматриваемом температурном диапазоне, по данным [30, 40], пренебрежимо мало, на основе баланса вещества в системе $ZrO_2(YO_{1.5})$ – $AlO_{1.5}$ можно определить распределение компонентов между нанокристаллами *c*- $ZrO_2(YO_{1.5})$ и аморфной фазой после гидротермальной обработки при *t* = 480°C. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что с увеличением содержания YO_{1.5} в наночастицах на основе *c*- $ZrO_2(YO_{1.5})$ в исходной композиции повышается доля оксида иттрия в аморфной фазе на основе оксида алюминия. Особенно это заметно для составов, в которых зависимость $a(x(YO_{1.5}))$ отклоняется от прямолинейной (рис. 26, кривая 1). Этот результат показывает, что в межфазном переносе вещества в системе ZrO₂(YO_{1.5})-AlO_{1.5} в первую очередь участвуют компоненты, локализованные в аморфизированной оболочке на поверхности наночастиц $ZrO_2(YO_{15})$, затем происходит перенос оксида иттрия из нанокристаллов c-ZrO₂(YO₁₅) в аморфную фазу на основе оксида алюминия в процессе перекристаллизационного роста кристаллитов с- $ZrO_2(YO_{1.5})$. По-видимому, некоторое увеличение доли *m*-ZrO₂ при этом связано с частичным выходом оксида иттрия из нанокристаллов с- $ZrO_{2}(YO_{15})$, приводящим к инициированию перехода фазы на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой в фазу *m*-ZrO₂, являющуюся равновесной при рассматриваемых условиях [30, 28, 32, 41]. Таким образом, наличие оксида иттрия в наночастицах ZrO₂(YO₁₅) кардинальным образом меняет характер процессов, протекающих в гидротермальных условиях в композитах "наночастицы ZrO₂(YO_{1.5})-AlO_{1.5}", в отличие от процессов, наблюдавшихся в [1, 11, 17] в композитах "наночастицы ZrO₂-AlO_{1.5}".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие оксида иттрия в наночастицах на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой приводит к активной перекристаллизации нанокристаллов c-ZrO₂(YO_{1.5}) в системе ZrO₂(YO_{1.5})–AlO_{1.5} в гидротермальных условиях. При этом оксид иттрия частично переходит из наночастиц ZrO₂(YO_{1.5}) в аморфную фазу на основе оксида алюминия. Наиболее активный перенос оксида иттрия между наночастицами ZrO₂(YO_{1.5}) и аморфной фазой наблюдается в случаях, когда оксид иттрия частично локализован на поверхности нанокристаллов c-ZrO₂(YO_{1.5}), т.е. при содержании YO_{1.5} в наночастицах ZrO₂(YO_{1.5}), большем ~27 мол. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность чл.кор. РАН В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе, интерес и помощь в трактовке результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47016).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 8. С. 1194. [Almjasheva O.V., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 8. P. 1194.]

https://doi.org/10.1134/S0036023607080062

- Malka I.E., Danelska A., Kimmel G. // Materials Today: Proceedings. 2016. V. 3. № 8. P. 2713. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.06.018
- 3. Ульянова Т.М., Зуб Е.М., Крутько Н.П. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 2002. № 7. С. 49. [Ulyanova T.M., Zub E.M., Krutko N.P. // J. Surface Investigation. Х-гау, Synchrotron and Neutron Techniques. 2002. № 7. С. 49.]
- 4. *Mondal A., Ram S.* // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 1696. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01054-6
- 5. Дудник Е.В., Шевченко А.В., Рубан А.К. и др. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 5. С. 586. [Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K. et al. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 5. Р. 510.] https://doi.org/10.1134/S0020168508050142
- 6. Дудник Е.В., Шевченко А.В., Рубан А.К. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 212. [Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 2. Р. 172.] https://doi.org/10.1134/S0020168510020159
- 7. Дудник Е.В., Цукренко В.В., Шевченко А.В. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1217. [Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Shevchenko A.V. et al. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 10. Р. 1107.] https://doi.org/10.1134/S0020168511100050
- Shi Z., Gao H., Wang X. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 259. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.0
- 9. Севастьянова И.Н., Саблина Е.Ю., Кульков С.Н. // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 455. https://elibrary.ru/download/elibrary_17561574_483-15865.pdf
- 10. *Yan S., Wu D., Ma G. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 17. P. 14742. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.21
- 11. *Kuchuk I.S., Almjasheva O.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2012. V. 3. № 3. P. 123. http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2012/07/NPC-M_2012_3_3.pdf
- Gandhi A.S., Jayaram V. // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 1641. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00566-9
- Guo Y., Hou B., Wang J. et al. // J. Fuel Chem. Technol. 2019. V. 47. № 5. P. 540. https://doi.org/10.1016/s1872-5813(19)30024-6
- 14. Hwang K.H., Zhao J., Kim J.H. et al. // Proc. Manuf. 2015 V. 2. P. 364. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.064

- Du W., AiY., He W. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 46. № 6. P. 8452. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.080
- 16. Kao C.-T., Shen C.-H., Hsu H.-W. // Crystals. 2021. V. 11. № 8. P. 971. https://doi.org/10.3390/cryst11080971
- Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 224. [Al'myasheva O.V., Vlasov E.A., Khabenskii V.B., Gusarov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. № 2. P. 217.] https://doi.org/10.1134/S1070427209020104
- *Zhou J., Chang Q., Wang Y. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 75. № 3. P. 243. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.008
- Li M., Yao M., Su Z. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 17. P. 21428. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.202
- 20. Альмяшева О.В., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Власов Е.А. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2012. V. 3. № 6. P. 75. http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/01/NPCM2012-3_6.pdf
- Yan S., Huang Y., Zhao D. et al. // Additive Manuf. 2019. V. 28. P. 120. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.024
- 22. Almjasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437
- 23. Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 12. С. 1950.
- 24. *Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 15. P. 24526. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.239
- 25. Красилин А.А., Супрун А.М., Гусаров В.В. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1681. [Krasilin А.А., Suprun A.M., Gusarov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. V. 86. № 11. Р. 1633.] https://doi.org/10.1134/S1070427213110013
- 26. Альмяшева О.В., Смирнов А.В., Федоров Б.А. и др. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 5. С. 710. [Almjasheva O.V., Smirnov A.V., Fedorov B.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 5. Р. 804.] https://doi.org/10.1134/S1070363214050028
- 27. Shuklina A.I., Smirnov A.V., Fedorov B.A. et al. // Nanosyst.: Phys. Chem., Math. 2020. V. 11. № 6. P. 729. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-729-738
- Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 6. С. 910. [Pozhidaeva O.V., Korytkova E.N., Romanov D.P., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 6. Р. 849.] https://doi.org/10.1023/a:1020409702215
- 29. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Л.: Наука, 1965. 546 с.
- Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник, Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. Л.: Наука, 1985. 284 с.

- Lakiza S.N., Lopato L.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1997.
 V. 80. № 4. P. 893. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x
- 32. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 224. [Almjashev O.V., Gusarov V.V. // Glass. Phys. Chem. 2006. V. 32. № 2. P. 162.] https://doi.org/10.1134/S1087659606020064
- Dell'Agli G., Mascolo G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 2. P. 139. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00151-X
- 34. Strickler D.W., Carlson W.G. // J. Am. Ceram. Soc. V. 48. № 6. P. 286. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14742.x
- 35. Альмяшева О.В., Денисова Т.А. // Журн. общ. химин. 2017. Т. 87. № 1. С. 3. [Almjasheva O.V., Denisova T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 1. Р. 1.] https://doi.org/10.1134/S1070363217010017

- 36. Гусаров В.В., Суворов С.А. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689. [Gusarov V.V., Suvorov S.A. // J. Appl. Chem. USSR. 1990. V. 63. № 8. Р. 1560.]
- 37. *Gusarov V.V.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. № 2. P. 467.
- *Гусаров В.В.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 12.
 С. 1959. [*Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997.
 V. 67. № 12. Р. 1846.]
- 39. Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 2. С. 203. [Gusarov V.V., Ishutina Z.N., Malkov А.А., Malygin А.А. // Dokl. Akad. Nauk. 1997. V. 357. № 2. Р. 203.]
- Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605.] [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. Р. 2256.

https://doi.org/10.1134/S1070363216100030

41. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. // Solid State Ionics 1996. V. 86–88. P. 1131.

_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ __ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-36:54.057:544.773.422:546.04

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК β-Ni(OH)₂, ПОЛУЧЕННЫХ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. Е. В. Поляков^{а,} *, Р. Р. Цуканов^а, Л. Ю. Булдакова^а, Ю. В. Кузнецова^а, И. В. Волков^а, В. П. Жуков^а, М. А. Максимова^а, А. В. Дмитриев^а, И. В. Бакланова^а, О. А. Липина^а, А. П. Тютюнник^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219 Россия

**e-mail: polyakov@ihim.uran.ru* Поступила в редакцию 06.10.2021 г. После доработки 01.11.2021 г. Принята к публикации 25.11.2021 г.

Методами кинетики и химической термодинамики исследованы коллоидно-химические превращения, сопровождающие термический распад гомогенного водного раствора аммиачных комплексов Ni(II). Установлен конкурентный механизм роста нано- и микрокристаллов гидроксида β -Ni(OH)₂ в объеме раствора и на поверхности раздела раствор–твердое. Скорости роста массовой концентрации гидроксида по каждому из маршрутов определяются кинетикой гомогенной реакции первого порядка разрушения комплекса Ni (NH₃)²⁺₆. Причина конкурентного роста массы золя и пленки β -Ni(OH)₂ состоит в разной энергии активации реакций превращения Ni (NH₃)²⁺₆ в микрокристаллы золя (131.0 ± 27.0 кДж/моль) и пленки (94.0 ± 24.0 кДж/моль). Это дает две температурные области преимущественного роста массы золя или пленки. В области температур 70–75°С скорости роста массы золя и пленки одинаковы. Предложена интерпретация коллоидного механизма роста микрокристаллов гидроксида в зависимости от температуры. Установлено влияние морфологии и толщины пленок β -Ni(OH)₂ на их ширину оптической щели, фотокаталитическую и электрическую активность.

Ключевые слова: раствор, твердое, поверхность раздела, коллоид, рост, конкуренция, механизм, энергии активации

DOI: 10.31857/S0044457X22060204

введение

Интерес к использованию методов химического осаждения из растворов для синтеза неорганических соединений в виде пленок. в частности гидроксида и оксида никеля, связан с возможностью создания на их основе малозатратных технологий применения в составе органических светодиодов, электрохромных материалов, химических сенсоров, электродов с (n-p)-переходом в солнечных батареях, дисплеях, устройствах фотовольтаики [1-7]. Быстро развиваются технологические приемы создания пленочных электрохимических устройств высокой емкости [8-13]. Гидроксид и оксид никеля являются полупроводниками с прямой оптической шириной щели 3.0-3.5 эB, активными в УФ- и видимой областях спектра [14] при фотокаталитическом разложении молекул воды, органических и неорганических соединений [15-18]. Пленочные формы этих катализаторов, в отличие от порошков, могут использоваться в проточных фотокаталитических реакторах [19-21].

Методы синтеза пленок и покрытий α-, β-Ni(OH)₂ на подложках в растворах за счет механизмов химического и коллоидно-химического формирования твердой фазы весьма разнообразны [14, 22, 23]. Общим для них является термическое воздействие на реакционный раствор солей никеля, содержащих свободный аммиак, аммиачные комплексы ионов Ni(II) и/или поверхностно-активные вещества, органические амины как дополнительный источник ионов аммония и регулятор морфологии и скорости роста пленок. Нагрев гомогенного раствора соли никеля приводит к распаду комплексов никеля, формированию золя, а затем геля α -, β -Ni(OH)₂ и пленок гидроксида на поверхностях раздела фаз [1, 8, 24-301. Основными факторами механизма роста пленок являются гетерогенная нуклеация [14] в результате пересыщения раствора относительно гидроксида, температура, длительность контакта раствора с подложкой, концентрация аммиака в реакционном растворе, величина рН [28]. Толщина растущей пленки, ее морфология, размер кристаллитов и их взаимная ориентация зависят

от природы подложки, концентрации аммиака и поверхностно-активных веществ, времени контакта, скорости испарения аммиака, температуры. Для объяснения стадийности роста пленок исходят из представлений о двух основных механизмах формирования твердой фазы на подложке [14]. В первом случае формирование пленки начинается с гомогенного зарождения и нуклеации коллоидных частиц в объеме раствора, их последующей гетерокоагуляции и прикрепления к подложке. Необходимым условием прохождения реакции по этому маршруту служит различие в знаке или отсутствие поверхностного заряда (ζпотенциала) частиц коллоида и элементов поверхности подложки. Другой механизм состоит в гетерогенном зарождении твердой фазы гидроксида/оксида на поверхности подложки с последующим ионно-молекулярным ростом пленки по нормали к поверхности подложки. Возможна комбинация этих двух механизмов с начальным гетерогенным зародышеобразованием на поверхности подложки и дальнейшим ростом нанокристаллов за счет ориентированного прикрепления их части из объема золя к готовой поверхности ранее возникших зародышей. Отмечается, что морфология растущих пленок связана с температурой системы [8, 14]. При относительно низких температурах формируются одномерные структуры, объединяющиеся в соты. При высоких температурах увеличение скорости гетерогенной нуклеации ведет к росту зерен Ni(OH)₂ с образованием чешуйчатой морфологии в виде пучков микрохлопьев [8, 14, 23-30].

Таким образом, кинетика формирования поликристаллической пленки гидроксида никеля с позиций механизма конкурентной гетерогенной нуклеации в объеме раствора и на поверхности раздела фаз является ключевым фактором формирования ее фазового состава, толщины и морфологии. Однако в найденной нами литературе этот вопрос не обсуждается.

Цель исследования – установление методами термодинамического, кинетического и инструментального физико-химического анализа элементов механизма термически стимулированного распада аммиачных комплексов Ni(II) по маршрутам образования золя Ni(OH)₂ в объеме реакционного раствора (гомогенная нуклеация) и пленки Ni(OH)2 на поверхности раздела фаз раствор-стенка сосуда (гетерогенная нуклеация) в зависимости от концентрации аммиака. рН и температуры раствора. Полученные кинетические результаты использовали для установления связи между условиями синтеза, физико-химическими характеристиками и функциональными свойствами (фотокаталитическая активность при $V\Phi$ -облучении, обратимость при электрохимической циклической перезарядке пленочного электрода) тонких пленок β -Ni(OH)₂ на диэлектрической (стекло) и проводящей (нержавеющая сталь) подложках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор условий формирования Ni(OH), в объеме равновесного при данной температуре раствора электролита, первоначально содержащего гомогенные аммиачные и гидроксокомплексы никеля(II), установление влияния температуры и рН на устойчивость комплексов проводили методом термодинамического моделирования. Анализ изменения с температурой полей преобладания фаз и комплексных соединений никеля в координатах pH-Eh-температура для всех участвующих в реакциях (1)-(3) химических форм Ni(0, II, III) выполняли с помощью программы HSC Chemistry v.8:

$$Ni^{2+} + nNH_4OH \rightleftharpoons Ni(NH_3)_n^{2+nH_2O}, \quad n = 3 - 6, (1)$$
$$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons Ni(OH)_2 (pactbop) + 6NH_{3(aq)}, \tag{2}$$

 $Ni(NH_3)_6^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 ||SiO_2 + 6NH_{3(aq)}.(3)$

В уравнениях (1)–(3) знак " $||SiO_2$ " является символом поверхности раздела раствор–твердое (стекло). Моделирование учитывало возможность образования 29 твердых, жидких и газообразных компонентов, включая твердые фазы NiH_{0.68}, Ni, NiO, α -, β -Ni(OH)₂, акваионы Ni(II), их гидроксо-, аммиачные моно- и димерные комплексы, акватированные молекулы аммиака NH_{3(aq)}, ионы NH⁴₄, газообразные NH₃, O₂ и Ar (термостатирующий газ) при общем давлении 1 атм. Была выбрана область температур 25–95°С и значений pH (1.0–14.0). Эти параметры охватывали условия синтеза гидроксида никеля в объеме раствора и на поверхности раздела раствор||твердое, известные из литературы [8, 24–30], рис. 1, S1.

Проверку выбранных условий синтеза золя β-Ni(OH)₂ и пленки β-Ni(OH)₂||SiO₂ на внутренней поверхности стенок реактора (SiO₂) по реакциям (2), (3) проводили при постоянной температуре в пробирках из термостойкого стекла емкостью 5 мл, заполненных 2.5 мл 0.6–1.0 ммоль/л раствора аммиаката Ni(II) с концентрацией свободного аммиака в пределах 0.1–6.0 моль/л. Экспериментально установлено, что раствор приобретал температуру термостата за 10–15 с [23].

Изменение размера и заряда поверхности частиц золя (ξ-потенциал) анализировали методом динамического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Особенность примененной нами методики измерения состояла в исследовании процесса при



Рис. 1. Диаграммы эволюции поля преобладания аммиачного комплекса никеля $Ni(NH_3)_6^{2+}$ (черный многогранник) на фоне фаз $Ni(OH)_2$ –Ni– $NiH_{0.68}$. Концентрация Ni - 0.37 ммоль/кг, $NH_3 - 5.88$ моль/кг. Ось абсцисс – pH, ось ординат – Eh, B (относительно H_2/H^+ -электрода).



Рис. 2. Морфология типичной пленки β-Ni(OH)₂∥SiO₂ при различных увеличениях, полученная методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM JEOL 6390LA через 20 мин после начала синтеза; цветом отмечен фрагмент стопки гексагональных кристаллов с линейными размерами ~600 нм и толщиной 180 нм.

заданной температуре непосредственно в кварцевом реакторе анализатора с температурной поправкой сигнала от потока обратнорассеянных фотонов на уменьшение интенсивности входного светового потока через стенку реактора за счет поглощения в растущей пленке гидроксида [23].

Морфологию осадков и пленок, их качественный элементный состав определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM JEOL 6390LA. Исследовали также фрагменты стенки реактора с пленкой в условиях равновесия (рис. 2). Фазовый анализ осадков и пленок гидроксида проводили при комнатной температуре на дифрактометре STADI-P (STOE), используя Cu $K_{\alpha I}$ -излучение. Расшифровку рентгенограмм выполняли с помощью библиотеки PDF-2 (ICDD Release 2009), табл. S1, рис. S2.

КР-спектры образцов осадков и пленок на стекле записывали при комнатной температуре на спектрометре RENISHAW-1000 (длина волны лазера $\lambda = 532$ нм, мощность P = 25 мВт), рис. S3.

Электронные спектры пропускания пленок гидроксида никеля на стеклянных подложках в видимом и УФ-диапазоне спектра записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC UV/Vis/Near-IR. Спектры диффузного рассеяния пленок гидроксида никеля записывали в интервале длин волн 220—800 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 UV-vis-NIR с использованием в качестве стандарта порошка сульфата бария BaSO₄.

Кинетику изменения массовой концентрации никеля в реакционном растворе в зависимости от времени контакта фаз по уравнениям (2), (3) исследовали в реакторах с идентичным раствором, помещенных в термостат. В момент времени (τ) от начала нагрева вынимали реактор из термостата и анализировали на содержание Ni отдельно раствор (I), золь гидроксида в объеме раствора (II) и пленку гидроксида на поверхности стенки реактора (III) методом масс-спектрометрии (Elan 9000). Образцы I отделяли фильтрованием реакционного раствора через бумажный фильтр "синяя лента". Перед измерением раствор I подкисляли концентрированной соляной кислотой. Образцы III получали после удаления содержимого стеклянного реактора и однократной промывки поверхности стенок дистиллированной водой путем растворения пленки гидроксида в 25 мл концентрированной соляной кислоты. Образцы осадка II после его отделения на фильтре переносили вместе с фильтром в стеклянный стакан,

растворяли в 25 мл концентрированной соляной кислоты, отделяли фильтрат на фильтре "синяя лента". Содержание никеля в растворах после отбора образцов I–III измеряли методом массспектрометрии в количественном режиме [23]. По результатам анализа вычисляли общее массовое содержание Ni в реакторе и мольную долю никеля в образцах I–III. На рис. S5 приведена типичная изотерма кинетики распределения никеля в объектах I–III от времени (т) в серии экспериментов с постоянными значениями температуры и pH.

Фотокаталитическую активность образцов пленок гидроксида никеля(II) исследовали в виде покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность стенки реактора в стаканах из кварцевого стекла. Реакторы с пленкой гидроксида заполняли исследуемым раствором субстрата бензохинон-гидрохинон (BQ-HQ) объемом 25 мл с концентрацией 0.10 ммоль/л. Перед облучением растворы субстрата приводили в сорбционное равновесие с фотокатализатором в течение 10 мин и далее без перемешивания облучали потоком УФ-света, направленным по нормали к поверхности раствора, при рН 6.8 и температуре 22°С. Источником света служила УФ-лампа с длиной волны $\lambda_{max} = 253$ нм. Концентрацию субстрата в растворе измеряли вольт-амперометрическим методом, подробно описанным ранее [31]. На рис. S6 показано изменение относительной концентрации субстрата со временем облучения раствора пленками фотокатализатора различной толщины.

Исследование электрохимических свойств пленок гидроксида никеля выполняли в щелочном растворе электролита на многоканальном потенциостате-гальваностате Р-2Х (компания Electrochemical Instruments, Черноголовка, Р Φ) по трехэлектродной схеме с AgCl-электродом сравнения и Pt-поляризационным электродом. Электролитом служили растворы КОН с концентрацией 3.0 моль/л, электроактивным материалом – пленка, полученная осаждением β -Ni(OH)₂ на поверхность фольги из нержавеющей стали площадью 0.12 см². Поляризацию электрода проводили в диапазоне от 100 до 800 мВ со скоростью развертки (v) от 5 до 10000 мВ/с. Вид полученных кривых поляризации в координатах ток (I)-потенциал (Е) при различных скоростях развертки потенциала представлен на рис. S7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гетерогенный механизм роста пленок

Результаты термодинамического анализа устойчивости аммиачных комплексов никеля в зависимости от температуры раствора показали, что основной ионной формой состояния Ni(II) в растворе в области pH 8–13 при выбранной общей концентрации аммиака 5.88 моль/кг и стандартной температуре является гексааммиачный комплекс $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Область его устойчивости определяется абсолютной величиной и соотношением концентрации Ni(II), pH и концентрации аммиака в растворе. По мере роста температуры она сужается, перемещаясь в область более низких значений pH (рис. 1, пунктирные линии). Из диаграммы устойчивости видно, что если при 25°C в аммиачном растворе с pH 13 основной

формой является комплекс Ni(NH₃)₆²⁺, то при 55°С и том же значении pH устойчивой формой Ni(II) становится гидроксид Ni(OH)₂. Для начального pH 11 потеря устойчивости ионного комплекса наступит при 95°С. Изменение полей преобладания аммиачных комплексов никеля (символ *a* в формуле) и гидроксидных соединений Ni(II, III) в зависимости от концентрации свободных OH⁻-ионов и температуры иллюстрирует рис. S1: при [OH⁻] = 0.01 моль/л (pH 12) гидроксид никеля не образуется до 80°С (рис. S1a), при [OH⁻] = 0.1 моль/л (pH 13) фаза гидроксида устойчива выше 63°С (рис. S1b). Результаты моделирования подтверждают ведущую роль пересыщения в формировании поликристаллических пленок гидроксида никеля на поверхности стекла [28].

Морфология пленок гидроксида во всем диапазоне температур представляет собой сотовую сетку гексагональных микрокристаллов, описанную ранее [14, 25, 29] (рис. 2). По данным рентгенофазового анализа, пленка обладает набором рефлексов, характерным для брукита β -Ni(OH)₂ $(P\overline{3}m1)$, рис. S2 [32]. В табл. S1 приведены структурные параметры типичной пленки гидроксида никеля, осажденной на поверхности стекла, при температурах от 25 до 95°С; звездочкой отмечены рефлексы, уширение которых вызвано дефектом упаковки плоскостей *ab* [14]. Особенностью микрокристаллов, составляющих первичные частицы пленки β-Ni(OH)₂, является усиление рефлексов от плоскостей [001] по сравнению с изотропными кристаллами золя [32]. С увеличением толщины пленки гидроксида в ней появляется фаза смешанного оксигидроксида никеля(II, III) состава (Ni(OH)₂(NiOOH)_{0.167})_{0.857}, наиболее интенсивный пик которой соответствует брегговскому углу 20 ~ 11.2° (№ 01-089-7111 по PDF-2, ICDD 2009). Ее относительное содержание не превышает 0.1-0.2 мас. %, тем не менее появление фазы NiOOH совместно с Ni(OH)2 выше 60°С согласуется с результатами термодинамического анализа рассматриваемой системы, рис. S1. Подтверждением того, что пленки гидроксида никеля не содержат примеси α -Ni(OH)₂, служат данные КР-спектроскопии (рис. S3); на вставке – фрагмент того же спектра в области валентных колеба-

857

ний связи Ni–O. Интенсивные полосы с частотами 310, 446 и 3600 см⁻¹ соответствуют решеточной моде E_g , решеточной моде A_{1g} и деформационным колебаниям A_{1g} O–H молекул связанной воды в β -Ni(OH)₂ [14].

Установленные из термодинамического анализа области высокотемпературной неустойчивости комплекса $Ni(NH_3)_6^{2+}$ стали основой кинетического исследования роста пленок β -Ni(OH)₂. Пример изменения концентрации никеля со временем, показывающий конкурентный характер гетерогенного роста микрочастиц золя и пленки согласно уравнениям (1)–(3), приведен на рис. S5. Рост массовой концентрации частиц золя и пленки происходит без индукционного периода. Скорость изменения концентрации на начальном этапе процессов с близкой к экспериментальной точностью соответствует кинетической модели необратимой реакции 1-го порядка распада ионов

 $Ni(NH_3)_6^{2+}$ и накопления гидроксида $Ni(OH)_2$ в виде золя (индекс *p*) и пленки (индекс *f*):

$$\frac{d\left[\operatorname{Ni}(\operatorname{NH}_{3})_{6}^{2^{+}}\right]}{dt} = -k_{aq}\left[\operatorname{Ni}(\operatorname{NH}_{3})_{6}^{2^{+}}\right],$$

$$\frac{d[\operatorname{Ni}(\operatorname{OH})_{2}]_{p,f}}{dt} = k_{p,f}[\operatorname{Ni}(\operatorname{OH})_{2}]_{p,f},$$
(4)

где символы в квадратных скобках обозначают мольную концентрацию участвующих в реакциях частиц. Решение (4) для случая накопления продуктов термического распада аммиачного комплекса в гидроксид имеет вид (5):

$$\frac{C}{C_0} = b(p, f) \left(1 - \exp(-k_{p,f}t) \right), \tag{5}$$

где C – текущее значение концентрации никеля (ммоль/л) в виде гидроксида Ni(OH)₂, C_0 – начальное значение концентрации никеля в виде комплекса $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Зависимости вычисленных по экспериментальным данным коэффициентов скорости образования гидроксида никеля в форме осадка (k_p , 1/мин) и пленки (k_f , 1/мин) от температуры подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 3). Найденные энергии активации образования объемных микрокристаллов золя ($\Delta E_n =$ = 131.0 ± 27.0 кДж/моль) и локализованных в пленке частиц гидроксида ($\Delta E_f = 94.0 \pm 24.0$ кДж/моль) значимо различаются. Микрокристаллы гидроксида, формирующие пленку на поверхности стенки реактора, имеют ячеистую морфологию и определенную иерархию размеров [33]. Размер первичных частиц растущих микрокристаллов отождествлен нами с найденной из дифракционных данных по уравнению Дебая–Шерера областью когерентного рассеяния (ОКР), величина которой не меняется с толщиной растущей плен-

ки и составляет ~63 нм (рис. S8). Таким образом, по данным кинетики, конкурентная природа роста микрочастиц золя и пленки гидроксида никеля вызвана энергетическими причинами, а именно различием энергии активации роста микрокристалла в объеме и на поверхности раздела электролит—твердое. Поскольку $\Delta E_n > \Delta E_f$, с увеличением температуры гомогенного раствора ускоряется рост микрокристаллов золя, а уменьшение температуры делает более предпочтительным рост пленки. В целом рост концентрации частиц гидроксида никеля в виде золя и пленки, приведенный на рис. S5, соответствует уравнениям гетерогенных реакций (1)-(3) гидролиза аммиаката никеля. Понижение температуры замедляет рост массовой концентрации пленки и объемного осадка, уравнение (5), рис. 3, рис. S9.

Эволюция размеров микрокристаллов β-Ni(OH)₂ в объеме раствора представляет собой многостадийный процесс (рис. 4). Средний размер частиц золя изменяется со временем синтеза немонотонно, что видно из изменения со временем формы распределения частиц по размерам (полной ширины распределения по размерам на полувысоте, ПШПВ), рис. S10. Характер роста размера частиц β-Ni(OH)₂ зависит от температуры (рис. 4). При 70°С средний размер частиц золя изменяется монотонно от 0 до 10 ОКР (~600 нм), при 75°C наблюдаются две стадии роста размеров частиц золя: первые 20 мин формируются частицы размером 2 ОКР (~120 нм), после 25 мин частицы золя начинают укрупняться, достигая 10 ОКР. Согласно данным [34, 35], по габитусу частицы представляют собой стопки сросшихся плоских кристаллов почти гексагональной формы. На рис. 2 приведен фрагмент пленки β- $Ni(OH)_{2}$, на котором видны гексагональные микрокристаллы (показано цветом) с линейными размерами 600 × 600 × 180 нм, которые на поздних стадиях кристаллизации принимают форму дисков округлой формы с близкими размерами граней и толщиной. Микрокристалл состоит из трех сросшихся пластин шириной 1 ОКР (~60 нм) и диаметром 10 ОКР, что согласуется с данными [36]. Кратность размеров элементов микрокристалла размерам ОКР позволяет следующим образом детализировать схему формирования микрокристаллов золя, предложенную в [25]. Постоянная и почти нулевая величина ξ-потенциала гидроксидных частиц (-9.0 мВ) на всем протяжении формирования золя говорит об отсутствии электростатических затруднений для агрегационного взаимодействия поверхностей растущих микрокристаллов. Формирование на начальном этапе зародышей с размерами 1 ОКР происходит мгновенно в масштабах времени реакции (t). Далее микрокристаллы растут преимущественно за счет объединения боковых граней зародышей



Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов скорости реакции образования осадка (k_p , 1/мин) и пленки (k_f , 1/мин) гидроксида никеля в аммиачном растворе при рН 11.3. Вычисленные энергии активации (ΔE , кДж/моль): $\Delta E_p = 130.7 \pm 27.0$ для образования осадка и $\Delta E_f = 94.4 \pm 23.8$ для пленки.

(наиболее интенсивный рефлекс с индексом (001), рис. S1, рис. 4 [35]) с образованием пластин размерами $10 \times 10 \times 1$ ОКР и срастания их в стопки. Формирование стопок пластин в микрокристалл происходит в растворе электролита, а сростки микрокристаллов образуются на поверхности раздела фаз электролит- стекло со сдвигом плоскостей срастания с индексом (001) из-за дефекта вращательного смещения кристаллографических плоскостей *ab* вокруг оси с и сдвигового смещения по плоскостям ab [14]. По мере роста линейных размеров одиночных пластин у микрокристаллов нарастает, а при последующем формировании их в стопки уменьшается ширина распределения частиц по размерам, вызванная различием средних размеров микрокристаллов вдоль кристаллографической оси с и вдоль плоскостей *ab* стопок растуших микрокристаллов. Согласно теории диффузного рассеяния света, увеличение различий в линейных размерах растущих микрокристаллов вызывает увеличение ПШПВ [37]. Как видно из рис. S10 (вставка), величина ПШПВ со временем кристаллизации возрастает, проходя через максимум. При низких температурах (≤40°С) скорость роста невелика, что ведет к сотовой структуре с тонкими стенками. При высоких температурах (≥60°С) увеличивается скорость объемного роста микрокристаллов и параллельно с этим идет рост плотноупакованных гексагональных стопок микрокристаллов в пленке. Описанный конкурентный механизм роста качественно объясняет различия в морфологии пленки гидроксида никеля, связанные с температурой синтеза [25].

Особенности коллоидно-химического процесса, представленного на рис. 4, относятся к геометрии и морфологии растущих микрокристаллов золя. Они отличаются от концентрационных характеристик процесса массовой кристаллизации и дополняют их (рис. S5). Данные рис. 4 показывают, как изменяется со временем протекания реакций (1)-(3) средний размер растущих микрокристаллов золя гидроксида в объеме реакционного раствора в масштабе размера первичных частиц растущих микрокристаллов. При 7°С увеличение среднего размера частиц золя в растворе происходит более интенсивно, чем при 75°С. Экспериментальные трудности не позволяют сопоставить скорость изменения средних размеров микрокристаллов золя со скоростями роста размеров отдельных фракций микрокристаллов в объеме золя и на поверхности раздела фаз жидкость-твердое.

Электрохимическая активность пленок

Кристаллическая структура и ячеистая морфология получаемых пленок, их развитая поверхность делают композиты на основе гидроксида и оксида никеля перспективными материалами для элементов со сверхвысокой емкостью [8, 10, 11, 13, 14, 26, 30, 32, 38]. Изотермы катодно-анодной поляризации показывают (рис. S7A), что при скорости развертки потенциала *v* от 5 до 30 мB/с расстояние между анодным (0.47 В) и катодным



Рис. 4. Динамика изменения размера (Dh) коллоидных частиц β -Ni(OH)₂ в ячейке спектрометра при 70 и 75°С. ОКР – область когерентного рассеяния (63 нм) по данным ренттеновской дифракции, рис. S2. На вставке показан участок поверхности пленки β -Ni(OH)₂ через 20 мин после начала синтеза, цветом выделен фрагмент стопки микрокристаллов с линейными размерами ~600 нм и толщиной ~180 нм.

(0.61 В) пиками составляет 131 мВ (>59 мВ), а высота пика анодного тока практически в 2 раза больше катодного тока. Это характерно для необратимых электрохимических процессов. Увеличение интенсивности тока с ростом v представляет суперпозицию фарадеевского (когда ток $I \sim v^{1/2}$) и емкостного вклада (ток $I \sim v$). На рис. S7Б предэмпирическая зависимость ставлена slope $b = \frac{d \lg(I)}{dv}$ от потенциала *E*. В области E = 0.4 - 0.5В значение производной slope $b \sim 1$. Оценка емкостной части вклада в ток обмена для этой области дает $I/(vS) = -0.001154 \frac{\Phi}{cM^2} = 3100 \Phi/\Gamma$, где S - рабочая площадь электрода. В области потенциалов 0.55-0.65 B slope $b \sim 0.5$ и ток определяются главным образом фарадеевским вкладом, связанным с протеканием гетерогенной редокс-реакции с участием NiOOH: $Ni(OH) \parallel SiO + OH^{-}$

$$\approx \text{NiOOH} \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \leftarrow (6)$$

Прямым свидетельством возможности самопроизвольного протекания редокс-реакции (6) при контакте пленки β -Ni(OH)₂ с кислородом воздуха служит появление на рентгенограммах пленок гидроксида никеля фазы твердого раствора (Ni(OH)₂(NiOOH)_{0.167})_{0.857} по данным библиотеки PDF-2 (рис. S2). При скорости $v \leq 10$ B/с пленка успевает накопить полный заряд, что является преимуществом полученных композитов как полупроводников со сверхвысокой емкостью.

Φ отокаталитическая активность пленок

Эксперименты по кинетике фотоокисления субстрата на пленках гидроксида никеля, осажденных на внутреннюю поверхность стеклянного реактора, показали, что изменение концентрации субстрата C(t) описывается на начальной стадии уравнением необратимой реакции первого порядка относительно концентрации субстрата $\partial C(t)/\partial t = -kC(t)$ (рис. S6). Найденный порядок величины константы скорости k соответствует данным [39], и скорость фотоокисления k увеличивается с толщиной пленки катализатора (рис. 5а). Согласно результатам квантово-химического моделирования взаимодействия УФ-излучения с монокристаллом β-Ni(OH)₂, выполненного с помощью программы VASP [16], поглощение фотонов в слое гидроксида толщиной <100 нм при энергии фотонов <4 эВ (длина волны <300 нм) пренебрежимо мало, $I(L)/I(0) \sim 1$ (рис. 56). Монотонное уменьшение ширины оптической щели ΔE с ростом толщины слоя катализатора эквивалентно увеличению длины свободного пробега фотонов в материале (L), росту концентрации электронно-дырочных пар и, как следствие, увеличению скорости фотоокисления субстрата (рис. 5). Таким образом, изменяя толщину пленки β -Ni(OH)₂, можно регулировать скорость фотоокисления субстрата УФ-излучением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов термодинамического и кинетического исследования динамики изменения коллоидно-химического состояния растущих частиц β -Ni(OH)₂ в работе установлен конкурентный характер роста микрокристаллов гидроксида в виде золя и пленки. Скорость роста массовой концентрации фазы в объеме и в виде пленки на поверхности раздела раствор—твердое контролируется химической стадией распада преобладающего в условиях синтеза комплекса

 $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Поскольку энергия активации различна для кинетических маршрутов роста микрокристаллов в объеме раствора и на поверхности раздела раствор-стенка, это приводит к предпочтительному росту концентрации золя гидроксида в объеме раствора и размера микрокристаллов при повышенных температурах и к росту массовой концентрации гидроксида в пленке при пониженных температурах системы. Впервые экспериментально установлена стадийность кристаллизационного роста со временем И предложена интерпретация изменения размеров и морфологии микрокристаллов β-Ni(OH)₂ в золе



Рис. 5. Изменение интенсивности света I(L) с глубиной проникновения (L) в монокристалл β -Ni(OH)₂ по данным расчета методом VASP [21]. На вставке приведено изменение оптической щели ΔE и коэффициента скорости фото-окисления $-\lg(k)$ с толщиной пленки d, d_0 – толщина одного слоя ~600 нм.

и пленке, зависящая от энергии активации роста и температуры в системе. Охарактеризованы электрохимическая и фотокаталитическая активность синтезированных пленок β -Ni(OH)₂, предложена квантово-химическая интерпретация полученных данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № АААА-А18-118111290051-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительные материалы (рис. S1-S10 и табл. S1) к статье доступные по doi 10.31857/S0044457X22060204

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мокрушин С.Г. //* Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. № 8. С. 1082.

- Mokrushin S.G. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1945. V. 47. P. 113.
- Chan I.-M., Hong F.C. // Thin Solid Films. 2004. V. 450. № 2. P. 304. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.022
- 4. *Moulki H., Faure C., Mihelcic M. et al.* // Thin Solid Films. 2014. V. 533. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.154
- Hotovy I., Spiess L., Predanocy M. et al. // Vacuum. 2014. V. 107. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.04.012
- Bandara J., Divarathne C.M., Nanayakkara S.D. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2004. V. 81. № 4. P. 429. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.11.027
- 7. *Wager J.F.* // Science. 2003. V. 300. P. 1245. https://doi.org/10.1126/science.1085276
- Lan W., Tang G., Sun Y. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 2741. https://doi.org/10.1007/s10854-015-4085-x
- 9. *Ling-kuan M., Wei-ping Y.* // Cailiao Rechuli Xuebao. 2006. V. 17. № 5. P. 17. (in Chinese)
- 10. *Zhen-zhen Zh., Wen-bin N., Neng-yue G. et al.* // Dianhuaxue. 2011. V. 17. № 3. P. 292. (in Chinese)
- 11. *Tao L., Fei W., Shao-hui X. et al.* // Huadong Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 2012. V. 5. P. 1. (in Chinese)
- 12. *Meng-qi G., Jie Zh., Jing X. et al.* // Biaomian Jishu. 2015. V. 44. № 1. P. 47. (in Chinese)

- Zhiguo Zh., Hua H., Liguang W. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 412. № 128617. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128617
- Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C. et al. // Proc. R. Soc. 2015. V. 471. Art. 20140792. https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792
- 15. *Hayat Kh., Gondal M.A., Khaled M.M. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 336. № 1–2. P. 64. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.12.011
- Davoud Y., Akbar Z. A., Mohammad J. // Water Environ. J. 2019. V. 33. № 2. P. 167. https://doi.org/10.1111/wej.12387
- 17. *Qamar M., Gondal M.A., Yamani Z.H. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 341. № 1-2. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.03.029
- Quan G., Jianni L., Ziwei G. et al. // Faming Zhuanli Shenqing. 2017. CN 106694015. A 20170524. (in Chinese)
- Ochiai T., Fujishima A.J. // Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2012. V. 13. P. 247. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001
- Varshney G., Kanel S.R., Kempisty D.M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.011
- Lai C.W., Lee K.M., Juan J.C. // Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Spr. / Eds. Pradhan D. et al. Cham: Springer, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_7
- Kozhevnikova N.S., Markov V.F., Maskaeva L.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 12. Р. 2399. [Кожевникова Н.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1752.] https://doi.org/10.1134/S0036024420120134
- Polyakov E.V., Tzukanov R.R., Volkov I.V. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020.
 V. 11. № 5. P. 601. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-5-601-607
- 24. *Черемухин Ю.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1977. 138 с.
- Patil U.M., Gurav K.V., Hkim J. et al. // Bull. Mater. Sci. 2014. V. 37. № 1. P. 2. https://doi.org/10.1007/s12034-014-0617-x

- Avena M.J., Vazquez M.V., Carbonio R.E. et al. // J. Appl. Electrochem. 1994. V. 24. P. 256. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.498-499.612
- Guire M.R.D., Bauermann L.P., Parikh H. et al. Chemical Bath Deposition. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films / Eds. Waser R. et al. Vienna: Springer, 2013. P. 319. https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8 14
- 28. *Presto S., Giraudb D., Testino A. et al.* // Thin Solid Films. 2014. V. 552. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.008
- 29. Gomaa M.M., Boshta M., Farag B.S. et al. // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 711. https://doi.org/10.1007/s10854-015-3807-4
- Patil U.M., Gurava K.V., Fulari V.J. et al. // J. Power Sources. 2009. V. 188. P. 338. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.136
- Polyakov E.V., Krasilnikov V.N., Gyrdasova O.I. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5. № 4. P. 553.
- 32. Khemiy O.M., Yablon L.S., Budzulyak I.M. et al. // J. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2016. V. 3. № 1. P. 23. https://doi.org/10.15330/jpnu.3.1.23-28
- Shveikin G.P., Polyakov E.V., Denisova T.A. et al. // Int. J. Nanotechnology. 2006. V. 3. № 1. P. 39. https://doi.org/10.1504/IJNT.2006.008736
- 34. *Yuxi Xu, Xiaoqing Huang, Zhaoyang Lin et al.* // Nano Res. 2013. V. 61. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1007/s12274-012-0284-4
- 35. Yajun Qi, Hongyan Qi, Jinhua Li et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 4221. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.047
- Yua J.-H., Nama S.-H., Gila Y.E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 532. P. 147441.
- 37. Куликов К.Г., Кошлан Т.В. // Журн. тех. физики. 2015. Т. 85. № 127. С. 26. [Kulikov K.G., Koshlan T.V. // Technical Physics. 2015. V. 60. № 12. Р. 1758.]
- Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1292. https://doi.org/10.1134/S0036023620090193
- Martínez Sánchez C., Regmi C., Lee S.W. et al. // Topics in Catalysis. 2021. V. 64. P. 73. https://doi.org/10.1007/s11244-020-01295-y

___ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.31+544.527.5

КАТИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА La₂NiMnO₆ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ

© 2022 г. А. Б. Никольская^{*a*}, С. С. Козлов^{*a*}, О. К. Карягина^{*a*}, О. В. Алексеева^{*a*}, О. В. Альмяшева^{*b*, *c*}, Д. Д. Аверкиев^{*b*}, П. В. Кожуховская^{*b*}, О. И. Шевалеевский^{*a*}, *

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^сФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26,

Санкт-Петербург, 194021 Россия *e-mail: shevale2006@yahoo.com

Поступила в редакцию 01.12.2021 г. После доработки 04.02.2022 г. Принята к публикации 07.02.2022 г.

С использованием метода глицин-нитратного горения синтезированы нанопорошки сложных оксидов со структурой двойного перовскита La₂Ni_{1-x}Fe_xMnO₆ (x = 0, 0.2, 0.4). На основе полученных материалов изготовлены тонкие наноструктурированные слои, которые были исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии в УФ и видимой областях. Показано, что внедрение ионов Fe³⁺ в кристаллическую структуру La₂NiMnO₆ в малой концентрации (x = 0.2) приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Для определения фоточувствительности тонких слоев La₂Ni_{1-x}Fe_xMnO₆ на их основе сформированы диоды Шоттки и исследованы их фотовольтаические характеристики в темноте и в стандартных условиях освещения AM1.5G. Установлено, что катионное допирование ионами Fe³⁺ в низкой концентрации повышает фоточувствительность тонкого слоя La₂NiMnO₆ на ~7%. Представленные результаты открывают новые возможности для использования неорганических перовскитных материалов для солнечной фотовольтаики.

Ключевые слова: фоточувствительность, солнечная фотовольтаика, перовскитные материалы **DOI:** 10.31857/S0044457X22060174

введение

В последнее годы в области солнечной фотовольтаики проводятся многочисленные исследования, направленные на разработку и совершенствование перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) [1, 2]. В традиционных ПСЭ в качестве светочувствительного фотоактивного слоя используются тонкие слои органо-неорганических гибридных материалов с перовскитоподобной структурой и общей формулой ABX₃ (А = $= CH_3NH_3^+, HC(NH_2)_2^+, B = Pb^{2+}, Sn^{2+}, X = I^-, Br^-,$ Cl-), которые наносятся на поверхность фотоэлектрода, выполненного на основе широкозонного полупроводника [3–5]. В настоящее время эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (КПД) в лабораторных образцах ПСЭ в условиях стандартного освещения AM1.5G (1000 Вт/м²) составляет более 26% [6, 7] и приближается к КПД традиционных солнечных

элементов на основе кристаллического кремния. Основная проблема данного вида ПСЭ заключается в низкой стабильности их фотоэлектрических характеристик, что обусловлено быстрой деградацией перовскитного материла в условиях высокой влажности, на открытом воздухе и при перепадах температуры окружающей среды [8, 9]. Другим сдерживающим фактором широкого применения традиционных ПСЭ является применения в высокоэффективных ПСЭ перовскитных соединений, содержащих токсичные иона свинца Pb²⁺ [10, 11]. В связи с этим в настоящее время идет активный поиск новых видов перовскитных материалов на основе неорганических соединений, включая сложные оксиды, которые должны быть безопасными для окружающей среды и обладать высокой долговременной стабильностью с целью их использования в солнечной фотовольтаике.

Недавно показано, что в качестве фоточувствительного слоя в ПСЭ могут использоваться двойные перовскиты вида A₂B'B"O₆ (А – ионы щелочноземельных или редкоземельных элементов, В'/В" – ионы переходных металлов) [12, 13]. Например, такие неорганические соединения, как Ln_2NiMnO_6 , где Ln = La, Eu, Dy или Lu, xaрактеризуются узкой шириной запрещенной зоны и большим временем жизни носителей заряда. В отличие от органо-неорганических перовскитов данные соединения обладают высокой стабильностью и не деградируют при постоянном освещении и на открытом воздухе [14]. Соединение La_2NiMnO_6 (LNMO) привлекает к себе больше внимания, так как для его получения используются простые методы синтеза, как отмечается в работе [15]. На сегодняшний день в мире имеется ограниченное число работ по конструированию и исследованию ПСЭ на основе LNMO, и полученные в них величины КПД в условиях стандартного освещения АМ1.5G не превышают 1% [14]. Для лучшей адаптации материала на основе LNMO к требованиям, обеспечивающим эффективное использование в ПСЭ, может быть применено катионное допирование, что позволяет изменять параметры кристаллической решетки, варьировать величину ширины запрещенной зоны и, как следствие, улучшать транспортные характеристики соединения [16, 17]. Показано, что введение ионов различной природы в В'-позицию решетки LNMO может значительно улучшить электронные свойства этого материала и повысить в нем концентрацию носителей заряда [18].

В настоящей работе методом глицин-нитратного горения синтезированы наночастицы двойных перовскитов $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ (x = 0, 0.2, 0.4). Структура и свойства полученных материалов исследованы методами рентгеноструктурного анализа (**PCA**), рентгенофлуоресцентного анализа (**PФлA**), рентгеноспектрального микроанализа (**PCMA**) и сканирующей электронной микроскопии (**CЭМ**). Проведены измерения оптических и фотофизических характеристик синтезированных соединений. Полученные результаты демонстрируют новый подход к технологии разработки и использования материалов со структурой двойного перовскита в солнечной фотовольтаике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки La₂Ni_{1 – x}Fe_xMnO₆ (x = 0, 0.2, 0.4) были синтезированы методом глицин-нитратного горения из соответствующих солей согласно методике, описанной в [19]. Для получения прекурсора к смеси водных растворов нитрата лантана(III) (La₂(NO₃)₃ · 6H₂O, х. ч., ТУ 6-09-4676-83), нитрата никеля(II) (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, ч. д. а., ГОСТ 4055-78), нитрата железа(III) (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, ч., ГОСТ 4111-74) и сульфата марганца(II) (MnSO₄ · 5H₂O, ч. д. а., ГОСТ 435-76), взятых в эквимолярных количествах, добавляли глицин (H₂NCH₂COOH, х. ч., ГОСТ 5860-75) в количестве, обеспечивающем заданное соотношение количества глицина к количеству нитрат-ионов (G/N). В настоящей работе процесс горения был реализован при соотношении G/N = 0.55. Полученный раствор нагревали до полного испарения воды и последующего самовоспламенения.

Для получения паст нанопорошки смешивали с уксусной кислотой, терпинеолом, этилцеллюлозой и этанолом согласно способу, указанному в [20]. После ультразвуковой обработки методом скрин-принтинга пасты наносили на поверхность проводящих стеклянных подложек (FTO conductive glass, Solaronix, $2 \times 2 \text{ см}^2$) с последующим отжигом при 500°C в течение 1 ч [21]. Полученные тонкие слои на основе La₂Ni_{1 – x}Fe_xMnO₆ толщиной ~1 мкм использовали для конструирования диодов Шоттки. Для формирования токопроводящего контакта диода Шоттки на поверхность тонких слоев La₂Ni_{1 – x}Fe_xMnO₆ методом термического напыления наносили полупрозрачный слой золота (Au) толщиной 50 нм.

Структурные характеристики порошков соединений $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ и тонких слоев на их основе определяли по данным РСА. Дифрактограммы снимали на порошковом дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия) при комнатной температуре в монохроматизированном Си K_{α} -излучении ($\lambda = 1.5405$ Å). Размер кристаллитов рассчитывали по профилю линий рентгеновской дифракции с использованием программного комплекса SmartLab Studio II.

Элементный состав порошков определяли методом РФлА на приборе Spectroscan GF-2 и РСМА с использованием сканирующего электронного микроскопа (Vega3 Tescan) с энергодисперсионным анализатором EDAX.

Морфологию поверхности перовскитных слоев изучали методом СЭМ с помощью микроскопа Hitachi SU8000 (Япония). Оптические характеристики тонких слоев $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ исследовали в диапазоне 300–1400 нм на UV-vis спектрофотометре Shimadzu UV-3600 (Япония) с использованием интегрирующей сферы ISR-3100. Измерения фотоэлектрических характеристик сконструированных диодов Шоттки проводили как в темноте, так и в стандартных условиях освещения AM1.5G (1000 Вт/м²) с использованием имитатора солнечного излучения Abet Technologies Solar Simulator (США) с ксеноновой лампой. Вольтамперные характеристики записывали на измерительной системе Keithley 4200-SCS (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов La₂Ni_{1 – x}Fe_xMnO₆ (x = 0, 0.2, 0.4), на основании анализа которых можно заключить, что метод глицин-нитратного горения позволяет синтезировать соединения заданного фазового состава. Представленные на рис. 1 дифрактограммы, по данным работы [22], свидетельствуют о наличии в образце фазы на основе La₂NiMnO₆ моноклинной модификации (пр. гр. $P2_1/n$). Также на дифрактограммах фиксируются малоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к следовым количествам La₂NiO₄.

Химический состав образцов $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ (x = 0, 0.2, 0.4), определенный методами РСМА и РФлА, приведен в табл. 1. Согласно представленным данным, соотношение La : Ni : Fe : Mn соответствует заданному при синтезе в пределах погрешности использованного метода анализа. Также в табл. 1 представлены результаты оценки среднего размера кристаллитов полученных образцов, который составляет около 20 нм.

Для измерения оптических характеристик и фоточувствительности тонких пленок на основе двойных перовскитных оксидов порошки на основе $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ (x = 0, 0.2, 0.4) смешивали с органическими материалами для получения густых паст, которые наносили тонкими слоями на проволяшие стеклянные подложки с последующим отжигом при температуре 500°C для удаления органических компонентов. На рис. 2 представлены снимки СЭМ поверхности полученных таким образом образцов, на которых хорошо просматривается пористая структура слоев. Можно заметить, что структура тонкого слоя на основе недопированного LNMO характеризуется большим количеством макропор (рис. 2а), однако их число заметно снижается при допировании образцов ионами железа (рис. 2б). Таким образом, образец La₂Ni_{0.8}Fe_{0.2}MnO₆ характеризуется более однородной и плотной микроструктурой, что может являться существенным фактором для повышения эффективности ПСЭ при использовании этого материала в качестве светопоглощающего



Рис. 1. Дифрактограммы образцов $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ (x = 0, 0.2, 0.4), полученных методом глицин-нитратного горения.

слоя. В случае более высоких концентраций допирования ионами железа (x = 0.4), напротив, структура тонкого слоя ухудшается, и в образце La₂Ni_{0.6}Fe_{0.4}MnO₆ наблюдается высокая агломерация частиц с формированием кластеров большого размера (рис. 2в), что может рассматриваться как негативный фактор для использования в конструкции ПСЭ.

Уменьшение размера пор и увеличение степени однородности тонкого слоя LNMO при допировании ионами железа можно объяснить процессом частичного упорядочения катионов В' и В" в кристаллической решетке искомого материала. Катионная подрешетка соединения La₂NiMnO₆ разупорядочена, а Ni и Mn являются переменно-валентными катионами и могут находиться в перовските частично в двух- и трехвалентном состоянии (Ni) и в трех- и четырехвалентном состоянии (Mn). Появление ионов Fe³⁺ в соединении в малой концентрации, вероятно, приводит к стабилиза-

Таблица 1. Химический состав и средний размер кристаллитов порошков на основе $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ (x = 0, 0.2, 0.4)

x	Метод	Химический состав, мол. %				Средний размер
		La	Ni	Fe	Mn	кристаллитов, нм
0	РСМА	52.5	25.6	0.0	21.9	18 ± 1
0.2	PCMA	46.7	25.4	6.6	21.3	20 ± 1
	РФлА	50.9	22.2	5.7	21.2	
0.4	PCMA	48.2	15.7	12.1	24.0	20 ± 1
	РФлА	47.8	15.5	11.4	25.3	



Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности тонких слоев $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$. a - x = 0, 6 - x = 0.2, B - x = 0.4.



Рис. 3. Кривые Тауца для тонких слоев $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$.

ции ионов Ni^{2+} и Mn^{4+} в кристаллической решетке перовскита $La_2Ni_{0.8}Fe_{0.2}MnO_6$ [23].

Численные значения оптической запрещенной зоны Е_g для полученных наноструктурированных слоев соединений вида La₂Ni_{1-x}Fe_xMnO₆ были получены на основе анализа данных по диффузному отражению для UV-vis спектра оптического поглощения и вычислены для прямых переходов графической экстраполяцией линейных участков зависимостей $(\alpha h v)^2$, где α – коэффициент оптического поглощения, от энергии фотона (рис. 3) [24]. Величины Eg для недопированного и допированного в малой концентрации (x = 0.2) соединения LNMO составили 1.18 и 1.28 эВ соответственно. Следует отметить, что полученное экспериментальное значение ширины запрещенной зоны для допированного образца близко по величине к оптимальному значению $E_g = 1.34 \ \Im B$, при котором, согласно пределу эффективности Шокли-Квизера, достигается максимум эффективности солнечного элемента с одним *p*-*n*-переходом [25]. Кроме того, полученное значение показывает, что соединение La₂Ni_{0.8}Fe_{0.2}MnO₆ может поглощать большую часть солнечного спектра по сравнению с используемым в традиционных ПСЭ органо-неорганическим соединением CH₃NH₃PbI₃ с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.5 - 1.6$ эВ [26]. Таким образом, допирование ионами Fe³⁺ в малой концентрации сложного оксида со структурой двойного перовскита вида LNMO позволяет оптимизировать структурные и оптические параметры тонких слоев на его основе для применения в солнечной фотовольтаике.

Синтезированные тонкие наноструктурированные слои La₂Ni_{1 - x}Fe_xMnO₆ использовали для формирования светопоглощающих устройств на основе диода Шоттки. Схема сконструированного диода Шоттки на проводящей стеклянной подложке со структурой стекло/FTO/La₂Ni_{1-x}Fe_xMnO₆/Au приведена на рис. 4а. Исследование вольт-амперных характеристик устройства (рис. 4б) в темноте и при стандартном освещении (1000 Bт/м², AM1.5G) продемонстрировало выпрямляющее поведение с диодной характеристикой. Показано, что диодный ток I(A) значительно усиливается при освещении, и его значение оказывается больше в допированном Fe³⁺ образце. Величины фоточувствительности диодного устройства, которое вычисляли как соотношение $I_{\text{свет}}/I_{\text{темнота}}$, составили 1.23 и 1.31 при напряжении 1 В для



Рис. 4. Схема диодов Шоттки на основе тонких слоев $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$ (а), и вольт-амперные характеристики, полученные для них в темноте и на свету (б).

недопированного и допированного образцов LNMO соответственно. Таким образом, катионное допирование LNMO ионами Fe^{3+} в малых концентрациях позволяет не только улучшить структурные и оптические свойства тонких слоев на его основе, но и повысить фоточувствительнось диода Шоттки на ~7%.

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что катионное допирование сложных оксидов со структурой двойного перовскита в В'позиции оказывает влияние как на размеры синтезируемых частиц на основе данного соединения, так и на его структурные характеристики. На основании оптоэлектронных параметров можно утверждать, что допирование La₂NiMnO₆ ионами Fe³⁺ в низких концентрациях приводит к оптимизации оптических и фотоэлектрических параметров фоточувствительных слоев, что позволяет использовать соединение La₂Ni_{0.8}Fe_{0.2}MnO₆ в качестве нового перспективного материала для применения в солнечной фотовольтаике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода глицин-нитратного горения синтезированы нанопорошки недопированного и допированного ионами железа соединений La₂Ni_{1-x}Fe_xMnO₆ (x = 0, 0.2, 0.4). Результаты оптических измерений показали, что для образца La₂Ni_{1-x}Fe_xMnO₆ (x = 0.2) ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 1.3$ эВ, это значение является оптимальным для светопоглощающих материалов, используемых в солнечной фотовольтаике. Фоточувствительность тонких наноструктури-

рованных слоев на основе $La_2Ni_{0.8}Fe_{0.2}MnO_6$ увеличивается на 7% по сравнению с недопированным соединением La_2NiMnO_6 . Таким образом, в работе исследованы оптические и фотоэлектрические свойства синтезированного сложного оксида со структурой двойного перовскита на основе La_2NiMnO_6 . Установлено, что катионное допирование ионами железа в низкой концентрации позволяет значительно улучшить оптоэлектронные характеристики соединения для его использования в качестве нового перспективного материала для солнечной фотовольтаики.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-69-47124).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Shubbak M.H. // Renew. Sustain. Energ. Rev. 2019. V. 115. P. 109383. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109383

- 2. *Green M.* // Progr. Energ. 2019. V. 1. № 1. P. 013001. https://doi.org/10.1088/2516-1083/ab0fa8
- Lu H., Krishna A., Zakeeruddin S.M. et al. // iScience. 2020. V. 23. P. 101359. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101359
- Tejeda A., Choy W.C.H., Deleporte E. et al. // J. Phys. Appl. Phys. 2020. V. 53. P. 070201. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab59b2
- Ansari M.I.H., Qurashi A., Nazeeruddin M.K. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2018. V. 35. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002
- Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. 2021. V. 29. P. 657. https://doi.org/10.1002/pip.3444
- 7. Park N.G. // Adv. Energ. Mater. 2020. V. 10. P. 1903106. https://doi.org/10.1002/aenm.201903106
- Bisquert J., Juarez-Perez E.J. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 5889. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b00613
- Wang H.-Q., Wang S., Chen L. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111278. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111278
- Schileo G., Grancini G. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 67. https://doi.org/10.1039/D0TC04552G
- Su P., Liu Y., Zhang J. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 2812. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00503
- Yin W.-J., Weng B., Ge J. et al. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 442.
- https://doi.org/10.1039/C8EE01574K 13. *Lan C., Zhao S., Xu T. et al.* // J. Alloys. Compd. 2016.
- V. 655. P. 208. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.187
- Sheikh M.S., Ghosh D., Dutta A. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 226. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.08.027

- Kumar M., Raj A., Kumar A. et al. // Opt. Mater. 2021.
 V. 111. P. 110565. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110565
- 16. Xu X., Zhong Y., Shao Z. // Trends Chem. 2019. V. 1. P. 410. https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.006
- Afroze S., Karim A.H., Cheok Q. et al. // Front. Energ. 2019. V. 13. P. 770. https://doi.org/10.1007/s11708-019-0651-x
- Shi J., Gan H., Wang C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 6516. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.025
- Popkov V.I., Almjasheva O.V., Semenova A.S. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 7163. https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1
- Nikolskaia A., Vildanova M., Kozlov S. et al. // Sustainability. 2020. V. 12. P. 788. https://doi.org/10.3390/su12030788
- Ito S., Chen P., Comte P. et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. 2007. V. 15. P. 603. https://doi.org/10.1002/pip.768
- 22. Bull C.L., Gleeson D., Knight K.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 29. P. 4927. https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/29/304
- Hossain A., Atique Ullah A.K.M., Guin P.S. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 93. P. 479. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05054-8
- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627. https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224
- 25. Park N.-G., Segawa H. // ACS Photonics. 2018. V. 5. P. 2970. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00124
- 26. Yang Z., Rajagopal A., Jen A.K.Y. // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1704418. https://doi.org/10.1002/adma.201704418

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.62+544.032.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ АНОДИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА

© 2022 г. Н. А. Ширин^{*a*}, И. В. Росляков^{*a*, *b*}, М. В. Берекчиян^{*a*}, Т. Б. Шаталова^{*a*}, А. В. Лукашин^{*a*, *b*}, К. С. Напольский^{*a*, *c*, *}

^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^cМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия *e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г. После доработки 22.02.2022 г. Принята к публикации 22.02.2022 г.

Анодное окисление алюминия в кислотных электролитах приводит к формированию на поверхности металла пористых оксидных пленок. Одним из способов управления функциональными свойствами данного материала является термическая обработка. В данной работе проведено анодирование алюминиевого сплава A5005 в 0.3 М растворе серной кислоты в кинетическом режиме. Предложена многоступенчатая программа термической обработки, которая позволяет проводить контролируемую двухстадийную кристаллизацию исходно аморфного анодного оксида алюминия с сохранением пористой структуры. На первой стадии происходит кристаллизация анодного оксида алюминия в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 , сопровождающаяся удалением из его структуры примесей электролита и увеличением удельной площади поверхности до 42 м²/г за счет формирования мезопористой структуры. Последующая термическая обработка при 1200°С приводит к формированию пленок α - Al_2O_3 со средним размером зерен 4 мкм с сохранением пористой структуры со средним диаметром пор 26 нм. Следствием кристаллизации исходно аморфного анодного оксида алюминия является увеличение его химической устойчивости на несколько порядков, что обусловливает перспективы применения разработанных методик для создания мембран, способных к функционированию в агрессивных средах, и носителей катализаторов.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, анодирование, сплав A5005, кристаллизация, пористый α -Al₂O₃

DOI: 10.31857/S0044457X22060277

введение

Анодный оксид алюминия (АОА), получаемый путем электрохимического окисления (анодирования) алюминия и его сплавов в кислотных электролитах – широко известный пористый материал с гексагональной упаковкой цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности металла. Возможность регулировки параметров пористой структуры (диаметра пор, расстояния между порами и толщины оксидного слоя) в широком диапазоне за счет изменения условий анодирования определяет разнообразное применение АОА в науке и технике. В частности, на основе АОА созданы высокопроницаемые и высокоселективные мембраны для разделения газов [1, 2], шаблоны для нанонитей и нанотрубок различного состава [3–5], а также наноструктурированные поверхности [6, 7], каталитически

[8, 9] и оптически активные материалы [10, 11], фотонные кристаллы [12].

Несмотря на широкое распространение анодирования для защиты от коррозии и декорирования изделий из алюминиевых сплавов, в большинстве научных работ, посвященных синтезу и модификации пленок АОА, в качестве исходного металла использовали высокочистый алюминий (99.99–99.999%) в виде поликристаллических фольг [13] и монокристаллов [14]. Для расширения перспектив практического применения АОА ведутся исследования особенностей формирования пористых пленок на алюминии технической чистоты. Показано, что примеси различных элементов (Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Ti, Zn и др.) влияют на параметры структуры АОА и, в частности, приводят к меньшей упорядоченности системы пор [15, 16]. Причиной подобного поведения является отличное от высокочистого алюминия электрохимическое поведение интерметаллических частиц, которые содержатся в сплавах [17]. Кроме того, инородные включения могут приводить к неоднородной толщине оксидного слоя [18].

Термическое поведение оксидных пленок на поверхности алюминиевых сплавов менее изучено. Сплавы с высоким содержанием второго компонента (~60% титана или железа) при анодировании дают пористые пленки, состоящие из смеси аморфных оксидов. Отжиг при ~800°С приводит к формированию соответствующих кристаллических оксидов, а также смешанных оксидов (FeAl₂O₄, Al₂TiO₅) [19, 20]. Для сплавов с содержанием примесных элементов <5% рассмотрено поведение АОА при отжиге без отделения от металла в пределах 600°С [21, 22]. Авторы показали постепенное увеличение химической устойчивости пористого материала с увеличением температуры отжига. При этом кристаллизация аморфного АОА после отделения от подложки наблюдается в температурном интервале, аналогичном использованию высокочистого алюминия [21]. Таким образом, информация о термическом поведении АОА, полученного анодированием сплавов алюминия с содержанием основного компонента >95%, носит фрагментарный характер, а данные о кристаллизации в фазу α -Al₂O₃ отсутствуют.

Цель работы — разработка методики управляемой кристаллизации AOA, полученного анодированием алюминиевого сплава A5005 в сернокислом электролите, в фазу α -Al₂O₃ с сохранением электрохимически сформированной системы пор. Прослежены изменения морфологии, фазового состава и кристаллической структуры AOA в диапазоне температур до 1200°С. Впервые на различных стадиях отжига исследованы практически значимые функциональные характеристики (удельная площадь поверхности, химическая устойчивость) пористых пленок AOA, полученных анодированием алюминия технической чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом для получения пористых пленок АОА служил сплав А5005 (соответствует марке АМг1 по ГОСТ 4784-97) в виде листов с толщиной 2 мм. Данный сплав содержит от 97 до 97.6 мас. % алюминия и в качестве основных легирующих компонентов – от 0.5 до 1.1 мас. % магния, не более 0.7 мас. % железа и не более 0.3 мас. % кремния. На предварительном этапе для очистки поверхности металла от механических и химических загрязнений, а также уменьшения шероховатости проводили электрохимическую полировку по ранее предложенной методике [23].

Анодное окисление металла осуществляли в тефлоновой двухэлектродной электрохимической ячейке при 25 В с использованием 0.3 М раствора H₂SO₄ в качестве электролита, который охлаждали до ~1°С и интенсивно перемешивали. Лист сплава А5005, который выступал в качестве анода, прижимали ко дну ячейки с помощью винтового механизма с уплотнением в виде витонового кольца (внутренний диаметр 3.2 см). Таким образом, электролит контактировал лишь с одной поверхностью листа алюминиевого сплава. Катодом служило титановое кольцо диаметром 3 см, расположенное на расстоянии 8 см от анода. Продолжительность процесса контролировали кулонометрически, используя экспериментально определенный удельный заряд, равный 2.2 Кл/(см² мкм). Анодирование прекращали, когда толщина АОА достигала 50 мкм.

После анодирования оставшийся алюминий удаляли в растворе, содержащем 10 об. % Br_2 в CH₃OH, при комнатной температуре. Для получения пленок со сквозными открытыми порами проводили химическое травление сплошного барьерного слоя на нижней поверхности АОА в 5 мас. % H_3PO_4 при температуре 60°C в течение 100 с.

Отжиг АОА проводили в печи Nabertherm L5/12 на воздухе между двумя корундовыми пластинами для предотвращения механических деформаций (изгибания). Температурный режим отжига подробно рассмотрен в разделе "Обсуждение результатов".

Синхронный термический анализ (СТА) с масс-спектрометрией отходящих газов проводили при скорости нагрева 5 град/мин на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром Netzch OMS 403C Aëolos. Измерения осуществляли в динамической воздушной атмосфере при скорости потока 30 мл/мин. Масса навески составляла около 40 мг. Температуры начала фазовых переходов установлены из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по пересечению касательных к базовой линии и к начальной ветви кривой термического эффекта [24]. Погрешность измерения температуры при ДСК составляет ~1°С. Для каждого из исследованных образцов анализ проводили однократно.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500, используя Cu K_{α} -излучение с длиной волны 1.5418 Å, в диапазоне 20 от 10° до 90° с шагом сканирования 0.02°. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF2.

Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам измеряли методом капиллярной конденсации азота при 77 К с использованием анализатора поверхности Quanta Chrome NOVA 4200E. Предварительно AOA (~200 мг) вакуумировали при температуре 300°С и остаточном давлении ~1 мбар в течение 3 ч. В случае анализа неотожженного AOA стадию дегазации проводили в течение 10 ч при 100°С. Расчеты целевых характеристик проводили по методу Баррета– Джойнера–Халенды (Barrett–Joyner–Halenda – **BJH**) [25]. Перед проведением CTA, РФА и капиллярной конденсации азота пленки AOA перетирали в порошок в агатовой ступке.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Предварительно на поверхность оксидных пленок наносили слой хрома толщиной 5 нм с помощью установки магнетронного напыления Quorum Technologies Q150T. РЭМ изображения для вычисления геометрических параметров пористой структуры обрабатывали в программах ImageJ [26] и Statistics2D [27].

Устойчивость АОА в агрессивных средах оценивали путем расчета степени растворения АОА (x, мас. %) в процессе его выдерживания в 1 М растворе HCl при комнатной температуре (~26°С). Величину x определяли как отношение массы растворенного АОА к исходной массе навески. Для этого измеряли временную зависимость концентрации ионов Al³⁺ в растворе с помощью масс-спектрометра Perkin Elmer Elan DRC II с ионизацией пробы индуктивно-связанной аргоновой плазмой. Используя полученные значения концентрации алюминия (C_{Al} , мг/л), массу навески АОА (*m*_{АОА}, г) и найденную при термогравиметрическом анализе массовую долю оксида алюминия в пленках АОА (ω_{Al,O_3} , мас. %), рассчитывали величину х по формуле:

$$x = \frac{\left(V_{\text{ucx}} - \sum_{i} V_{i}\right) C_{\text{Al}} M_{\text{Al}_{2}\text{O}_{3}}}{2M_{\text{Al}} m_{\text{AOA}} \omega_{\text{Al}_{2}\text{O}_{3}}} \times 100\%, \qquad (1)$$

где $V_{\text{исх}}$ – исходный объем раствора, мл; V_i – объем *i*-ой аликвоты, мл; M – молярные массы веществ, г/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные СТА демонстрируют термическое превращение в три стадии, которые являются типичными для AOA, полученного анодированием высокочистого алюминия [28, 29]. Потеря массы в ~2% на первой стадии (ниже 800°С) соответствует удалению сорбированной и/или химически связанной воды (рис. 1а). Вторая стадия включает резкую потерю массы в диапазоне от 910 до 960°С, которая является следствием разложения сульфат-ионов, внедренных в структуру AOA из электролита. В пользу этого свидетельствует максимум ионного тока для массового



Рис. 1. Результаты исследования АОА с помощью термогравиметрического анализа (сплошная линия), дифференциальной сканирующей калориметрии (пунктирная линия) (а) и масс-спектрометрии отходящих газов для массового числа 64 (б).

числа 64, которое соответствует выделению SO₂ (рис. 1б). Экзотермический максимум с температурой начала соответствующего процесса 926°С возникает вследствие кристаллизации исходно аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃. Согласно данным РФА (рис. 2), после отжига при 926°С АОА в основном состоит из γ-Al₂O₃. Однако количественный фазовый анализ АОА, подвергнутого отжигу в данном диапазоне температур, затруднен вследствие близкой кристаллической структуры низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ с многочисленными дефектами упаковки [30]. Указанная температура кристаллизации близка к температуре данного фазового перехода для АОА, полученного анодированием высокочистого алюминия в электролитах на основе серной кислоты в аналогичных условиях [31, 32]. Напротив, анодирование алюминия технической чистоты (сплав Al6082) в щавелевой кислоте приводит к понижению температуры кристаллизации АОА до 882°С [21]. Снижение температуры кристаллизации АОА при переходе от сернокислого к щавелевокислому электролиту типично для оксидных пленок, полученных на поверхности высокочистого алюминия [29, 33, 34].

Последующий нагрев сопровождается плавной потерей массы вплоть до температуры 1200°С. Общее количество серосодержащих примесей, рассчитанное из потери массы в интервале



20. град

Рис. 2. Дифрактограммы АОА до отжига (1) и после отжига при 926°C в течение 30 мин (2) и 1200°C в течение 1 ч (3).

температур от 800 до 1200°С, составляет 9.9 мас. %. Данное значение согласуется с массовой долей серосодержащих примесей в АОА, полученном анодированием высокочистого алюминия в аналогичных условиях [29, 32]. Последующая кристаллизация проявляется в виде экзотермического максимума на кривой ДСК с температурой начала процесса 1153°С. По данным РФА (рис. 2), указанный максимум соответствует превращению АОА в фазу α-Al₂O₃.

Для кристаллизации АОА в фазу α -Al₂O₃ с сохранением пористой структуры была разработана семиступенчатая программа термической обработки (рис. 3а) с использованием подходов, аналогичных описанным в работах [32, 35]. В основе программы лежат температуры фазовых переходов, определенные по результатам ДТА. Кристаллизация аморфного АОА и переход низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ в фазу α -Al₂O₃ происходят на стадиях с малой скоростью нагрева, что подтверждается данными РФА (рис. 36). В частности, нагрев до температуры 876° С не приводит к появлению дифракционных максимумов. Напротив, после медленного нагрева от $876 \text{ до } 926^{\circ}$ С со скоростью 1 град/мин отчетливо видна кристаллизация АОА. Последующий нагрев до 1153° С соответствует непрерывному изменению соотношения низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 и/или совершенствованию их структуры, о чем свидетельствует увеличение интенсивности и изменение формы наблюдаемых дифракционных максимумов. Медленный нагрев до 1200° С со скоростью 0.5 град/мин приводит к появлению интенсивных дифракционных максимумов, соответствующих фазе α - Al_2O_3 .

На рис. 4 представлены фотографии пористой пленки AOA после удаления алюминиевой основы, а также после кристаллизации при температурах 926 и 1200°С. При термической обработке сохраняется целостность оксидной пленки, растрескивания, скручивания и других механических деформаций не происходит. Наблюдается постепенная потеря прозрачности пленок, что характерно для AOA при кристаллизации и переходе в фазу α -Al₂O₃ [35].

АОА исследовали с помощью РЭМ (рис. 5) с последующим статистическим анализом полученных изображений (рис. 6). В исходной пористой структуре АОА цилиндрические каналы на нижней поверхности имеют средний диаметр 14 ± 4 нм, а среднее расстояние между ними (D_{int}) составляет 64 ± 10 нм. Кристаллизация при 926°С приводит к увеличению диаметра пор примерно на 25% до 18 ± 3 нм (рис. 6а). При последующей кристаллизации в фазу α -Al₂O₃ диаметр каналов увеличение примерно на 85% относительно исходного значения). В то же время при указанных



Рис. 3. Разработанная программа термической обработки, приводящая к кристаллизации АОА в фазу α -Al₂O₃ с сохранением исходной пористой структуры (а). Дифрактограммы, иллюстрирующие фазовый состав на различных стадиях термической обработки: 876 (*1*), 926 (*2*), 1153 (*3*) и 1200°С (*4*) (б). Нумерация кривых на панели (б) соответствует обозначениям на панели (а).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022



Рис. 4. Фотографии пленок АОА после удаления алюминиевой основы (а) и последующего отжига при 926 (б) и 1200°С (в).

фазовых переходах расстояние между порами остается без изменений в пределах погрешности (рис. 6б).

На РЭМ изображении нижней поверхности AOA при малом увеличении (рис. 5ж) виден набор мозаичных зерен со средним размером (эквивалентным диаметром) 4 ± 1 мкм. Каждое из наблюдаемых зерен пронизано вертикальными цилиндрическими каналами. Ранее аналогичная морфология была визуализирована с помощью РЭМ и дифракции обратно рассеянных электронов [29], а также флуоресцентной микроскопии [36] для AOA, полученного анодированием высокочистого алюминия в аналогичных условиях с последующей термической обработкой для кристаллизации в фазу α -Al₂O₃.

В настоящей работе исследована термическая устойчивость пористого α -Al₂O₃ при высоких температурах. На рис. 7 представлена серия РЭМ изображений, полученных для нижней поверхности АОА после удаления барьерного слоя и кристаллизации в фазу α -Al₂O₃ с различным време-

нем выдержки при температуре 1200°С. Для количественного описания пористой структуры использован параметр p, который характеризует количество каналов на единицу площади. Отметим, что для гексагональной упаковки с $D_{int} = 64$ нм p == 282 мкм⁻². Уже после выдержки в течение 18 мин начинается спекание материала с исчезновением части каналов. однако величина р уменьшается незначительно и составляет ~260 мкм⁻². Получасовая выдержка при 1200°С приводит к двукратному уменьшению *р* до ~130 мкм⁻². После часовой выдержки пористая структура значительно деградирует ($p \sim 100 \text{ мкм}^{-2}$). Данные результаты следует иметь в виду при практическом использовании АОА в фазе α-Al₂O₃. Отметим, что наблюдаемая термическая устойчивость АОА, полученного анолированием алюминия технической чистоты в 0.3 М серной кислоте при 25 В, оказывается значительно ниже, чем для крупнопористого АОА [35]. Это может быть связано с малым диаметром каналов и, как следствие, их быстрой коалесценцией уже при 1200°С.

В качестве альтернативного подхода к аттестации пористой структуры AOA использован метод капиллярной конденсации азота при 77 К. Результаты обработки изотерм по методу BJH (рис. 8а) показывают наличие каналов диаметром ~14 нм для исходного AOA, что хорошо согласуется с данными РЭМ (рис. 6а). Второй максимум при ~4 нм может соответствовать дефектам, формирующимся при окислении интерметаллических частиц. Удельная площадь поверхности (*S*) при этом составляет около 13 м²/г. Отжиг при 926°C в течение 30 мин приводит к увеличению *S* до 42 м²/г за счет обра-



Рис. 5. РЭМ изображения верхней (а, в, д) и нижней (б, г, е, ж) поверхности АОА после удаления барьерного слоя и последующего отжига в различных условиях. Представлены изображения исходного АОА (а, б), после кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ (в, г) и в фазу α-Al₂O₃ (д, е, ж).



Рис. 6. Результаты статистического анализа РЭМ изображений АОА на различных стадиях термической обработки: распределение диаметра пор (а) и расстояния между порами (б). Приведены данные для нижней поверхности пористых пленок после удаления барьерного слоя. Линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных распределением Гаусса.



Рис. 7. РЭМ изображения нижней поверхности АОА после удаления барьерного слоя и последующей кристаллизации в фазу α-Al₂O₃ и выдержкой при 1200°С в течение 2 (а), 18 (б), 30 (в) и 60 мин (г).

зования в стенках каналов мезопор со средним диаметром ~5 нм. Согласно [37], причиной формирования мезопор на данной стадии термической обработки является удаление примесей электролита путем их термического разложения с образованием летучих соединений. Аналогичное увеличение S после первой стадии кристаллизации характерно для АОА, полученного анодированием высокочистого алюминия в электролитах на основе серной и щавелевой кислот [32, 33, 37, 38]. Отметим, что дефекты анодирования интерметаллических частиц (максимум при ~4 нм), а также электрохимически сформированные каналы (максимум при ~16 нм) не претерпевают существенных изменений в процессе отжига. При этом диаметр электрохимически сформированных каналов совпадает с диаметром каналов АОА, который получен анодированием высокочистого алюминия в аналогичных условиях [32].

Отжиг при 1200°С приводит к коалесценции мезопор, что выражается в уменьшении удельной площади поверхности до 6 м²/г. Данный эффект наблюдали и в случае получения АОА анодированием высокочистого алюминия в аналогичных

условиях [32]. Также можно видеть частичное срастание электрохимически сформированных каналов между собой, что заметно по уширению распределения пор по диаметру и сдвигу максимума распределения в сторону бо́льших значений из-за разрушения стенок между порами. Указанные структурные изменения при кристаллизации в фазу α -Al₂O₃ хорошо заметны на РЭМ изображениях (рис. 7). Отметим, что различия в распределениях пор по размерам на данной стадии по результатам капиллярной конденсации азота (рис. 8б) и РЭМ (рис. 6а) могут свидетельствовать о некотором отличии пористой структуры на поверхности и в толще мембраны.

Аттестацию химической устойчивости АОА после различных стадий термической обработки проводили путем травления пленок в 1 М HCl при комнатной температуре (~26°C) и последующего анализа массы растворенного Al_2O_3 . Рис. 9 иллюстрирует временные зависимости степени растворения АОА. Для исходного материала наблюдается постоянная скорость растворения (*v*), которая составляет 23.2(9) мас. %/ч (рис. 9а). То есть в указанных условиях аморфный АОА пол-



Рис. 8. Распределение пор по размерам согласно данным капиллярной конденсации азота при 77 К на различных стадиях термической обработки AOA: (а) до и после кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 и (б) после кристаллизации в фазу α - Al_2O_3 (время выдержки при 1200°С составляло 2 мин). *S* – удельная площадь поверхности, m^2/r ; *D* – диаметр пор, нм.

ностью растворяется менее чем за 5 ч. Наблюдаемая высокая скорость растворения аморфного AOA согласуется с ранее полученными данными в кислых и щелочных средах [39–41]. Термическая обработка AOA значительно увеличивает его химическую стабильность [39, 41, 42]. В частности, после кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 степень растворения составляет лишь 3 мас. % после 7 сут нахождения в 1 М растворе HCl (рис. 96). Перевод AOA в фазу α - Al_2O_3 уменьшает общую степень растворения материала на порядок до 0.2 мас. % при двукратном увеличении времени травления (рис. 9в).

На зависимостях степени растворения от времени выдержки после кристаллизации АОА можно выделить два линейных участка. Большую скорость растворения на начальном этапе ($v = 3.7(3) \times$ $\times 10^{-2}$ мас. %/ч) в случае АОА, отожженного при 926°С в течение 30 мин (рис. 96), можно связать с меньшей химической стойкостью одной из примесных низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 по сравнению с основной фазой γ - Al_2O_3 $(v = = 10(1) \times 10^{-3}$ мас. %/ч). Аналогично, остаточные примеси низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ обусловливают большую величину $v \sim 1 \times 10^{-3}$ мас. %/ч на начальной стадии химического травления пористого α -Al₂O₃ (рис. 9в), который при больших временах выдержки проявляет исключительно высокую химическую стабильность ($v = 2.1(5) \times 10^{-4}$ мас. %/ч).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодированием алюминиевого сплава A5005 в 0.3 М серной кислоте при напряжении 25 В полу-

чены пористые пленки АОА со средним диаметром каналов 14 нм и средним расстоянием между их центрами 64 нм. Исследование термического поведения показало кристаллизацию исходно аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ при 926°C, которая сопровождается удалением из структуры примесей электролита и увеличением удельной площади поверхности до 42 м²/г за счет образования в стенках каналов мезопор. Использование разработанной программы отжига позволяет сохранить исходную пористую структуру при последующей кристаллизации в α-Al₂O₃ при 1153°C. АОА в фазе α-Al₂O₃ характеризуется крупнокристаллической структурой со средним размером зерен ~4 мкм, которые пронизаны параллельными цилиндрическими каналами с диаметром ~26 нм.

Термическая обработка АОА приводит к снижению скорости его растворения в 1 М НСІ при переходе в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ более чем на три порядка, а при кристаллизации в α -Al₂O₃ еще на порядок. Показанная химическая стойкость АОА в сочетании с уникальной пористой структурой и, в случае кристаллизации при 926°С, с высокой удельной площадью поверхности открывают перспективы использования АОА с различным фазовым составом для создания мембран и носителей катализаторов. Предложенные в работе подходы к получению химически стойких мембран (анодирование алюминия технической чистоты в сернокислом электролите в кинетическом режиме) обусловливают простоту масштабирования проведенных экспериментов.



Рис. 9. Зависимость степени растворения АОА от времени выдержки в 1 М растворе соляной кислоты при комнатной температуре (~ 26° C) для исходного АОА (а), после кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ (отжиг при 926°C) (б) и в фазу α -Al₂O₃ (отжиг при 1200°C) (в). Пунктирные линии соответствуют линейной аппроксимации экспериментальных данных.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят за поддержку Междисциплинарную научно-образовательную школу Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды". РЭМ изображения получены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Методы РФА, СТА и капиллярной конденсации азота реализованы на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-60088).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chernova E.A., Petukhov D.I., Kapitanova O.O. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. V. 9. № 5. P. 614. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-614-621
- Roslyakov I. V., Petukhov D.I., Napolskii K.S. // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 33. P. 33LT01. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ABFEEA
- Мистонов А.А., Дубицкий И.С., Елмекави А.Х.А. и др. // Физ. тверд. тела 2021. Т. 63. № 7. С. 881. https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51037.237
- 4. *Ryzhkov I.I., Kharchenko I.A., Mikhlina E. V. et al.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 176. P. 121414. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121414
- Давыдов А.Д., Волгин В.М. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 905. [Davydov A.D., Volgin V.M. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 9. P. 806. https://doi.org/10.1134/S1023193516090020]
- Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н. и др. // Поверхн. рентген. синхротр. нейтр. исслед. 2019. № 2.
 С. 28. [Valeev R.G., Trigub A.L., Beltiukov A.N. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 1. Р. 92. https://doi.org/10.1134/S1027451019010373]
- Гасенкова И.В., Андрухович И.М., Ткачев В.В. // Поверхн. рентген. синхротр. нейтр. исслед. 2019. № 8. С. 35. [Gasenkova I.V., Andrukhovich I.M., Tkachev V.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 4. Р. 700. https://doi.org/10.1134/S1027451019040232]
- Кокатев А.Н., Лукиянчук И.В., Яковлева Н.М. и др. // Физикохим. поверхн. защ. матер. 2016. Т. 52. № 5. С. 517. [Kokatev A.N., Lukiyanchuk I. V., Yakovleva N.M. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 5. P. 832. https://doi.org/10.1134/S2070205116050130]
- Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V. et al. // Sens. Actuators B. 2021. V. 330. P. 129307. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2020.129307
- Ибраев Н.Х., Зейниденов А.К., Аймуханов А.К. и др. // Квантовая электрон. 2015. Т. 45. № 7. С. 663. [Ibrayev N.K., Zeinidenov А.К., Aimukhanov А.К. et al. // Quantum Electron. 2015. V. 45. № 7. P. 663. https://doi.org/10.1070/qe2015v045n07abeh015533]
- Помозов А.Р., Колмычек И.А., Ганьшина Е.А. и др. // Физ. тверд. тела. 2018. Т. 60. № 11. С. 2224. [Pomozov A.R., Kolmychek I.A., Gan'shina E.A. et al. // Phys. Solid State 2018. V. 60. № 11. P. 2264. https://doi.org/10.1134/S1063783418110264]
- Napolskii K.S., Noyan A.A., Kushnir S.E. // Opt. Mater. 2020. V. 109. P. 110317. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110317

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- Леонтьев А.П., Росляков И.В., Веденеев А.С. и др. // Поверхн. рентген. синхротр. нейтр. исслед. 2016. № 5. С. 88. [Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Vedeneev A.S. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10. № 3. P. 548. https://doi.org/10.1134/S1027451016030113]
- Росляков И.В., Кошкодаев Д.С., Лебедев В.А. и др. // Поверхн. рентген. синхротр. нейтр. исслед. 2019. № 10. С. 74. [Roslyakov I.V., Koshkodaev D.S., Lebedev V.A. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 5. P. 955. https://doi.org/10.1134/S1027451019050343]
- 15. Zaraska L., Sulka G.D., Szeremeta J. et al. // Electrochim. Acta 2010. V. 55. № 14. P. 4377. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.054
- Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Сыромятников А.В. и др. // Письма ж. эксп. теор. физ. 2007. Т. 85. № 9–10. С. 549. [Grigor'ev S.V., Grigor'eva N.A., Syromyatnikov A.V. et al. // JETP Lett. 2007. V. 85. № 9. Р. 449. https://doi.org/10.1134/S0021364007090081]
- 17. Montero-Moreno J.M., Sarret M., Müller C. // Microporous Mesoporous Mater. 2010. V. 136. № 1–3. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.022
- Chung C.-K., Liao M.-W., Lee C.-T. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-596
- Stepniowski W.J., Choi J., Yoo H. et al. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 771. P. 37. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.010
- Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н. и др. // Поверхн. Рентген. синхротр. нейтр. исслед. 2016. № 9. С. 54. [Stepanova K.V., Yakovleva N.M., Kokatev A.N. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10. № 5. P. 933. https://doi.org/10.1134/S102745101605013X]
- 21. Kozhukhova A.E., du Preez S.P., Bessarabov D.G. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 383. P. 125234. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125234
- Chen C.C., Chen J.H., Chao C.G. // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. № 3R. P. 1529. https://doi.org/10.1143/JJAP.44.1529
- Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И. и др. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 999. [Gordeeva E.O., Roslyakov I. V., Sadykov A.I. et al. // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 11. Р. 990. https://doi.org/10.1134/S1023193518130165]
- Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Heidelberg: Springer, 2003. 298 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 73. № 1. P. 373. https://doi.org/10.1021/JA01145A126

- 26. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nat. Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089
- 27. http://eng.fnm.msu.ru/software/
- Cho S.Y., Kim J.W., Bu S.D. // J. Korean Phys. Soc. 2015. V. 66. № 9. P. 1394. https://doi.org/10.3938/JKPS.66.1394
- 29. Mata-Zamora M.E., Saniger J.M. // Rev. Mex. Fis. 2005. V. 51. № 5. P. 502.
- 30. *Tsybulya S. V., Kryukova G.N.* // Phys. Rev. B 2008. V. 77. № 2. P. 024112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024112
- Воробьева А.И., Шиманович Д.Л., Сычева О.А. // Микроэлектроника 2018. № 1. С. 45. [Vorob'eva A.I., Shimanovich D.L., Sycheva O.A. // Russ. Microelectron. 2018. V. 47. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1134/S1063739718010080]
- Roslyakov I.V., Shirin N.A., Berekchiian M.V. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109840. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109840
- 33. Гасенкова И.В., Остапенко Е.В. // Поверхн. рентген. синхротр. нейтр. исслед. 2013. Т. 2013. № 6. С. 39. [Gasenkova I.V., Ostapenko E.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 3. Р. 536. https://doi.org/10.1134/S1027451013030245]
- 34. Росляков И.В., Напольский К.С., Евдокимов П.В. и др. // Наносист.: физ. хим. мат. 2013. Т. 4. № 1. С. 65.
- 35. Masuda T., Asoh H., Haraguchi S. et al. // Materials 2015. V. 8. № 3. P. 1350. https://doi.org/10.3390/MA8031350
- 36. *Chernyakova K., Karpicz R., Rutkauskas D. et al.* // Phys. Status Solidi A 2018. V. 215. № 16. P. 1700892. https://doi.org/10.1002/PSSA.201700892
- Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. P. 125159. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125159
- Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I. et al. // J. Membr. Sci. 1995. V. 98. № 1–2. P. 131. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00184-Z
- Mardilovich P.P., Govyadinoy A.N., Mazurenko N.I. et al. // J. Membr. Sci. 1995. V. 98. № 1–2. P. 143. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00185-2
- 40. Садыков А.И., Леонтьев А.П., Кушнир С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 265. [Sadykov A.I., Leontev A.P., Kushnir S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 258. https://doi.org/10.1134/S0036023621020182]
- 41. *Lee C.-W., Kang H.-S., Chang Y.-H. et al.* // Korean J. Chem. Eng. 2000 17:3 2000. V. 17. № 3. P. 266. https://doi.org/10.1007/BF02699038
- 42. Santos A., Kumeria T., Wang Y. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. № 17. P. 9991. https://doi.org/10.1039/C4NR01422G