СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, Номер 5, 2022

Синтез и свойства неорганических соединений

Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюмомагниевой керамики

Г. И. Щербакова, А. С. Похоренко, П. А. Стороженко, М. С. Варфоломеев, А. И. Драчев, Д. Д. Титов, А. А. Ашмарин 547

Влияние γ-облучения на кристаллическую структуру $BiFeO_3$

С. А. Иванов, А. И. Сташ, А. А. Буш, А. А. Корлюков, В. М. Бойко, В. С. Ермаков 559

Интеркаляция лития в Ni_3GaTe_2 с помощью LiH

Г. А. Бузанов, Е. А. Строганова, А. Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 569

Гидротермальный синтез оксида никеля с иерархической организацией частиц в присутствии триэтаноламина

Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Ф. Ю. Горобцов, Д. А. Дудорова, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 575

Координационные соединения

Синтез и строение комплексных соединений меди(I) $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ и таллия(I) $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ с *клозо*-декаборатным анионом

В. В. Авдеева, А. С. Кубасов, С. Е. Короленко, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов 582

Комплексные соединения диоксомолибдена(VI) с ацилгидразонами. Кристаллическая структура никотиноилгидразона 5-нитросалицилового альдегида (H_2L) и сольватокомплекса $MoO_2(L)\cdot Me_2SO$

В. С. Сергиенко, В. Л. Абраменко, М. Д. Суражская 591

Гекса(тиоцианато-N)хроматные(III) комплексы лантаноидов(III) с диметилсульфоксидом: синтез и кристаллическая структура

Т. Г. Черкасова, Н. В. Первухина, Н. В. Куратьева, Е. В. Черкасова, Ю. Р. Гиниятуллина, Э. С. Татаринова 599

Физико-химический анализ неорганических систем

Фазовые равновесия в системе $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$

Л. Ф. Машадиева, З. М. Алиева, Р. Дж. Мирзоева, Ю. А. Юсибов, А. В. Шевельков, М. Б. Бабанлы 606

Твердофазные равновесия в системе $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ и термодинамические свойства теллуридов олова–сурьмы

А. Э. Сеидзаде, Э. Н. Оруджлу, Д. М. Бабанлы, С. З. Имамалиева, М. Б. Бабанлы 620

Физикохимия растворов

Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом

В. А. Исаева, А. С. Молчанов, М. В. Шишкин, В. А. Шарнин 629

Неорганические материалы и наноматериалы

Синтез MAX-фаз в системе Ti_2AlC–V_2AlC как прекурсоров гетерометаллических максенов состава $Ti_{2-x}V_xC$

Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, И. А. Нагорнов, Т. Л. Симоненко, А. С. Мокрушин, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 635

Влияние атмосферы синтеза графитоподобного нитрида углерода на его активность при фотокаталитическом получении пероксида водорода

Д. А. Козлов, К. А. Артамонов, А. О. Ревенко, К. М. Хазова, Р. Г. Чумаков, А. В. Гаршев 646

Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 для разработки перспективных теплозащитных покрытий

О. Н. Доронин, Н. И. Артеменко, П. А. Стехов, П. С. Мараховский, В. Л. Столярова, В. А. Ворожцов 653

EDN: EFWEDQ
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 547–558

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1+546.46+546.62+546.83

Zr(Hf)-ОКСАНМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

© 2022 г. Г. И. Щербакова[a, *], А. С. Похоренко[a], П. А. Стороженко[a], М. С. Варфоломеев[a, b], А. И. Драчев[a], Д. Д. Титов[c], А. А. Ашмарин[c]

[a] *Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия*

[b] *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское ш., 4, Москва, 125080 Россия*

[c] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: galina7479@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.09.2021 г.
После доработки 10.11.2021 г.
Принята к публикации 15.11.2021 г.

Синтезированы Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры – предшественники модифицированной алюмомагниевой керамики. Изучены физико-химические свойства Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов и образцов керамики на их основе. Предложены расчетные модели группового и элементного состава олигомерных молекул Zr(Hf)-содержащих магнийоксаналюмоксанов. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии доказано, что пиролиз металлоксанмагнийоксаналюмоксанов при 1500°C приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической керамики шпинельного состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов. Показано, что Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны являются предшественниками высокочистой, высокотермостойкой алюмомагниевой керамики, модифицированной оксидами циркония или гафния.

Ключевые слова: органоалюмоксаны, ацетилацетонаты циркония и гафния, керамообразующая и волокнообразующая керамика, шпинель

DOI: 10.31857/S0044457X22050166

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ широко применяется для создания оптически прозрачных [1–5], термостойких [6], каталитически активных [7], электротехнических [8, 9], химически, коррозионно и радиационно стойких изделий [10]. При этом чем выше чистота используемых сырьевых материалов, тем более уникальными свойствами обладают получаемые на их основе керамокомпозиты [11–13].

Получение высокочистой алюмомагниевой шпинели с высокой реакционной способностью методом обжига механических смесей оксидов и/или солей [14] имеет ряд недостатков: высокие температуры синтеза и большое количество операций (измельчение, смешивание, последовательный обжиг) [15–17], что загрязняет получаемые материалы [18–20]. Механическая активация инициирует механохимическую реакцию и приводит к образованию шпинели при гораздо более низких температурах, чем в неактивированных порошках [21].

Шпинель $MgAl_2O_4$ получают и по золь-гель технологии [22–24], однако в настоящее время наиболее перспективными считаются керамообразующие элементоорганические поли(олиго)меры, позволяющие получать высокочистую керамику по “полимерной” технологии [25, 26].

Соконденсацией органоалюмоксанов и $(acac)_2Mg$ синтезированы гидролитически устойчивые на воздухе и растворимые в органических растворителях керамообразующие органомагнийоксаналюмоксаны с мольным соотношением Al : Mg ~ ~2 : 1, термотрансформация которых уже при 900°C приводит к образованию алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ [27].

Известно, что ZrO_2 как основная или второстепенная фаза повышает вязкость разрушения и прочность на изгиб $MgAl_2O_4$. В целом такой мате-

Таблица 1. Результаты элементного и термогравиметрического анализа этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов

№	Доля, %	Вещество	Химический состав, мас. %				*c*, мас. % (ТГА)
			C	H	Al	OH	Al_2O_3
Этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксан			38.08	6.78	18.52	6.20	35.09
Вычисленные эмпирические формулы							
1	50	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	5.56	33.33
2	50	$C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$	37.71	6.43	19.29	4.86	36.43
Усредненное значение			38.47	6.49	18.47	5.21	34.89

риал проявляет лучшую термостойкость и химическую инертность, чем чистая алюмомагниевая шпинель [28].

Нами впервые синтезированы растворимые в органических растворителях керамообразующие Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит к образованию высокочистой нанокристаллической многокомпонентной керамики шпинельного состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соконденсацией этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (основные олигомерные фрагменты представлены в табл. 1 [30, 31]), ацетилацетоната магния и ацетилацетоната тугоплавкого металла (Zr или Hf) в среде органического растворителя синтезировали олигомерные Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны с мольным отношением Al/Mg ~ 2 и Al/Zr(Hf) ~ 40–400 по реакции (1):

$$\left[\mathrm{Al(OR)}_s\mathrm{(OR^*)}_x\mathrm{(OH)}_p\mathrm{O}_q\right]_m + k\mathrm{(R^{**}O)_2Mg} + p\mathrm{(R^{**}O)_4M} \rightarrow$$
$$\rightarrow \left[\mathrm{(R^{**}O)MgO}\right]_k\cdot\left[\mathrm{Al(OR)}_l\mathrm{(OR^{**})}_g\mathrm{(OR^*)}_x\mathrm{(OH)}_z\mathrm{O}_y\right]_m\cdot\left[\mathrm{(R^{**}O)_3MO}\right]_p + (s-l)\mathrm{ROH},$$

где $k = 2–3$, $p = 0.01–0.1$, $m = 4–6$; $k/m + p/m + l + g + x + 2y + z = 3$;

$$\mathrm{M = Zr, Hf;\quad R = C_2H_5;}$$
$$\mathrm{R^* = C(CH_3) = CHC(O)OC_2H_5;} \qquad (1)$$
$$\mathrm{R^{**} = C(CH_3){=}CHC(O)CH_3.}$$

Синтез осуществляли следующим образом: к раствору олигомерного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [31] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) порционно добавляли заданное количество $(acac)_2Mg$ в течение 1 ч при постоянном перемешивании и температуре 70–80°C. Далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1–2 ч при 70–80°C. Затем порционно при перемешивании добавляли заданное количество ацетилацетоната металла (Zr или Hf) и выдерживали 1–1.5 ч при температуре 70–80°C. Потом отгоняли растворитель сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до 100°C, охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробы металлоксанмагнийоксаналюмоксана на анализ (ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ и элементный анализ).

Содержание алюминия определяли трилонометрически, содержание магния – спектрофотометрически на атомно-абсорбционном спектрофотометре Spectr AA 240 FS KBr, содержание тугоплавкого металла (Zr или Hf) – рентгенофлуоресцентным методом на приборе Спектроскан Макс-GVM. Содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом – сожжением навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000, количество гидроксильных групп – газометрическим методом.

ИК-спектры Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 см$^{-1}$ с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Спектры ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{27}Al измеряли для растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в дейтерохлороформе ($CDCl_3$) на спектрометре ЯМР Avance-600 фирмы Bruker. Рабочая частота на протонах 600.13 МГц, внешний эталон – $[Al(H_2O)_6]_3^+$.

Термогравиметрический анализ (**ТГА**) Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo при нагревании до 1100°C со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха.

Пиролиз Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 700, 900 и 1500°C в атмосфере воздуха.

Изучение морфологии поверхности и элементного состава Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов и образцов керамики на их основе осуществляли с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M. В связи с высокими диэлектрическими свойствами исследуемых образцов проводили их напыление золотом.

Кроме того, морфологию поверхности и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira LMU, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA X_MAX-50 Oxford Instruments. Учитывая высокие диэлектрические свойства синтезированных олигомеров, их исследование проводили в режиме низкого вакуума (азот, давление паров 30 Па). Изучение керамических образцов осуществляли в режиме высокого вакуума без напыления, используя низкие значения токов зонда и ускоряющих напряжений (до 5–10 кВ).

Исследование поверхности и пористости порошков, полученных в результате пиролиза олигомеров при 700°C, проводили на установке TriStar 3000 фирмы Micromeritics по кривым адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли методом Брунаура–Эммета-Теллера (**БЭТ**).

Рентгенофазовый анализ образцов керамики проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K\alpha ср} = (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3 = 1.54178$ Å. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003 г.

Определение характеристических температур (размягчения (t_1), волокнообразования (t_2), расплава (t_3)) проводили по методу, разработанному в ГНИИХТЭОС [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен синтез олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов – предшественников модифицированной алюмомагниевой керамики шпинельного состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов, с мольным отношением Al/Mg ~ 2 и Al/Zr(Hf) ~ 50–250.

Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны в зависимости от вводимого металла и мольного отношения Al/M (M = Zr, Hf) представляют собой хрупкие стеклообразные вещества от светло-желтого до красно-оранжевого цвета.

Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры рентгеноаморфны, поэтому невозможно установить реальную молекулярную структуру их олигомерных фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле (1) подтверждается данными ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{27}Al, СЭМ, ТГА и элементного анализа.

Данные элементного анализа приведены в табл. 2. Они достаточно хорошо совпадают с вычисленными значениями по элементному составу для рассчитанных эмпирических формул.

Интерпретация наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов несколько затруднена из-за схожести ИК-спектров исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [30, 31] и ацетилацетонатов магния [33], циркония и гафния [34, 35].

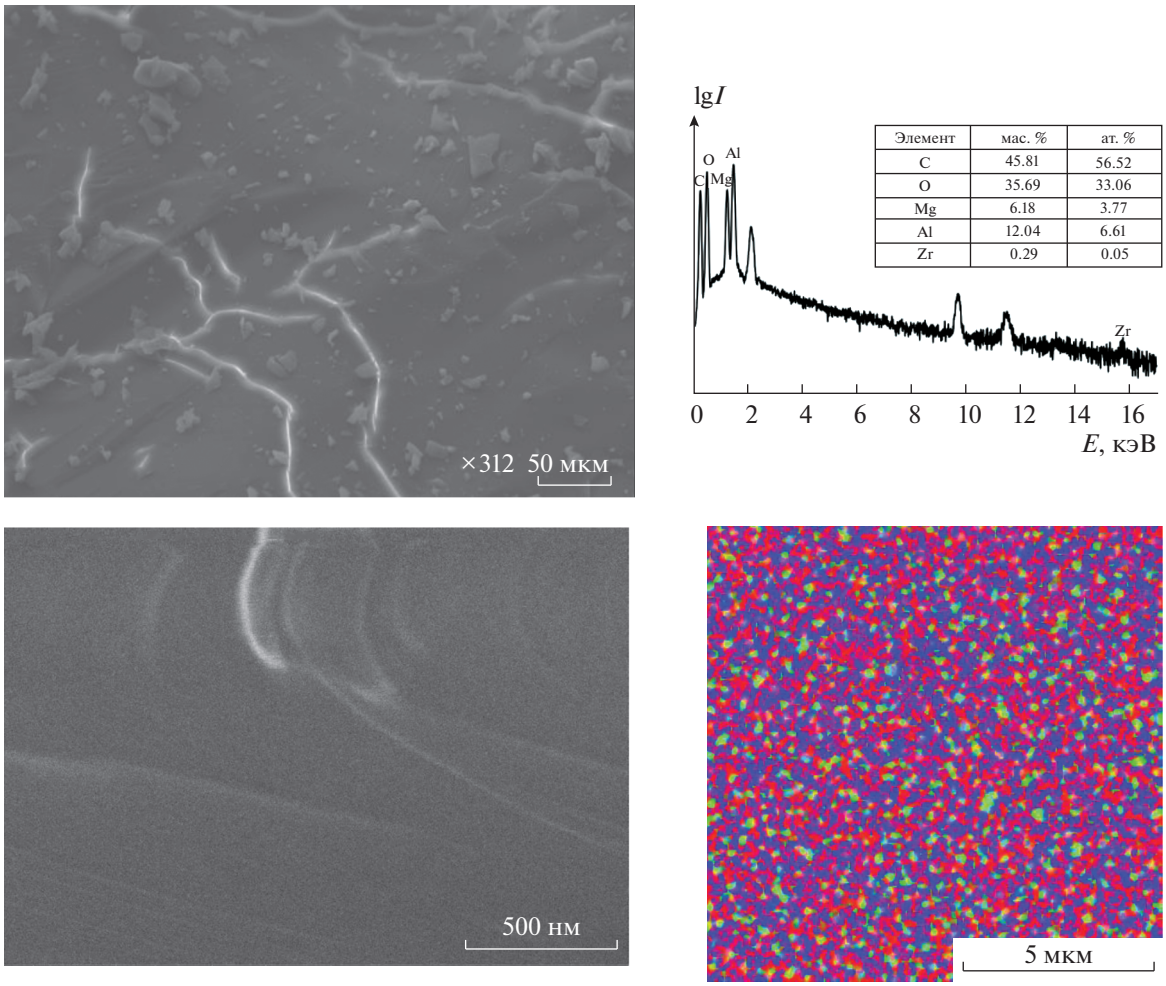
Однако в ИК-спектрах Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов наблюдается целый ряд полос поглощения в области 400–700 см$^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям связей M–O, Mg–O, Al–O и, возможно, M–O–Al или Mg–O–Al, в отличие от ИК-спектра этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [30, 31], в котором в области 400–700 см$^{-1}$ наблюдается одна широкая полоса с максимумом при ~619 см$^{-1}$, характерная для $\nu(Al–O_6)$.

В спектрах ЯМР ^{1}H растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в $CDCl_3$ наблюдаются сигналы метильных протонов этокси- и ацетоксигрупп при 0.9–1.5 и 1.7–2.3 м.д. соответственно, метиленовых протонов этоксигрупп при 3.4–4.3 м.д. и метиновых протонов (CH=)-групп при 4.9–5.5 м.д.

Спектры ЯМР ^{13}C растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в $CDCl_3$ содержат сигналы метильных атомов углерода этокси- и ацетоксигрупп при 13–21 и 24–30 м.д. соответственно,

Таблица 2. Результаты элементного и термогравиметрического анализа Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов

Доля, %	Вещество	Химический состав, мас. %						*c*, мас. % (ТГА)
		C	H	Al	Mg	Zr	OH	Al_2O_3 + MgO + + ZrO_2
Цирконийоксанмагнийоксаналюмоксан с Al/Mg ~ 2; Al/Zr ~ 150 (**1**)		43.10	6.03	12.04	6.18	0.29	4.20	29.95
Вычисленные эмпирические формулы								
4	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	–	–	5.56	33.34
93	$C_{32}H_{48}O_{20}Al_4Mg_2$	42.29	5.29	11.89	5.29	–	3.74	31.28
3	$C_{36}H_{57}O_{22}Al_5Zr$	40.49	5.34	12.65	–	8.53	1.59	35.41
100	Усредненное значение	42.20	5.36	12.07	4.92	0.26	3.75	31.35
Цирконийоксанмагнийоксаналюмоксан с Al/Mg ~ 2; Al/Zr ~ 50 (**2**)		45.90	6.70	11.14	4.25	0.39	0.90	26.02
Вычисленные эмпирические формулы								
4	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	–	–	5.56	33.34
91	$C_{36}H_{56}O_{20}Al_4Mg_2$	44.81	5.81	11.20	4.98	–	0	29.46
5	$C_{38}H_{62}O_{21}Al_4Zr$	43.30	5.89	10.26	–	8.64	1.59	35.41
100	Усредненное значение	44.51	5.84	11.41	4.53	0.43	0.30	29.68
Гафнийоксанмагнийоксаналюмоксан с Al/Mg ~ 2; Al/Hf ~ 80 (**3**)		42.90	6.40	12.40	3.78	1.07	1.08	33.21
Вычисленные эмпирические формулы								
18	$C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$	38.71	6.3	19.79	–	–	0	37.38
75	$C_{36}H_{56}O_{20}Al_4Mg_2$	44.81	5.81	11.2	4.98	–	0	29.46
7	$C_{36}H_{57}O_{22}Al_5Hf$	37.4	4.94	11.69	–	15.5	1.47	40.32
100	Усредненное значение	43.29	5.88	12.40	3.74	1.09	1.10	30.92
Гафнийоксанмагнийоксаналюмоксан с Al/Mg ~ 2; Al/Hf ~ 250 (**4**)		43.30	5.60	10.88	4.85	0.27	3.85	28.60
Вычисленные эмпирические формулы								
9	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	–	–	5.56	33.34
45	$C_{32}H_{48}O_{20}Al_4Mg_2$	42.29	5.29	11.89	5.29	–	3.74	31.28
44	$C_{36}H_{56}O_{20}Al_4Mg_2$	44.81	5.81	11.20	4.98	–	0	29.46
2	$C_{38}H_{62}O_{21}Al_4Hf$	39.96	5.43	9.47	–	15.69	1.49	36.70
100	Усредненное значение	43.07	5.58	11.91	4.74	0.31	2.31	30.77



Элемент	мас. %	ат. %
C	45.81	56.52
O	35.69	33.06
Mg	6.18	3.77
Al	12.04	6.61
Zr	0.29	0.05

Рис. 1. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов (Al – красный, Mg – синий, Zr – зеленый) цирконийоксанмагнийоксаналюмоксана (вещество **1** в табл. 2).

метиленовых атомов углерода этоксигрупп при 55–61 м.д., метиновых атомов углерода (CH=)-групп при 99–102 м.д., карбоксильных и карбонильных атомов углерода при 172–175 и 183–193 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР ^{27}Al концентрированных растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в $CDCl_3$ зарегистрированы три типа сигналов: 60.0–80.0 м.д. (4-координационный), 30.0–45.0 (5-координационный), 1.8–20.0 м.д. (6-координационный).

В спектрах ЯМР ^{27}Al разбавленных растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в $CDCl_3$ наблюдается интенсивный сигнал при 30.0–90.0 м.д. (4-координационный) и слабый сигнал в интервале 0.0–10.0 м.д. (6-координационный). Это, по-видимому, обусловлено разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

Типичные результаты СЭМ Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов – фотографии морфологии поверхности, элементный состав и картирование по распределению элементов – приведены на рис. 1 для олигомера **1** (табл. 2). Олигомеры однородны, а по химическому составу близки к заданному отношению Al : Mg ~ 2 и Al : M ~ 50–250 (рис. 1).

Необходимо отметить, что Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в табл. 3). На рис. 2 представлена фотография полимерных волокон, сформованных вручную.

На рис. 3а, 3б представлены термограммы Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов. Кривая

Рис. 2. Фото сформованных вручную полимерных волокон.

ТГА показывает, что при нагревании выше 50°C в атмосфере воздуха олигомеры начинают терять массу (~0.03–0.13 мас. %). На термограммах (кривые ТГА) наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~70 мас. %), причем основная потеря массы происходит в интервале температур 150–500°C, далее остаток изменяется мало, что связано с удалением остаточных гидроксильных групп в виде паров H_2O. Керамический остаток составляет ~30 мас. %, что соответствует суммарному содержанию Al_2O_3, MgO, ZrO_2 или HfO_2.

Исследован процесс термотрансформации олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы в атмосфере воздуха при температуре до 1500°C.

Методами РФА и СЭМ показано, что при 900°C образец полностью теряет органическую составляющую и начинается процесс кристаллизации (рис. 4, 5).

Таблица 3. Характеристические температуры (t_1 – размягчения, t_2 – волокнообразования, t_3 – плавления) волокнообразующих Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов

№ олигомера в табл. 2	t_1	t_2	t_3
	°C		
1	98	120–140	170
2	75	99–125	149
3	66	79–96	101
4	84	110–140	200

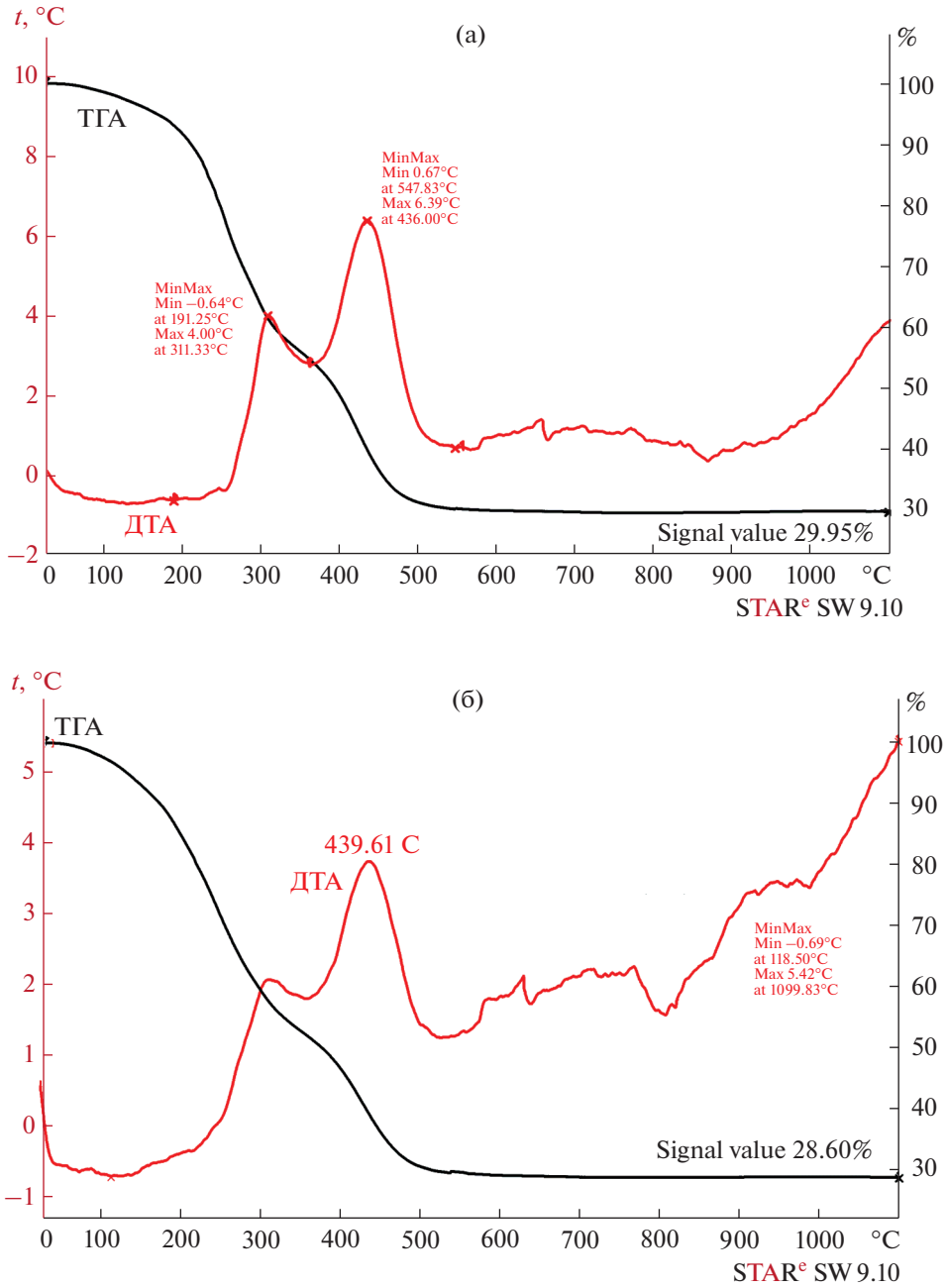


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА: а – цирконийоксанмагнийоксаналюмоксан (табл. 2, вещество **1**); б – гафнийоксанмагнийоксаналюмоксан (табл. 2, **4**).

На рис. 4 приведена дифрактограмма образца, полученного в результате пиролиза при 900°C олигомерного цирконийоксанмагнийоксаналюмоксана (табл. 2, (**1**)), которая показывает, что при 900°C образуется дисперсная шпинель (рис. 4).

Результаты СЭМ – морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ – представлены на рис. 5. Рентгеновский элементный микроанализ подтверждает начало образования модифицированной цирконием шпинели (рис. 5).

Процесс термотрансформации Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов (переход органика–неорганика) в атмосфере воздуха при температуре 20–1500°C представлен по аналогии с термотрансформацией органомагнийоксаналюмосансилоксанов [30] схемой (2):

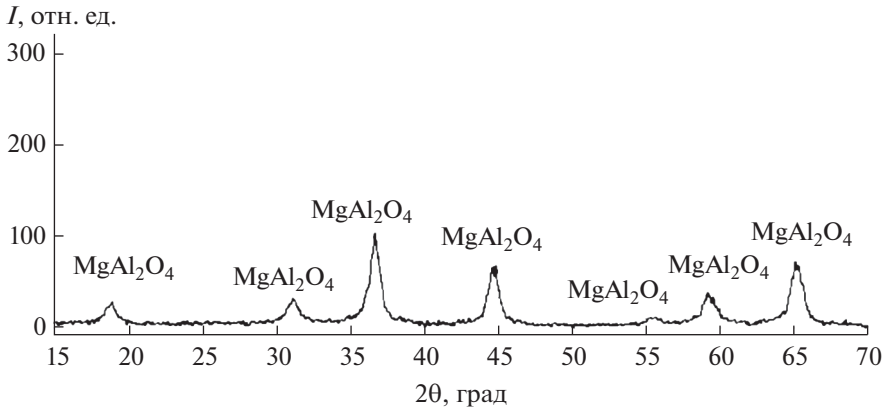
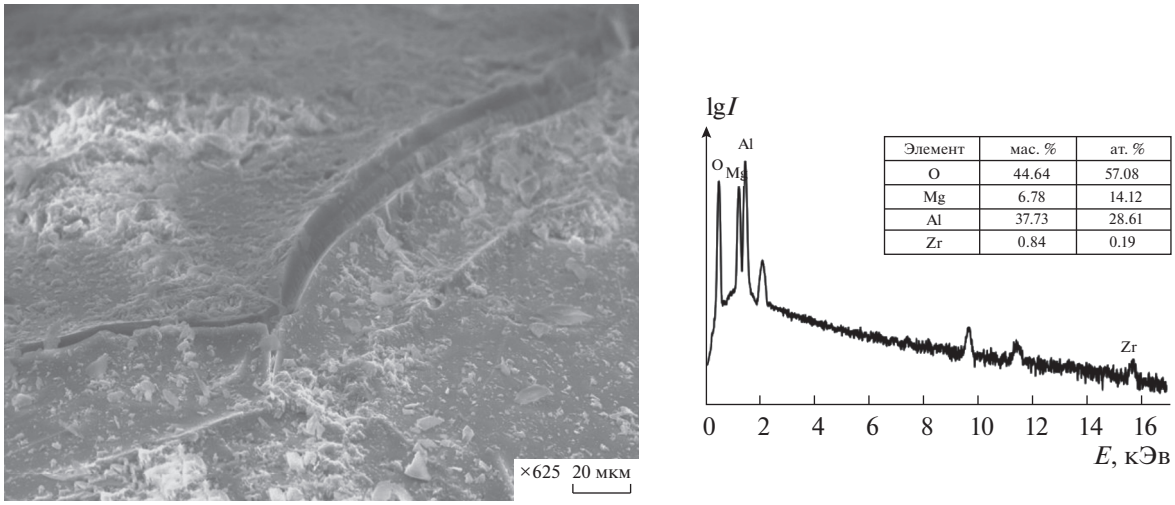


Рис. 4. Дифрактограмма образца, полученного в результате пиролиза олигомера (табл. 2, олигомер **1**) при 900°C.



Элемент	мас. %	ат. %
O	44.64	57.08
Mg	6.78	14.12
Al	37.73	28.61
Zr	0.84	0.19

Рис. 5. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца, полученного в результате пиролиза олигомера (табл. 2, олигомер **1**) при 900°C.

$$\begin{aligned}
&[\mathrm{Mg(OR^{**})O}]_k\cdot\left[\mathrm{Al(OR)}_l\,(\mathrm{OR^{**}})_g\,(\mathrm{OR^{*}})_x\,(\mathrm{OH})_z\,\mathrm{O}_y\right]_m\cdot[(\mathrm{R^{**}O})_3\mathrm{MO}]_p \xrightarrow[l\mathrm{C_2H_4}]{100-150^\circ\mathrm{C}} \\
&\rightarrow [\mathrm{Mg(OR^{**})O}]_k\cdot\left[\mathrm{Al(OR^{**})}_g\,(\mathrm{OR^{*}})_x\,(\mathrm{OH})_{z+l}\,\mathrm{O}_y\right]_m\cdot[(\mathrm{R^{**}O})_3\mathrm{MO}]_p \xrightarrow[-(\mathrm{CO_2,C_2H_4,CH_3CCH})]{500^\circ\mathrm{C}} \\
&\rightarrow \left[\mathrm{Mg(OH)}_{t+s}\,\mathrm{O}_r\right]_k\cdot\left[\mathrm{Al(OH)}_{t+x+z}\,\mathrm{O}_y\right]_m\cdot\left[\mathrm{M(OH)_2\,O}\right]_n \xrightarrow[-\mathrm{H_2O}]{900^\circ\mathrm{C}} \\
&\rightarrow \underset{\text{аморфный}}{k\mathrm{MgO}\cdot m\mathrm{Al_2O_3}\cdot n\mathrm{MO_2}} \xrightarrow{1500^\circ\mathrm{C}} \underset{\text{шпинель}}{x(\mathrm{MgAl_2O_4})\cdot y(\mathrm{MO_2})}.
\end{aligned} \tag{2}$$

Дифрактометрически показано, что в результате пиролиза олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов при 1500°C в качестве основной кристаллической фазы образуется алюмомагниевая шпинель ($MgAl_2O_4$ ~ 96–98 мас. %) и наблюдаются фазы оксидов тугоплавкого металла HfO_2 или ZrO_2 (рис. 6, 7).

Методом СЭМ показано, что образуется плотная наноструктурированная керамика (рис. 8, 9). Размер кристаллитов в образце алюмомагниевой шпинели, модифицированной Zr, варьируется в диапазоне 70–600 нм, а в образце с Hf – в диапазоне 25–530 нм. Картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте

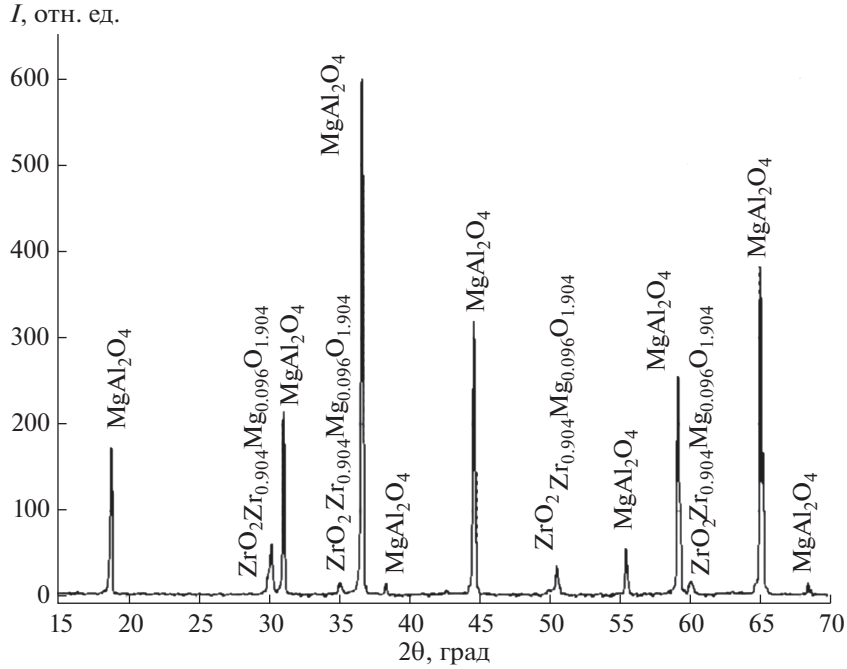


Рис. 6. Дифрактограмма образца керамики алюмомагниевой шпинели, модифицированной Zr, полученной при 1500°C.

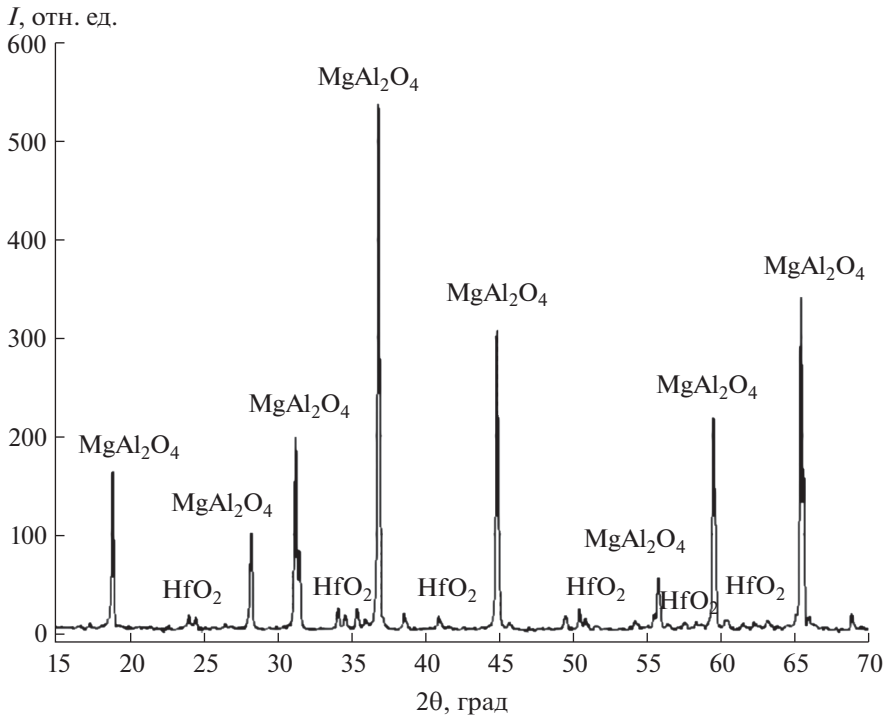


Рис. 7. Дифрактограмма образца керамики алюмомагниевой шпинели, модифицированной Hf, полученной при 1500°C.

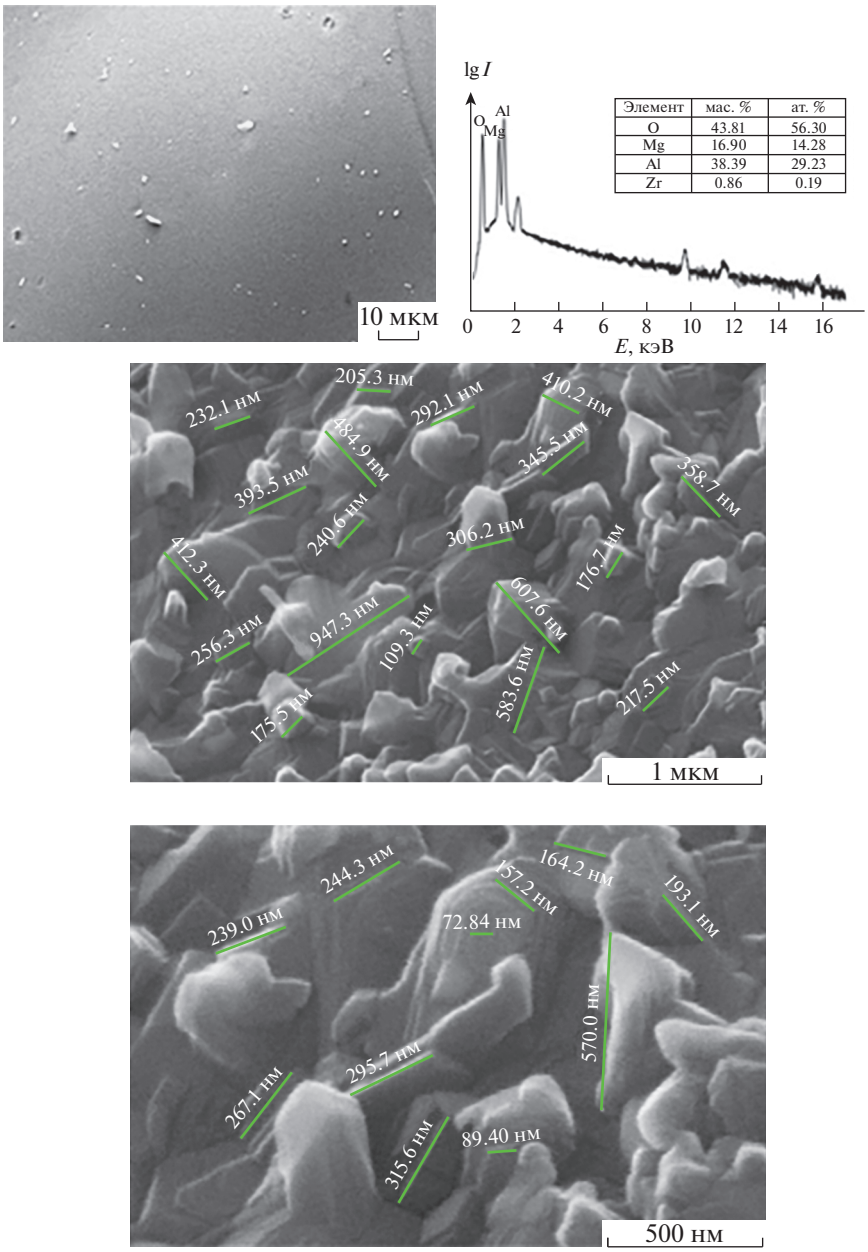


Рис. 8. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца керамики алюмомагниевой шпинели, модифицированной Zr, полученной при 1500°C.

показало, что элементы, входящие в состав алюмомагниевой шпинели, модифицированной Hf, распределены достаточно равномерно.

БЭТ-анализ удельной поверхности керамических порошков, полученных в результате пиролиза при 700°C Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов, показал что для $MgAl_2O_4$ площадь поверхности составляет 9.8, $MgAl_2O_4$ (ZrO_2) 29.08 $MgAl_2O_4$ (HfO_2) 49.1 м^2/г. Установлено, что введение второй фазы приводит к ингибированию роста зерен шпинели, за счет этого растет площадь поверхности порошка, что благоприятно сказывается на свойствах получаемой керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы растворимые в органических растворителях керамообразующие Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит

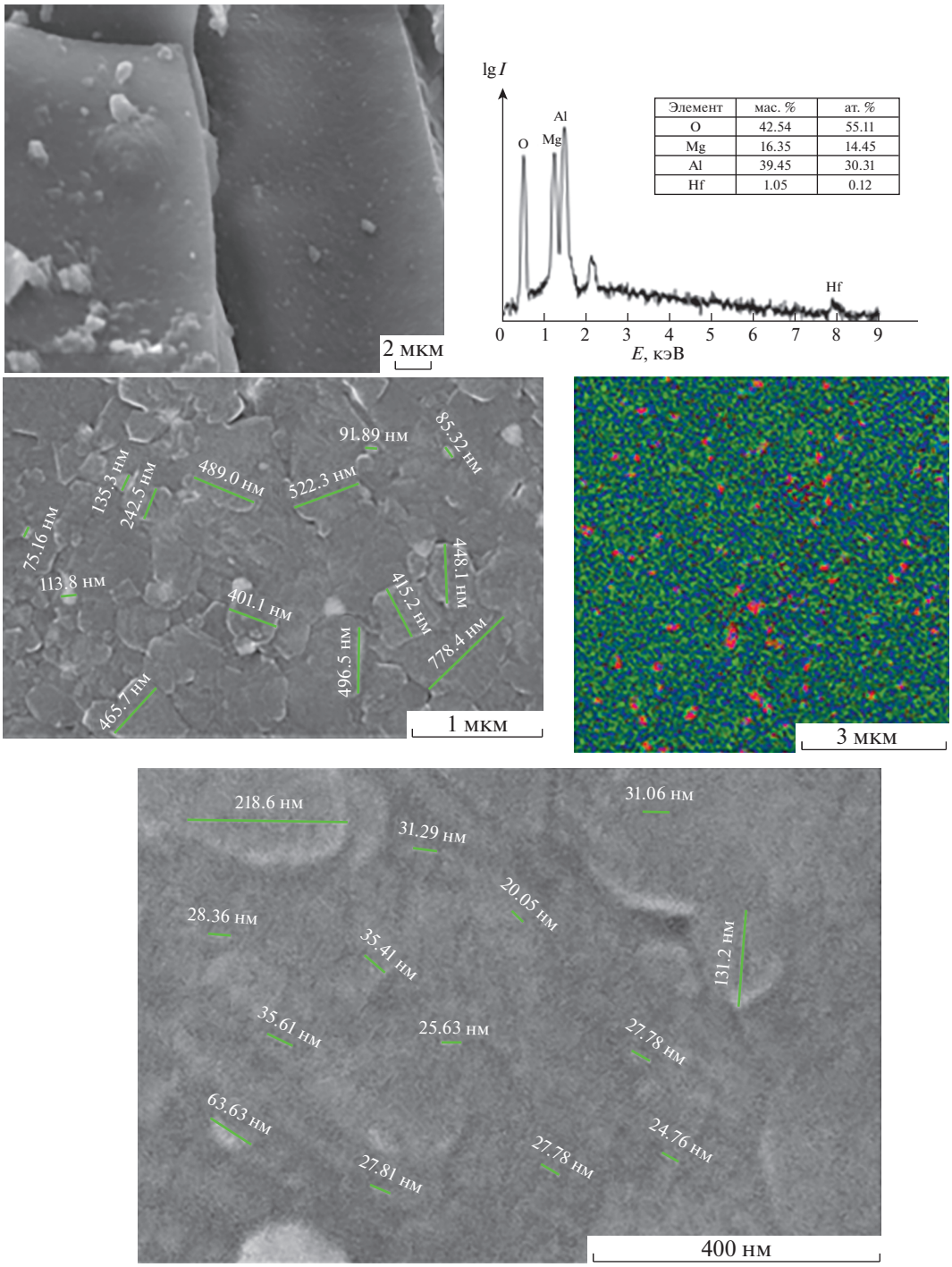


Рис. 9. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов (Al – зеленый, Mg – синий, Hf – красный) на одной карте образца керамики алюмомагниевой шпинели, модифицированной Hf, полученной при 1500°C.

к образованию высокочистой наноструктурированной алюмомагниевой шпинели, модифицированной оксидами циркония или гафния. Предложена схема термотрансформации олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы. Показано, что введение второй фазы приводит к ингибированию роста зерен алюмомагниевой шпинели, за счет этого растет площадь поверхности порошка, что важно для получения прозрачной керамики.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rubat du Merac M., Hans-Joachim Kleebe, Mathis M. Müller et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 11. P. 3341. https://doi.org/10.1111/jace.12637
2. *Rothman A., Kalabukhov S., Sverdlov N. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2012. V. 11. № 1. P. 146. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02849.x
3. *Reimanis I., Kleebe H.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 7. P. 1472. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x
4. *Burnett J.H., Kaplan S.G., Shirley E.L. et al.* // Optical Microlithography XIX. Int. Soc. Optics Photonics. 2006. V. 6154. P. 615418. https://doi.org/10.1117/12.656901
5. *Talimian A., Pouchly V., El-Maghrabya H.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 6. P. 2417. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.012
6. *Su X., Du X., Li S., Li J.* // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. № 5. P. 1813. https://doi.org/10.1007/s11051-009-9739-2
7. *Xie W., Peng H., Chen L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 246. № 1–2. P. 24. https://doi.org/10.16/j.molcata.2005.10.008
8. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1135. [*Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1027.] https://doi.org/10.1134/S0036023620080069
9. *Mangognia A., Kucera C., Guerrier J. et al.* // Opt. Mater. Express. 2013. V. 3. № 4. P. 511. https://doi.org/10.1364/OME.3.000511
10. *Angappan S., Berchmans L.J., Augustin C.O.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 17–18. P. 2283. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.033
11. *Harris D.C.* // Proceedings. Window and Dome Technologies and Materials IX. 2005. V. 5786. P. 1. https://doi.org/10.1117/12.609708
12. *Shahbazi H., Tataei M.* // Ceram. Inter. 2019. V. 45. P. 8727. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.196
13. *Saelee A., Jiemsirilers S., Jinawath S., Serivalsatit K.* // Key Eng. Mater. 2016. V. 690. P. 224. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.690.224
14. *Zawrah M.F.* // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 382. № 1–2. P. 362. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.074
15. *Kim W., Saito F.* // Powder Technol. 2000. V. 113. № 1–2. P. 109. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00208-4
16. *Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Gennari F.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 11. P. 2020. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06354.x
17. *Ping L.R., Azad A.M., Dung T.W.* // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 7–8. P. 1417. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00622-5
18. *Morita K., Kim B.-N., Yoshida H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 6. P. 2588. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.038
19. *Zegadi A., Kolli M., Hamidouche M., Fantozzi G.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18828. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.117
20. *Khasanov O., Dvilis E., Khasanov A. et al.* // Phys. Status Solidi C. 2013. V. 10. № 6. P. 918. https://doi.org/10.1002/pssc.201300009
21. *Obradović N., Fahrenholtz W.G., Filipović S. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12015. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.095
22. *Pacurariu C., Lazau I., Ecsedi Z. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 707. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.050
23. *Файков П.П.* // Дис... канд. техн. наук. М., 2007. 165 с.
24. *Zhang H., Jia X., Liu Z., Li Z.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 1625. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.09.051
25. *Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393. [*Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. P. 393.] https://doi.org/10.1070/RCR4795
26. *Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875. [*Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 875.] https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1
27. *Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.006
28. *Ganesh I., Srinivas B., Johnson R. et al.* // Br. Ceram. Trans. 2003. V. 102. № 3. P. 119. https://doi.org/10.1179/096797803225001632
29. *Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А.* Пат. РФ № 2755706 // Бюл. изобр. 2021. № 26.
30. *Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S., Storozhenko P.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 25. [*Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Стороженко П.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 30.] https://doi.org/10.1134/S0036023621010083
31. *Shcherbakova G.I., Shaukhin M.K., Kirilin A.D. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 2. P. 235. [*Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д. и др.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 283.] https://doi.org/10.1134/S1070363221020122
32. *Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. P. 206. [*Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С. и др.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 253.] https://doi.org/10.1134/S0020168515030140
33. *Tayyari S.F., Bakhshi T., Mahdizadeh S.J. et al.* // J. Mol. Struct. 2009. V. 938. № 1–3. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.09.006
34. *Boschmann E., Keller R.N.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 762. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.131
35. *Fay R.C., Pinnavaia T.J.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 3. P. 508. https://doi.org/10.1021/ic50061a024

EDN: VPRRKK
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 559–568

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.226.4543.442.3

ВЛИЯНИЕ γ-ОБЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ $BiFeO_3$

© 2022 г. С. А. Иванов[a], А. И. Сташ[b, *], А. А. Буш[c], А. А. Корлюков[b], В. М. Бойко[d], В. С. Ермаков[d]

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

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

[c] *МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия*

[d] *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Киевское ш., 9, Обнинск, 249037 Россия*

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

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.
После доработки 29.11.2021 г.
Принята к публикации 06.12.2021 г.

Методом раствор-расплавной кристаллизации получены совершенные монокристаллы $BiFeO_3$. Проведенный химический анализ подтвердил их катионную и анионную стехиометрию. С помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа получены более точные структурные данные для $BiFeO_3$ до и после γ-облучения дозой 1.0×10^6 рад. Установлено, что указанные структурные характеристики кристалла $BiFeO_3$ находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися литературными данными, хотя в нашем случае наблюдается существенное повышение их точности (величины $R[F > 2\sigma(F)]$ лежат в пределах от 0.017 до 0.023). Впервые построены разностные карты остаточной электронной плотности и указаны возможные положения неподеленных пар электронов для катионов Bi^{3+}, что имеет важное значение для установления структурной обусловленности сегнетоэлектрических свойств в $BiFeO_3$. Изучено влияние неподеленных электронных пар на специфические особенности структурного каркаса. Проанализированы характерные особенности катионных полиэдров в структуре, включая расчет их искажений и валентного состояния катионов. Показано, что структура $BiFeO_3$ устойчива к облучению данной дозой.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, кристаллическая структура, фазовые переходы, диэлектрические и нелинейные оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22050099

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетомагнетики (мультиферроики), которые одновременно проявляют сегнетоэлектричество и находятся в магнитно-упорядоченном состоянии, в последнее время вызывают большой интерес [1–9]. Помимо заманчивых технических приложений [10–12], основанных на взаимном управлении поляризацией и намагничиванием за счет магнитоэлектрического эффекта, фундаментальная физика, стоящая за этим явлением, привлекает особое внимание [13, 14]. Следует отметить, что количество сегнетомагнитных соединений крайне мало из-за принципиальной несовместимости между магнетизмом и сегнетоэлектричеством [15, 16]. В последнее время наблюдается повышенный интерес к сегнетомагнетику ферриту висмута $BiFeO_3$ (**BFO**), который находит применение в качестве основы для создания магнитоэлектрических материалов. BFO является редким примером однофазного сегнетомагнетика (сегнетоэлектрик-антиферромагнетик) при комнатной температуре, показывающего сравнительно большой магнитоэлектрический эффект [17, 18]. BFO является наиболее часто изучаемым мультиферроиком из-за его высоких температур Кюри (T_C = 810–830 K) и Нееля (T_N = 370–380 K) [19–21]. Проблема в изучении BFO состоит в том, чтобы досконально понять причину возникновения в нем дипольного и спинового порядка. Кроме того, фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик в BFO, происходящий при очень высоких температурах, и предполагаемое изменение симметрии кристалла до сих пор находятся в стадии обсуждения [22–28].

В литературе идентифицировано несколько фазовых переходов в BFO. Во-первых, это переход сегнетоэлектрической α-фазы (пр. гр. *R*3*c*) в β-фазу (пр. гр. *Pbnm*) между 820 и 830°C [23, 24]. Кроме того, для второго фазового перехода в диа-

пазоне температур 925–933°C предложено несколько вариантов описания симметрии высокотемпературной γ-фазы, которая разлагается выше 960°C (кубическая $Pm3m$ [23, 25], ромбоэдрическая $R\bar{3}c$ [26], тетрагональная $I4/mcm$ [27], моноклинная $P2_1/m$ или $C2/m$ [28] и ромбическая $Pbnm$ [24]).

В случае указанного перовскита реализуется один из возможных путей преодоления принципиальной несовместимости между магнетизмом и сегнетоэлектричеством путем создания дипольного и спинового порядка в двух разных кристаллографических позициях структуры перовскита BFO (ABO_3), а именно: сегнетоактивных катионов Bi в позиции A и магнитных катионов Fe в позиции B. Неподеленная пара электронов Bi $6s^2$, по-видимому, является ключевым фактором, способствующим появлению сегнетоэлектричества в перовскитном мультиферроике BFO [29]. Помимо активной неподеленной пары предполагается также влияние сильной гибридизации связей Bi–O и Fe–O, обеспечивающей заметное смещение катионов из их высокосимметричных позиций [15, 16, 18]. Однако роль неподеленной пары электронов и химическая связь, способствующая спонтанной поляризации в BFO, еще до конца не поняты [30].

Для понимания совокупности необычных физико-химических свойств этого соединения необходимо наличие прецизионных рентгенодифракционных данных об особенностях кристаллической структуры. Несмотря на то, что стехиометрический феррит висмута впервые удалось синтезировать в 1957 г. [31] и проведено достаточно много исследований этого соединения [8, 19, 20], посвященных поиску оптимальных условий для получения монокристаллов BFO, до сих пор большинство исследований физико-химических свойств BFO выполнено на керамических образцах. В то же время существует общепринятое мнение о значительных технологических трудностях при приготовлении однофазного стехиометрического BFO общепризнанными методами твердофазного синтеза в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3 [32–36].

Синтез стехиометрического BFO сопряжен с принципиальными трудностями из-за особенностей фазовой диаграммы системы Bi_2O_3–Fe_2O_3, допускающей образование дополнительных сложных оксидов $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ [23, 35], летучести Bi_2O_3 при высоких температурах [37] и пониженной термодинамической стабильности BFO на воздухе в условиях неравновесного раствора-расплава Bi_2O_3/Fe_2O_3 [23]. По данным [32, 33, 38], частичное разложение BFO начинается уже с 700°C. По этим причинам для исследования BFO желательно использовать стехиометрические монокристаллы.

При комнатной температуре кристаллическую структуру BFO (симметрия $R3c$) можно описать с помощью двух катионных подрешеток из Bi^{3+}, занимающих искаженные кубооктаэдрические позиции, и Fe^{3+} в октаэдрической координации. Помимо смещения катионов из центра симметрии вдоль направления [111]p (направление [001]h) установлен противофазный поворот октаэдров FeO_6 вокруг ромбоэдрической оси (обозначение Глейзера $\bar{a}\bar{a}\bar{a}$) [39].

Рентгенодифракционные исследования кристаллической структуры BFO в большинстве своем проводили на поликристаллических образцах методом Ритвельда. Вместе с тем немногочисленные исследования по определению структуры на монокристаллических образцах не характеризуются высокой точностью. При этом важно отметить, что прецизионный структурный анализ не дает реальных направлений поиска новых сегнетомагнетиков, однако способен определить, при каких кристаллохимических условиях это может произойти, и найти соединения, удовлетворяющие этим условиям.

Цель данной работы – получение новых прецизионных знаний о кристаллохимических особенностях монокристаллов феррита висмута до и после γ-облучения. Это предполагает изучение эволюции кристаллической структуры и проведение ее сравнительного кристаллохимического анализа до и после облучения. В планах настоящего исследования было дополнительное рассмотрение факторов, благоприятствующих наличию стереохимически активной неподеленной пары электронов катионов Bi^{3+}, и изучение ее влияния на структурные особенности BFO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечалось выше, синтез однофазного BFO, как правило, сопряжен со значительными сложностями из-за образования сопутствующих примесных фаз $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$. По этим причинам для исследования BFO нами были использованы монокристаллические образцы. Опыты по кристаллизации BFO из собственного расплава сопровождались образованием только дендритных кристаллов. Дополнительное введение Bi_2O_3 приводило к снижению температуры выращивания монокристаллов, однако не влияло на характерный габитус кристаллов, при этом с увеличением времени кристаллизации наблюдалось образование примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$. Черные монокристаллы BFO псевдокубического габитуса были получены из раствора-расплава 0.756 мас. % Bi_2O_3–0.179 мас. % Fe_2O_3–0.065 мас. % NaCl на воздухе по методике, подробно описанной в [40, 41]. Ориентация кристаллов была проверена с помощью стандартного рентгеновского метода Лауэ. Аттестация катионного и анионного

состава полученных образцов методом электронно-зондового микроанализа (JEOL-7500F) с использованием рентгеновского микроанализатора INCA и иодометрического титрования подтвердила близость элементного состава номинальной формуле. Микрозондовый анализ подтвердил вхождение в структуру всех катионов в соответствующих соотношениях. Катионный состав (ат. %) исследуемых кристаллов определен для Bi (49.74) и Fe (50.26). Дополнительных примесных атомов не зарегистрировано. Кислородный индекс δ для исследованных образцов оценен как $BiFeO_3$-δ (δ = = 0.012(2)).

Предварительная характеризация образцов проведена с помощью рентгенодифракционного метода (дифрактометр Bruker D8 Advance, CuK_α-излучение) и оптической микроскопии (микроскоп Olimpus BX61). Проведенный рентгенофазовый анализ растертых монокристаллов подтвердил их однофазность. Присутствие примесных фаз на рентгенограмме не обнаружено в пределах точности рентгенодифракционных экспериментов.

В качестве источников ионизирующего излучения использовали закрытый гамма-источник КСВ-500 с радионуклидом ^{60}Co, расположенный в НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Обнинск, Калужская область). Кристаллы BFO были облучены дозой 1.0×10^6 рад.

Наборы экспериментальных рентгеноструктурных данных для исследуемых соединений были получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором Photon III (графитовое монохроматическое MoK_α-излучение, λ = = 0.71073 Å, ω-сканирование) при комнатной температуре (296 K). Измерения проводили с шагом сканирования 0.2° при углах установки детектора $2\theta_D$ = 0°, 40° и 70°. Для необлученного кристалла BFO размером 0.89 × 0.89 × 0.51 мм было собрано 5200 дифракционных кадров, для γ-облученного кристалла (0.156 × 0.087 × 0.075 мм) – 4400 кадров. Процесс интегрирования интенсивностей рентгеновских рефлексов осуществляли с применением программы SAINT v.8.32B. Для вычисления поправок на поглощение по габитусу исследуемого монокристалла, приведения к единой шкале и дальнейшего усреднения интегральных интенсивностей наборов экспериментальных данных использовали программу SADABS v.2013 из пакета APEX3 [42]. Структурные исследования выполнены с помощью программного обеспечения SHELX-2018 [43, 44] с использованием утилиты XPREP для определения пространственной группы, а также программ XT и XL для решения и уточнения структуры соответственно. Структуры кристаллов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (**МНК**) по $F^2(hkl)$ с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов.

На начальном этапе структуры BFO уточняли в предположении, что кристаллы являются однодоменными. Во всех случаях было установлено, что для предварительно неполяризованных кристаллов уточняемый параметр абсолютной конфигурации (x_{Flack}) был близок к 0.5, что указывает на присутствие в кристалле дополнительно и второго типа доменов с инвертированной структурой. Нами была предпринята попытка поляризовать кристалл в электрическом поле для получения однодоменной структуры. Из-за высокого тока утечки (~10^{-7} A) и низкого значения пробойного напряжения (~1 кВ/см) в настоящей работе не удалось осуществить процесс поляризации монокристаллов BFO. Поэтому окончательные структурные модели были уточнены как двухкомпонентные инверсионные двойники с матрицей инверсии [−1 0 0, 0 −1 0, 0 0 −1].

Проведение рентгеноструктурного исследования BFO представляется довольно трудоемкой задачей вследствие набора таких факторов, как сильное поглощение тяжелыми катионами Bi^{3+} и трудности его правильного учета, сильная псевдосимметрия перовскитных соединений, наличие сверхструктурных рефлексов слабой интенсивности и проблемы с образованием доменной структуры. Поэтому выбор монокристалла для прецизионного рентгеноструктурного исследования являлся весьма важным и ответственным этапом исследований для соединений этого перовскитного класса. В процессе данного исследования было выбрано и изучено несколько типов кристаллов разного размера. Результаты, представленные ниже, относятся к самому лучшему из полученных кристаллов. Образцы выбирали с минимально допустимыми линейными размерами и с возможностью правильно описать грани кристаллов кристаллографическими индексами. Впоследствии поправку на поглощение вводили по габитусу кристалла, что является наиболее точным методом подобной коррекции интегральных интенсивностей. Это позволило на заключительных этапах структурного анализа минимизировать появление дополнительных пиков, связанных с обрывом ряда Фурье и с ошибками в поправках на поглощение. Кроме того, после проведения рентгенодифракционного эксперимента качество кристаллов контролировали на предмет двойникования путем анализа расположения дифракционных пиков в обратном пространстве. Для этого кадры экспериментальных интенсивностей преобразовывали в пики в обратном 3D-пространстве попиксельно, используя собственное программное обеспечение.

Анализ координационных полиэдров катионов в структуре BFO проводили с помощью программы IVTON [45]. Визуализацию структуры, ее наглядное представление в виде полиэдров и карт электронной плотности осуществляли с использованием программы VESTA [46].

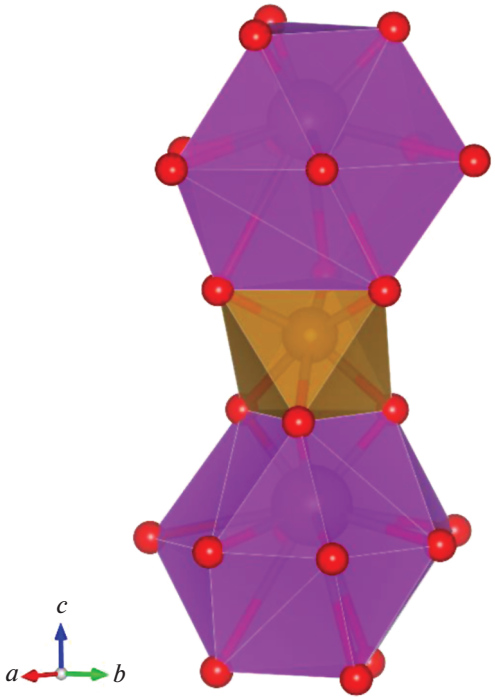


Рис. 1. Полиэдры висмута и железа в структуре $BiFeO_3$.

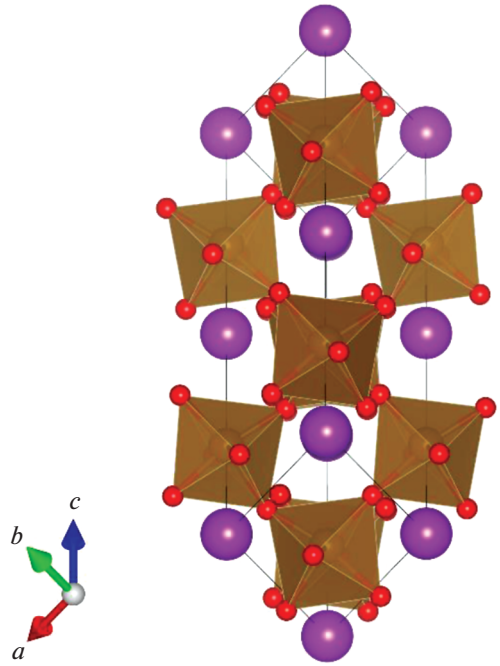


Рис. 2. Повороты кислородных октаэдров железа в структуре $BiFeO_3$.

Квантово-химические расчеты структуры BFO были выполнены с помощью вычислительной программы VASP, версия 5.4.1 [47–50], с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базисного набора плоских волн (максимальная кинетическая энергия 545 эВ). Для описания остовных электронов использовали “жесткие” потенциалы PAW [51, 52]. Валентная часть волновой функции включала в себя электроны следующих оболочек: $5d^{10}6s^26p^3$ для висмута, $3s^23p^64s^23d^6$ для железа и $2s^22p^4$ для кислорода. Для расчета использовали ромбоэдрическую ячейку в примитивной триклинной установке с параметрами $a = b = c = 5.6291$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 59.4°$. Расчетные функции электронной плотности и локализации электронов были получены с использованием максимальной кинетической энергии 545 эВ и сеток 384 × 384 × 384 и 192 × 192 × 192. Топологический анализ выполнен с помощью программы BADER [53].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные структурные параметры, полученные для монокристаллов BFO при 296 K до и после облучения, собраны в табл. 1. Данные о длинах связей приведены в табл. 2. Несмотря на однозначный выбор пр. гр. *R*3*c* во всех проведенных ранее структурных исследованиях, параметры решетки варьируются в заметных пределах, свидетельствуя о различном катионном и анионном составе исследованных образцов. Точность определения параметров решетки и величины погрешностей настоящего исследования заметно лучше значений, опубликованных ранее [21, 54–59]. Возможной причиной подобных расхождений может быть разная методика получения монокристаллов, приводящая к составам, отличающимся друг от друга по катионной и анионной стехиометрии.

Все катионные и анионные позиции для исследованных нами кристаллов полностью заселены без заметного отклонения от стехиометрии. Кристаллическая структура BFO может быть представлена в виде соединенных вершинами кислородных октаэдров FeO_6 и расположенных в пустотах между ними катионов висмута (рис. 1). Октаэдры подвержены заметным искажениям, а у катионов Bi наблюдаются полярные смещения из высокосимметричного положения в сторону одного из ближайших катионов железа (рис. 2). Кислородный полиэдр катиона Bi значительно искажен (длины связей Bi–O расположены в интервале 2.280(5)–3.429(6) Å), так что только шесть из имеющихся 12 анионов кислорода, окружающих этот катион, можно считать ближайшими соседями; три атома кислорода лежат выше Bi вдоль направления [111] на расстоянии 2.280(5) Å, а три других расположены ниже на расстоянии 2.518(3) Å. Аналогичным образом смещен и катион Fe относительно центра окружающего его октаэдра (три соседних атома кислорода располо-

Таблица 1. Сравнение опубликованных структурных данных для $BiFeO_3$, полученных при дифракционных исследованиях монокристаллов и порошков

Параметр	Данные настоящего исследования*		[47] кристалл	[48] кристалл	[21] кристалл	[49] кристалл	[50] порошок	[50] порошок нейтроны	[51] порошок синхротрон	[52] порошок синхротрон
	кристалл необлученный	кристалл $\gamma = 1.0 \times 10^6$ рад								
T, K	296	296	296	296	294	296	296	296	298	300
a, Å	5.5777(1)	5.5755(1)	5.573(3)	5.5876(3)	5.5787(2)	5.5769(2)	5.5794(5)	5.5767(3)	5.57414(4)	5.57875(4)
c, Å	13.8509(4)	13.8492(3)	13.858(8)	13.776(1)	13.8688(3)	13.8531(2)	13.871(1)	13.8639(8)	13.8588(1)	13.86930(8)
λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178	1.470(1)	1.03265	0.39920
z(Fe)	0.2213(1)	0.2208(2)	0.2242(4)	0.2212(15)	0.22077(8)	0.2212(3)	0.2196(3)	0.2208(2)	0.7207(3)	0.22106(8)
x(O)	0.4452(5)	0.4461(6)	0.450(4)	0.443(2)	0.4428(11)	0.445(2)	0.4397(8)	0.4478(4)	0.895(1)	0.22106(8)
y(O)	0.0185(5)	0.0187(4)	0.023(4)	0.012(4)	0.0187(10)	0.018(2)	0.0029(9)	0.0196(5)	0.206(1)	0.0265(7)
z(O)	0.9532(5)	0.9530(7)	0.952(1)	0.954(2)	0.9520(4)	0.9503(9)	0.9532(7)	0.9522(2)	0.628(1)	0.9558(3)
R	0.0172	0.0252	0.025	0.098	0.024	0.036	0.0431	0.0212	0.095	0.013
N_{uniq}	625	669	–	78	433	243	–	–	–	–

* Структуры уточнены как двухдоменные инверсионные двойники (twin –1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1). Соотношение доменов $S_1 : S_2$ в кристаллах составляет 0.54 : 0.46.

Таблица 2. Длины связей M–O в полиэдрах $BiFeO_3$. $\times n$ – количество связей одинаковой длины

Катион M	Длины связей M–O, Å	
	необлученный	γ-облучение 1.0×10^6 рад
Bi	2.280(5) ×3	2.276(7) ×3
	2.518(3) ×3	2.523(4) ×3
	3.214(3) ×3	**3.208(3) ×3**
	3.429(6) ×3	**3.431(8) ×3**
Fe	1.958(4) ×3	1.959(5) ×3
	2.101(5) ×3	2.096(7) ×3

жены на расстоянии 1.958(4) Å, три других – на расстоянии 2.101(5) Å. Валентный угол OFeO, равный 180° в кубической структуре перовскита, искажается до 165.5°. Координация атомов Bi является асимметричной с расположением коротких и прочных связей Bi–O в одной координационной полусфере и слабых связей Bi–O – в другой (рис. 1). Вид искажений координационных полиэдров Bi^{3+}связан, по-видимому, с влиянием стереохимически активной неподеленной пары электронов этих катионов. Наблюдаемые низкие значения координационных чисел для катионов Bi непосредственно связаны с более высокой степенью проявления стереохимической активности неподеленной электронной пары, что, в свою очередь, приводит к заметному уменьшению объема координационных полиэдров BiO_n по сравнению с известными структурами с симметричной координацией катионов Bi^{3+} (КЧ = 12) (табл. 3).

В структуре BFO прослеживается тенденция по преимущественному расположению неподеленных электронных пар в отдельных участках структуры, представляющих полости каркаса. Следует отметить, что пространственный объем, занятый неподеленными парами, в ряде случаев эквивалентен объему, занимаемому анионами O^{2-}. Односторонняя координация катионов Bi может быть истолкована как возможное присутствие стереоактивной неподеленной пары Bi^{3+} ($6s^2$). Теоретическое рассмотрение данного вопроса приведено в работах [60–63]. Однако экспериментальное подтверждение данного предположения до сих пор отсутствует ввиду низкого качества имеющихся рентгенодифракционных данных. После уточнения структуры необлученного кристалла BFO два остаточных пика с наибольшими интенсивностями располагаются симметрично около катиона висмута на расстоянии 0.6 Å с центром инверсии на данном катионе. Причем соотношение интенсивностей данных пиков (0.55 : 0.45) хорошо согласуется с соотношением основного и инверсионного доменов структуры (0.54 : 0.46, см. сноску к табл. 1). Было высказано предположение, что эти пики относятся к неподеленным парам двух типов доменов структуры. Для проверки данной гипотезы была построена трехмерная карта остаточной электронной плотности BFO (рис. 4а). При интерпретации карты не следует забывать, что наличие в структуре тяжелых атомов и высокий коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллом накладывают существенные ограничения на точность экспериментальных структурных амплитуд, приводя к заметному влиянию обрыва ряда и, как следствие, появлению дополнительных ложных пиков на указанных картах. Тем не менее можно отметить, что диффузные пики остаточной электронной плотности с изоповерхностью 1.2 э/Å^3 в основном концентрируются вокруг катиона Bi, причем пик, относящийся к основному домену и занимающий больший объем (ниже катиона Bi на рис. 4а), располагается со стороны

Таблица 3. Полиэдрический анализ кристаллических структур $BiFeO_3$ при 296 K до и после γ-облучения (КЧ – координационное число, x – смещение из центра полиэдра, ξ – средняя длина связи и пределы ее изменения, V – объем полиэдра, ω – искажение полиэдра). Расчеты проведены для различных КЧ катиона висмута

Катион	КЧ	x, Å	ξ, Å	V, Å^3	ω	Валентность
Пр. гр. $R3c$, необлученный, a = 5.5777(1), c = 13.8509(4) Å, V = 373.18(2) Å^3						
Bi	6	0.758	2.403+/–0.128	15.5(1)	0.2241	2.74
	9	0.799	2.671+/–0.415	24.9(1)	0.4430	2.85
	12	0.061	2.859+/–0.490	51.6(1)	0.0888	2.93
Fe	6	0.122	2.028+/–0.075	10.8(1)	0.0083	2.87
Пр. гр. $R3c$, облученный, a = 5.5755(1), c = 13.8492(4) Å, V = 372.84(2) Å^3						
Bi	6	0.759	2.399+/–0.135	15.6(1)	0.2249	2.75
	9	0.801	2.669+/–0.419	24.9(1)	0.4445	2.89
	12	0.063	2.859+/–0.496	51.5(1)	0.0886	2.97
Fe	6	0.126	2.028+/–0.075	10.9(1)	0.0089	2.87

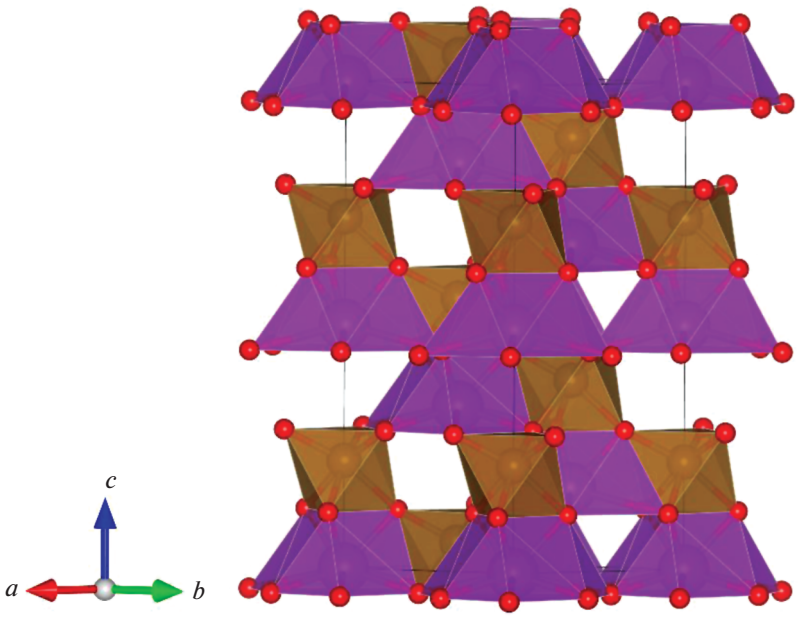


Рис. 3. Влияние неподеленной электронной пары катионов висмута на форму их координационных полиэдров в структуре $BiFeO_3$.

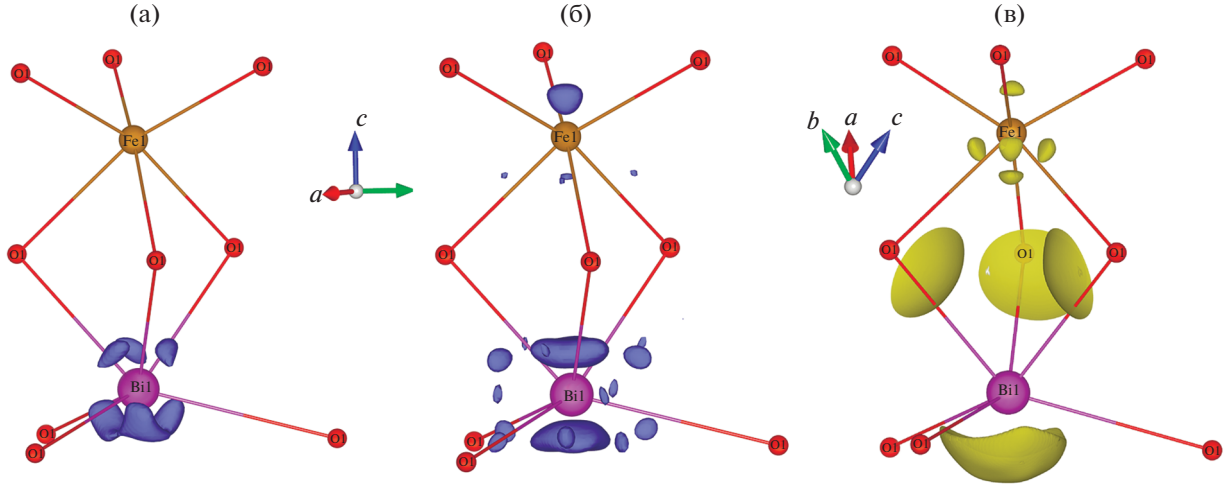


Рис. 4. Карта остаточной электронной плотности в структуре необлученного (а) и облученного (б) кристаллов $BiFeO_3$, изоповерхности положительной плотности равны 1.2 э/Å^3; в – функция локализации электронной пары (ELF), величина изоповерхности равна 0.6.

наиболее удаленных координационных атомов кислорода. Проведенный нами теоретический расчет электронной плотности для однодоменной структуры и вычисленная карта функции локализации электронных пар (**ELF**) [64] (рис. 4в) подтверждают наличие неподеленной пары в этой ранее найденной из эксперимента области. Положение максимума пика ELF на расстоянии 0.71 Å от катиона висмута хорошо согласуется с положением остаточных пиков в исследуемой структуре. Максимум пика неподеленной пары функции ELF не превышает 0.642 (0.5 соответствует гомогенному газу, 1.0 – полной локализации электронной пары), что указывает на диффузную природу пика. Дополнительно проведены расчеты поверхностей атомных бассейнов по Байдеру (QTAIM) [65]. Установлено, что количество граней на поверхности атомного бассейна висмута (рис. 5) соответствует КЧ = 12. Каждый из показанных атомов кислорода контактирует с определенной гранью поверхности бассейна.

Проинтегрировав электронную плотность по объемам атомных бассейнов, мы получили значения зарядов на атомах по Байдеру для Bi (+1.870 э),

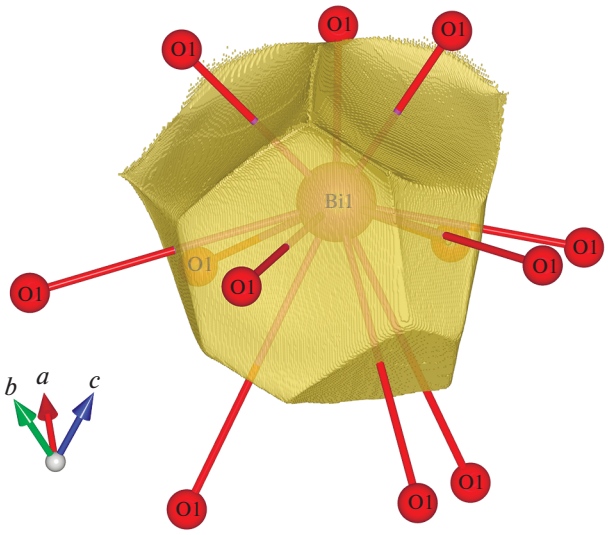


Рис. 5. Поверхность атомного бассейна висмута по Байдеру [QTAIM] в структуре $BiFeO_3$. Катион висмута с КЧ = 12 представлен в окружении ионов кислорода.

Fe (+1.384 э) и O (−1.084 э). Эти заряды отличаются от целочисленных формальных зарядов, но дают нейтральную структурную единицу $BiFeO_3$ с точностью в 0.002 э. Такое различие формальных и интегральных зарядов, когда интегральные заряды меньше формальных, хорошо согласуется, в частности, с данными по перовскиту $KNbO_3$ [66].

Полученные результаты находятся в согласии с ранее проведенными теоретическими вычислениями положения и величины неподеленной пары электронов катиона Bi^{3+} [60–63]. Вследствие повышенных требований к пространству, занимаемому неподеленной парой, меньшие значения координационных чисел для катионов Bi^{3+} представляются более предпочтительными.

Следует также отметить, что величина и положение пиков неподеленной пары электронов катиона Bi^{3+} не подвергаются значительным изменениям после облучения данной дозой (рис. 4б), сохраняя форму электронного облака и претерпевая лишь дополнительное смещение и размытие.

Влияние облучения на структурные параметры отражено в табл. 1. Можно заметить, что после γ-облучения кристалла дозой 1.0×10^6 рад сохраняется тип структуры, относительные положения атомов (табл. 1) и длины связей (табл. 2), происходит лишь небольшое сжатие гексагональной ячейки. Параметры решетки и ее объем уменьшаются после облучения (табл. 3). Расстояние Bi–Fe также уменьшается от 3.065(2) до 3.058(2) Å. Экспериментально установлено, что γ-облучение данной дозой не вносит заметных изменений в полярную структуру BFO и вызывает лишь незначительные изменения полярных атомных смещений.

Для проведения количественной оценки искажений координационных полиэдров катионов висмута и железа в структуре BFO при 296 K проведены вычисления с использованием программы IVTON [45]. Для всех катионов в структуре рассчитаны такие параметры, как значения координационных чисел, их смещения из центра полиэдра, средняя длина связи и пределы ее изменения, объем и искажение полиэдра, валентность (табл. 3). В рассмотрение были приняты как все сильные связи (Bi^{+3}–O < 3.0 Å), так и связи из второй координационной сферы (Bi^{+3}–O < 3.5 Å). Наибольшее искажение и смещение из центра полиэдра установлено для катионов Bi^{3+}, отличающихся заметно асимметричным кислородным окружением. Дополнительно проведен расчет сумм валентностей связей для всех катионов в структуре BFO при 296 K согласно [67, 68]. Проведенное вычисление валентностей показало, что при оценке валентного состояния катионов Bi^{3+} необходимо учитывать все длины связей Bi–O в пределах до 3.5 Å. Полученные в данном исследовании значения хорошо согласуются с ожидаемыми степенями окисления катионов Bi^{3+} и Fe^{3+} (табл. 3). Уточнение структуры до и после облучения показывает, что соотношение полиэдрических объемов A- и B-катионов (V_A/V_B) сегнетоэлектрической фазы при облучении уменьшается от 4.78 до 4.72 $Å^3$, немного удаляясь от идеального значения (5) для кубической прототипной структуры [69, 70].

В табл. 4 представлены результаты сравнения кристаллических структур BFO до и после облучения, выполненные с использованием вычислительных возможностей [71, 72]. Установлены незначительные структурные смещения атомов в процессе облучения. Интересно, что данная доза вызывает разнонаправленные смещения катионов Bi^{3+} и Fe^{3+} вдоль полярной оси.

Таблица 4. Сравнение структур $BiFeO_3$ до и после облучения

Позиция		Катион	Атомные смещения			
			u_x	u_y	u_z	$\|u\|$
6*a*	(0, 0, *z*)	Bi	0.0000	0.0000	0.0002	0.0031
6*a*	(0, 0, *z*)	Fe	0.0000	0.0000	−0.0003	0.0038
18*b*	(*x*, *y*, *z*)	O	0.0009	0.0002	0.0000	0.0046

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены прецизионные рентгенодифракционные исследования монокристалла $BiFeO_3$, подвергнутого γ-облучению дозой 1.0×10^6 рад. Подтверждено, что исследованная структура представляет пример перовскита с комбинацией заметного поворота кислородных октаэдров и полярных катионных смещений.

Получены новые сведения о топологических характеристиках катионных и анионных подрешеток в структуре изученного модельного сегнетомагнетика, отличающиеся от предыдущих подобных исследований повышенной точностью.

Проведенный с высокой точностью рентгенодифракционный эксперимент позволил локализовать неподеленную пару электронов Bi^{3+} на картах остаточной электронной плотности. Неподеленная электронная пара хорошо локализована рядом с катионом висмута со стороны наиболее удаленных координационных атомов кислорода.

Прослежено влияние облучения на структурные параметры $BiFeO_3$. Отмечено, что после γ-облучения кристалла дозой 1.0×10^6 рад сохраняется полярная структура, относительные положения атомов и наблюдаются только незначительные изменения атомных смещений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования и теоретические расчеты были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием оборудования ИНЭОС РАН. Выращивание монокристаллов проводилось на оборудовании ЦКП РТУ МИРЭА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00337).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu H., Yang X.* // Ferroelectrics. 2017. V. 507. P. 69. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1283171
2. *Ivanov S.A.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 2. P. 163. https://doi.org/10.1016/B978-0-44-453681-5.00007-8
3. *Vopson M.M.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 223. https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584
4. *Wang B.* Multiferroic materials // Mechanics of Advanced Functional Materials. Advanced Topics in Science and Technology in China. Berlin: Springer, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-33596-9_8
5. *Wang K.F., Liu J.M., Ren Z.F.* // Adv. Phys. 2009. V. 58. P. 321. https://doi.org/10.1080/00018730902920554
6. *Achary S.N., Jayakumar O.D., Tyagi A.K.* Multiferroic materials // Functional Materials. Elsevier, 2012. P. 155–191. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00004-0
7. *Palstra T.M., Blake G.R.* Multiferroic materials: physics and properties // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, 2006. P. 1. https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/02128-8
8. *Čebela M., Zagorac D., Batalović K. et al.* // Ceramics Int. B. 2017.V. 43. P. 1256. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.074
9. *Fiebig M., Lottermoser T., Meier D., Trassin M.* // Nature Rev.: Mater. 2016. V. 1. P. 1.
10. *Catalan G., Scott J.F.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2463. https://doi.org/10.1002/adma.200802849
11. *Kalinkin A.N., Skorikov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 1794.
12. *Scott J.F.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 256. https://doi.org/10.1038/nmat1868
13. *Kimura T., Goto T., Shintani H. et al.* // Nature. 2003. V. 426. P. 55. https://doi.org/10.1038/nature02018
14. *Lottermoser Th., Lonkai Th., Amann U. et al.* // Nature. 2004. V. 430. P. 541. https://doi.org/10.1038/nature02728
15. *Ravindran P., Vidya R., Kjekshus A. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 224412. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224412
16. *Hill N.A.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 6694. https://doi.org/10.1021/jp000114x
17. *Mahesh R., Reddy P.V.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 232. P. 460. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.012
18. *Neaton J.B., Ederer C., Waghmare U.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 014113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014113
19. *Fuentes-Cobas L.E., Matutes-Aquino J.A., Fuentes-Montero M.E.* // Handbook of Magnetic Materials. 2011. V. 19. P. 129. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53780-5.00003-X
20. *Wang N., Luo X., Han L. et al.* // Nano-Micro Lett. 2020. V. 12. P. 81. https://doi.org/10.1007/s40820-020-00420-6
21. *Kubel F., Schmid H.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1990. V. 46. P. 698. https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90485-F
22. *Fischer P., Polomska M., Sosnowska I. et al.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. V. 13. P. 1931. https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/10/012
23. *Palai R., Katiyar R.S., Schmid H. et al.* // Phys. Rev. 2008. V. B77. P. 014110. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014110
24. *Arnold D.C., Knight K.S., Catalan G. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 2116. https://doi.org/10.1002/adfm.201000118

25. *Haumont R., Kreisel J., Bouvier P. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.132101
26. *Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.-A. et al.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3692. https://doi.org/10.1002/adma.200800218
27. *Kornev I.A., Lisenkov S., Haumont R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 227602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.157601
28. *Haumont R., Kornev I. A., Lisenkov S. et al.* // Phys. Rev. 2008. V. B78. P. 134108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134108
29. *Seshadri R., Hill N.A.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 2892. https://doi.org/10.1021/CM010090M
30. *Yaakob M.K., Taib M.F.M., Deni M.S.M. et al.* // Ferroelectrics. 2014. V. 155. P. 134. https://doi.org/10.1080/10584587.2014.905306
31. *Royen P., Swars K.* // Angew. Chem. 1957. V. 24. P. 779.
32. *Bernardo M.S., Jardiel T., Peiteado M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 3047. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018
33. *Verma K.C.* Synthesis and Characterization of Multiferroic $BiFeO_3$ for Data Storage. 2020. P. 1. https://doi.org/10.5772/intechopen.94049
34. *Koizumi H., Niizekki T., Ikeda T.* // Jpn. J. Appl. Phys.1964. V. 3. P. 495.
35. *Сперанская Е.И., Скориков В.М., Рудь Е.Я. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. Т. 5. С. 905.
36. *Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. С. 1772.
37. *Ильин В.К.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. Р. 1645.
38. *Carvalho T.T., Tavares P.B.* // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 3984. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.051
39. *Glazer A.M.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1972. V. 28. P. 3384. https://doi.org/10.1107/S0567740872007976
40. *Раков Д.М., Мурашов В.А., Буш А.А. и др.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 445.
41. *Gabbasova Z.V., Kuz'min M.D., Zvezdin A.K. et al.* // Phys. Lett. A. 1991. V. 158. P. 491. https://doi.org/10.1016/0375-9601(91)90467-M
42. APEX 3, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2014.
43. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930
44. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
45. *Balic Zunic T., Vickovic I.* // J. Appl. Crystallogr. 1996 . V. 29. P. 305. https://doi.org/10.1107/S0021889895015081
46. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970
47. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558
48. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251
49. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169
50. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0
51. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953
52. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758
53. *Tang W., Sanville E., Henkelman G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 084204.
54. *Мурашов В.А., Раков Д.Н., Буш А.А. и др.* Сегнетомагнитные вещества. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1990. С. 86.
55. *Moreau J.M., Michel C., Gerson R. et al.* // Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 1315. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80189-0
56. *Dhahri Ja., Boudard M., Zemni S. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 802. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.01.024
57. *Ivanov S.A., Nordblad P., Tellgren R. et al.* // Solid State Sci. 2008. V. 10. P. 1875. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.002
58. *Reyes A., de la Vega C., Fuentes Ma.E. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 3709. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.034
59. *Fujii K., Kato H., Omoto K. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 6779. https://doi.org/10.1039/C3CP50236H
60. *Gillespie R.J.* Molecular geometry. London: Van Nostrand Reinhold, 1972.
61. *Andersson S., Aström A.* // Solid State Chemistry. Proc. 5th Material Research Symposium. P. 3. NMS special publication 364. 1972.
62. *Matar S.F., Galy J.* // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001
63. *Spaldin N.A.* // MRS Bull. 2017. V. 42. P. 385. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.86
64. *Becke A.D., Edgecombe K.E.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5397. https://doi.org/10.1063/1.458517
65. *Bader R.F.W.* // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990.
66. *Stash A.I., Terekhova E.O., Ivanov S.A., Tsirelson V.G.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2021. V. 77. P. 728. https://doi.org/10.1107/S2052520621006892
67. *Brese N., O'Keeffe M.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1991. V. 47. P. 192. https://doi.org/10.1107/S0108768190011041
68. *Brown I.D.* Structure and Bonding in Crystals. N.Y.: Academic Press, 1981. V. 2. P. 49.
69. *Thomas N.W., Beitollahi A.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1994. V. 50. P. 549. https://doi.org/10.1107/S0108768194002764
70. *Avdeev M., Caspi E.N., Yakovlev S.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2007. V. 63. P. 363. https://doi.org/10.1107/S0108768107001140
71. *Orobengoa D., Capillas C., Aroyo M.I. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 820. https://doi.org/10.1107/S0021889809028064
72. *Perez-Mato J.M., Orobengoa D., Aroyo M.I.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2010. V. 66. P. 558. https://doi.org/10.1107/S0108767310016247

EDN: INXFFK
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 569–574

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЛИТИЯ В Ni_3GaTe_2 С ПОМОЩЬЮ LiH

© 2022 г. Г. А. Бузанов[a, *], Е. А. Строганова[a, b], А. Ю. Быков[a], К. Ю. Жижин[a], Н. Т. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 111071 Россия*
[b] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*
**e-mail: gbuzanov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.
После доработки 29.12.2021 г.
Принята к публикации 30.12.2021 г.

С целью расширения методов интеркаляции лития в слоистые многокомпонентные матрицы изучено взаимодействие гидрида лития со слоистым теллуридом Ni_3GaTe_2 через стадию образования механокомпозитов. Показано образование интеркаляционных соединений $Li_xNi_3GaTe_2$ ($0 \le x \le 0.3$) при отжиге механокомпозитов матрицы и интеркалирующего агента (LiH) в аргоне. Изучены каналы конверсии гидрид-иона и описаны превращения с участием матрицы при различных мольных соотношениях матрицы и интеркалирующего агента и температурах.

Ключевые слова: слоистые халькогениды, теллуриды никеля и галлия, механохимическая активация, гидрид лития

DOI: 10.31857/S0044457X22050038

ВВЕДЕНИЕ

Низкоразмерные системы связей металл–металл являются интересными объектами для изучения в неорганической химии и химии твердого тела, так как их присутствие в кристаллических соединениях часто обусловливает нетривиальное строение и физико-химические свойства последних. Один из таких типов соединений представлен семейством смешанных теллуридов никеля-*p*-металла, имеющих слоистую структуру и состав Ni_3MTe_2, где M = Ga, In, Ge, Sn, Sb, $0 \le x \le 1$ [1–8]. Все эти соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии с пр. гр. $P6_3/mmc$ и $Z = 2$, кроме $Ni_{2.58}SnTe_2$, описанного в пр. гр. $P\bar{3}1c$. Структура слоистых соединений является производной от комбинации структурного типа NiAs и структурного типа Ni_2In. Она основана на двумерно-бесконечных гетерометаллических фрагментах, ограниченных атомами теллура вдоль оси *c*, которые, в свою очередь, посредством слабых взаимодействий Te–Te образуют ван-дер-ваальсову щель. Наиболее изученной является система Ni–Ga–Te, в которой синтезирован ряд образцов состава $Ni_{2.98}GaTe_2$, $Ni_{2.75}GaTe_2$, $Ni_{2.5}GaTe_2$ и $Ni_{2.3}GaTe_2$ [1, 2]. Структура $Ni_{2.98}GaTe_2$ основана на чередующихся гетерометаллических фрагментах $^2_\infty[Ni_{2.6}Ga]$, ограниченных терминальными атомами теллура, расположенных вдоль оси *c*. В данном случае гетерометаллические фрагменты относятся к дефектной структуре Ni_2In. Длины гомо- и гетерометаллических связей Ni–Ni и Ni–M близки по значению во всех соединениях $Ni_{3-x}GaTe_2$. Расстояния Ni(1)–Ga и Ni(1)–Te в тройных соединениях схожи с аналогичными расстояниями в структуре интерметаллида $Ni_{1.8}Ga$, который относится к структурному типу Ni_2In (Ni(1)–Ga = 2.625 Å) [2].

В отличие от интерметаллических соединений ближайшее октаэдрическое окружение Ni(1) образовано тремя атомами галлия и тремя атомами теллура. Это объясняется тем, что позиция мышьяка в исходной структуре NiAs в нашем случае заселяется галлием и теллуром упорядоченно, что приводит к ее разделению на две независимые позиции и утроению исходной элементарной ячейки по оси *c*. Три атома галлия, занимающие экваториальные вершины тригональной бипирамиды, и два атома теллура, занимающие аксиальные вершины тригональной бипирамиды, образуют координационный полиэдр для атома Ni(2). Относительно короткое расстояние Ni(2)–Ga аналогично расстоянию в интерметаллиде Ni_2Ga (d(Ni(2)–Ga) = 2.311 Å). Частичную занятость позиции *d*-металла авторы работы [2] объясняют тем, что короткая гетерометаллическая связь не типична для пары элементов Ni–Ga. Это не является, с нашей точки зрения, рациональным объяснением наблюдаемого явления. Координационный полиэдр для Ni(3) представляет собой октаэдр, образованный только атомами теллура.

Таблица 1. Кристаллографические параметры соединений $Ni_{3-x}GaTe_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5$)

Параметр	$Ni_{2.98(1)}GaTe_2$	$Ni_{2.79(1)}GaTe_2$	$Ni_{2.58(1)}GaTe_2$
a, Å	3.93933(3)	3.93190(2)	3.9291(2)
c, Å	15.7933(2)	15.8571(1)	15.9060(6)
V, Å^3	212.250(3)	212.305(2)	212.65(2)
Заселенность Ni(2)	0.612(2)	0.500(3)	0.358(4)
Заселенность Ni(3)	0.372(3)	0.287(4)	0.224(5)

Расстояние Ni–Te в перечисленных тройных соединениях схоже с типичными межатомными расстояниями, обнаруженными в структурах большого числа бинарных теллуридов никеля, особенно в твердом растворе $Ni_{1-x}Te$, который представляет собой дефектную структуру NiAs. В работе [2] кристаллические структуры обедненных никелем соединений типа $Ni_{3-x}GaTe_2$ ($x = 0.25, 0.5$) были уточнены методом Ритвельда.

Следует отметить относительно постоянную заселенность позиции Ni(3) внутри ван-дер-ваальсовой щели (~25–30%), которая сопровождается снижением заселенности позиции Ni(2) внутри гетерометаллического фрагмента по мере уменьшения общего содержания Ni (50% в $Ni_{2.79}GaTe_2$, 36% в $Ni_{2.58}GaTe_2$) (табл. 1). Увеличение параметра c при переходе от $Ni_{2.79}GaTe_2$ к $Ni_{2.58}GaTe_2$ объясняется уменьшением заселенности позиции Ni(3), поскольку ван-дер-ваальсова щель становится более ярко выраженной и меньше "стягивается" за счет нахождения в ней атомов никеля в части ячеек. Авторы [2] также полагают, что позиция Ni(2) в $Ni_{3-x}GaTe_2$ не может быть полностью свободной. При попытках синтезировать соединение состава Ni_2GaTe_2 была получена тройная фаза, содержащая $Ni_{2.3}GaTe_2$ и Ga_2Te_3. Это является доказательством существования нижней границы содержания Ni в соединениях типа $Ni_{3-x}GaTe_2$. Возникновение сверхструктуры связано с упорядоченным заполнением позиции Ni(3) в плоскости ab, что наблюдается для соединений состава $Ni_{3-x}GaTe_2$, где $0.5 \le x \le 0.65$, 3/4 атомов никеля регулярно отсутствуют в позиции Ni(2), в отличие от соединения Ni_3GaTe_2, где позиции Ni(3)' и Ni(3)" полностью заняты (рис. 1) [2]. В сверхъячейке с удвоенными параметрами a и b бывшие позиции Ni(2) в гетерометаллическом слое преобразуются в позиции Ni(2)' и Ni(2)". В предложенной симметрии первая позиция занята, в то время как вторая остается вакантной, что приводит к возникновению гетерометаллических фрагментов типа $^2_\infty[Ni_{2.25}Ga]$. Учитывая, что заселенность позиции Ni(3) в ван-дер-ваальсовой щели составляет ~30% (согласно данным уточнения по методу Ритвельда), авторы [2] считают, что идеальный состав для наблюдения данного типа упорядочения близок к $Ni_{2.55}GaTe_2$. Это согласуется с верхним пределом содержания никеля, для которого идентифицирована сверхструктура данного типа. При $x < 0.45$ наблюдается "стандартная" ячейка типа $Ni_{2.98}GaTe_2$ с утроенным по сравнению с NiAs параметром c. Авторы [2] предполагают, что занятость позиции никеля внутри ван-дер-ваальсой щели постоянна. Однако в реальной структуре суммарная занятость может варьироваться, меняя соотношение между занятостью двух позиций d-металла и общим содержанием никеля [2].

Изучение процесса интеркаляции в структуры со слоистым строением имеет значение как для теоретической неорганической химии и физикохимии твердого тела, так и для направленного синтеза функциональных неорганических материалов, в том числе модельных. Особый интерес представляет использование интеркалятов слоистых халькогенидов щелочных металлов для получения наноматериалов, в частности электродов для металл-ионных аккумуляторов, при их обработке протонными растворителями [9–12]. Для интеркаляции лития в слоистые структуры-матрицы в настоящее время используют элементарный металлический Li [13], металлорганические соединения лития: *н*-бутиллитий [14, 15], трет-бутиллитий [16], гидроксид лития [12], а также растворы металлического лития в жидком аммиаке [9]. Следует отметить, что ни один из этих методов не может гарантировать получение продуктов с заданным составом. Это обстоятельство определяет возможность более глубокого изучения свойств интеркалятов с различным содержанием атома-интеркалянта.

Первым примером применения гидрида лития в качестве интеркалирующего агента стала интеркаляция в графит, широко используемый как модельный объект [17, 18]. В дальнейшем LiH применяли для синтеза технологически важного продукта – литированной шпинели $Li_{1+x}Mn_2O_{4-\delta}$, используемой в качестве электрохимически активного материала перезаряжаемых литий-ионных батарей, в результате чего были получены однофазные продукты-шпинели с рекордным содержанием лития [19, 20]. Обнаружено, что в качестве побочных продуктов выделяются водо-

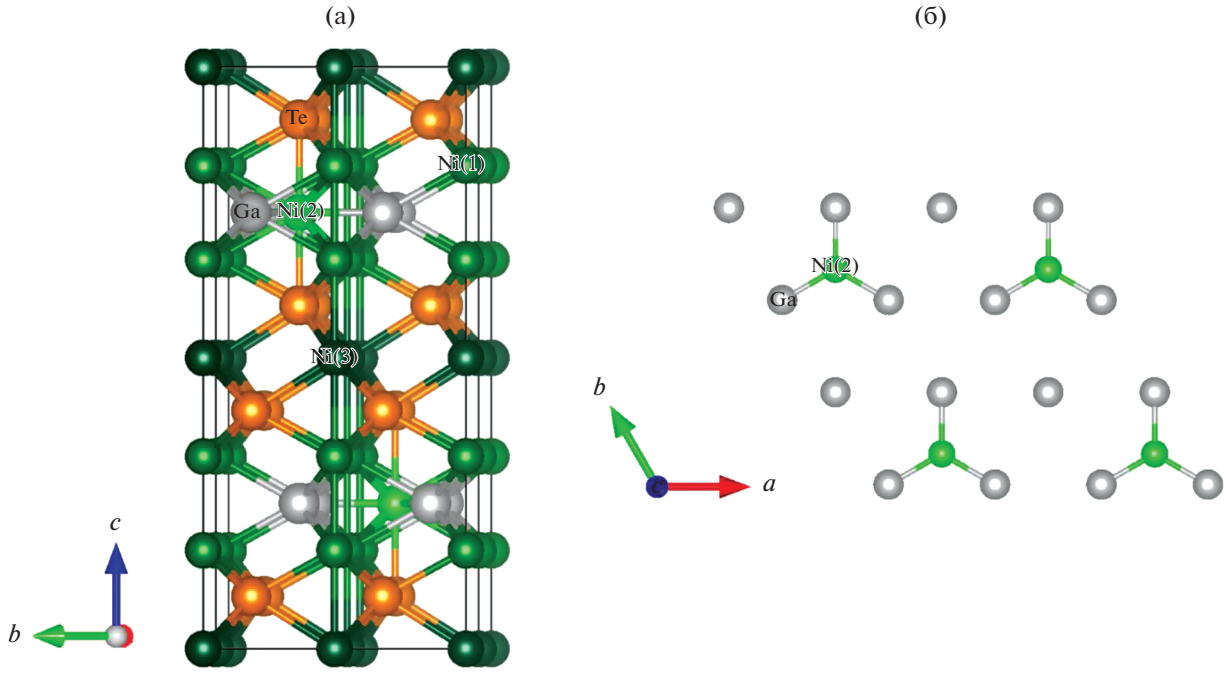


Рис. 1. Вид элементарной ячейки $Ni_{3-x}GaTe_2$ со сверхструктурой, $a_{sup} = b_{sup} = 2a_{sub}$ (а). Атомы Ni(2) и Ga упорядочены в плоскости *ab*, 2D-срез одного гетерометаллического слоя (б).

род и вода, соотношение которых меняется в зависимости от мольного соотношения интеркалирующего агента и матрицы, а также от режима отжига.

Таким образом, расширение систем, в которых возможно применение гидрида лития в качестве интеркалирующего агента, и изучение происходящих при этом превращений представляют актуальную задачу как для неорганической химии, так и для материаловедения в целом [21–28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсоры. В настоящей работе использовали LiH с содержанием основного вещества не менее 98% (по данным волюмометрического анализа). В качестве исходных веществ для синтеза Ni_3GaTe_2 использовали никель (порошок, 99.98%), галлий (слиток), теллур (порошок, 99.999%). Никель предварительно отжигали в течение нескольких часов при 550°C в токе сухого водорода хроматографической чистоты для восстановления оксидного слоя. Синтез исходной тройной матрицы Ni_3GaTe_2 проводили по стандартной высокотемпературной ампульной методике: стехиометрическую смесь исходных простых веществ помещали в прокаленную кварцевую ампулу диаметром 8–15 мм и длиной 50–100 мм, которую затем вакуумировали до остаточного давления $5–10 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., отпаивали в пламени кислородной горелки и отжигали в печи при 1023 K в течение 168 ч. Согласно результатам РФА, образец Ni_3GaTe_2 является однофазным. Исследования методом РФА выполняли на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance, CuK_α-излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye, геометрия на отражение) в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Регистрацию дифрактограмм литийсодержащих образцов проводили во фторопластовой кювете, образец в ней покрывали полиамидной пленкой Captone, которую фиксировали прижимным кольцом. Операции с веществами, чувствительными к компонентам воздуха (разгрузка и загрузка размольных стаканов, работа с гидридом лития, пробоподготовка литированных образцов к РФА), проводили в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ 22М (10 и 5 м.д. O_2 и H_2O соответственно), образцы помещали в низкофоновые кюветы с подложками из ориентированного монокристалла кремния (диапазон углов $2\theta = 5°–90°$, шаг 0.01023°, время накопления 0.15–0.3 с). Элементный анализ (Li, Ga, Ni, Te) выполняли с использованием эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo с индуктивно связанной плазмой. Для перевода образца в раствор навеску определяемого вещества обрабатывали царской водкой, для приготовления которой использовали соляную и азотную кислоты особой чистоты. Содержание водорода определяли гравиметрическим методом путем сжигания

Таблица 2. Элементный состав изучаемых образцов, мол. д.

Образец, условия обработки	H	Li	Ga	Ni	Te
Ni_3GaTe_2, прекурсор	0	0	1.0014	2.9996	2.0014
Ni_3GaTe_2 + 0.1 LiH, МХА*	0.0980	0.1012	1.0006	3.0011	2.0023
Ni_3GaTe_2 + 0.5 LiH, МХА*	0.4967	0.5042	1.0011	3.0020	2.0013
Ni_3GaTe_2 + 0.3 LiH, 523 K, 3 ч, Ar	0.2133	0.2999	1.0015	3.0021	2.0007
Ni_3GaTe_2 + 0.1 LiH, 747 K, 24 ч, Ar	0	0.1013	1.0004	3.0017	2.0023
Ni_3GaTe_2 + 0.3 LiH, 747 K, 36 ч, Ar	0	0.2996	0.9994	3.0021	1.9994
Ni_3GaTe_2 + 0.7 LiH, 747 K, 36 ч, Ar	0	0.6766	1.0020	3.0022	1.5834

* Препарат, полученный при совместном помоле прекурсоров LiH и Ni_3GaTe_2 (3–5 мин, 30 Гц), до отжига. МХА – механохимическая активация.

навески исследуемого вещества в токе кислорода высокой чистоты с улавливанием образовавшихся паров воды в U-образных трубках с безводным $Mg(ClO_4)_2$. Относительная погрешность определения данным методом составляет 1.5%. Во избежание потери определяемого водорода в виде простого вещества осуществляли дожиг газов, поступающих в U-образную трубку с $Mg(ClO_4)_2$ над проволокой CuO. Механохимическую активацию проводили с использованием шаровой вибрационной мельницы Retsch MM400 с размольными стаканами (V = 25 мл), футерованными ZrO_2, и размольными шарами (5 мм) из ZrO_2. Соотношение массы обрабатываемой навески вещества к массе шаров поддерживали на уровне 20 : 1.

Измерения pH проводили с помощью анализатора жидкости “Мультитест” ИПЛ-201 с диапазоном измерения pX (–2...+20) с погрешностью ±0.02 pX (pH). Навеску гидролизуемого препарата $Li_xNi_3GaTe_2$ подбирали достаточной для образования 0.01 М раствора LiOH по окончании гидролиза. Для гидролиза использовали бидистиллированную воду, величину pH измеряли при постоянном перемешивании суспензии интеркалята в воде магнитной мешалкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения интеркаляции заданное количество гидрида лития подвергали механохимической активации (25 мин, 30 Гц), затем в размольный стакан вносили требуемое количество однофазного образца Ni_3GaTe_2 (матрицы) и полученную смесь активировали в течение 3–5 мин в том же режиме. Такой порядок активации был выбран ввиду возможности механолиза теллурида, обладающего слоистой структурой. В настоящей работе исследовали смеси с мольной долей вводимого LiH, равной 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 и 0.7. Полученные таким образом механокомпозиты имели заданное расчетное соотношение элементов (табл. 2) и фазовый состав, отвечающий механической смеси (рис. 2). Извлеченные из размольного сосуда механокомпозиты переносили в алундовые тигли (l = 35 мм, $d_{внутр}$ = 6 мм, $d_{внеш}$ = 8 мм) и помещали в проточную кварцевую трубку-реактор. Отжиг проводили в атмосфере аргона высокой чистоты ($p(O_2)$ ~ 0.0001 атм). На дифрактограммах образцов, прошедших отжиг при 523 K (2 ч) все еще наблюдаются рефлексы LiH, а элементный состав остается практически без изменения, незначительно уменьшается только содержание водорода, что свидетельствует о выделении его в молекулярной форме. Увеличение продолжительности отжига до 24–48 ч и температуры до 747 K в случае LiH с мольной долей, не превышающей x = 0.3, приводит к образованию однофазных образцов $Li_xNi_3GaTe_2$ с сохранением структуры исходной матрицы Ni_3GaTe_2 (рис. 2). Полученные таким образом образцы не содержат водорода (табл. 2). При интеркаляции лития элементарная ячейка Ni_3GaTe_2 претерпевает незначительное сжатие, например, для x = 0.3 a = 3.9557(5), c = 15.6555(18) Å, V = 212.51(4) Å^3).

При увеличении мольной доли LiH в смесях (>0.3) или температуры выше 823 K наряду с полным выделением водорода наблюдается разложение матрицы – на стенках реакционной кварцевой трубки образуется зеркало элементного теллура, что также заметно по изменению элементного состава (табл. 2). Массоперенос теллура возможен как вследствие испарения из матрицы, так и в результате термолиза H_2Te, источником водорода для образования которого служит гидрид-ион, вносимый с LiH.

На рис. 3 представлены результаты гидролиза интеркалятов, свидетельствующие о том, что гидролиз проходит с выраженным индукционным периодом. Величина pH начинает возрастать вследствие образования LiOH спустя определенное время после внесения препарата $Li_xNi_3GaTe_2$ в воду, чего нельзя ожидать от взаимодействия с водой LiH или металлического Li, локализованных на

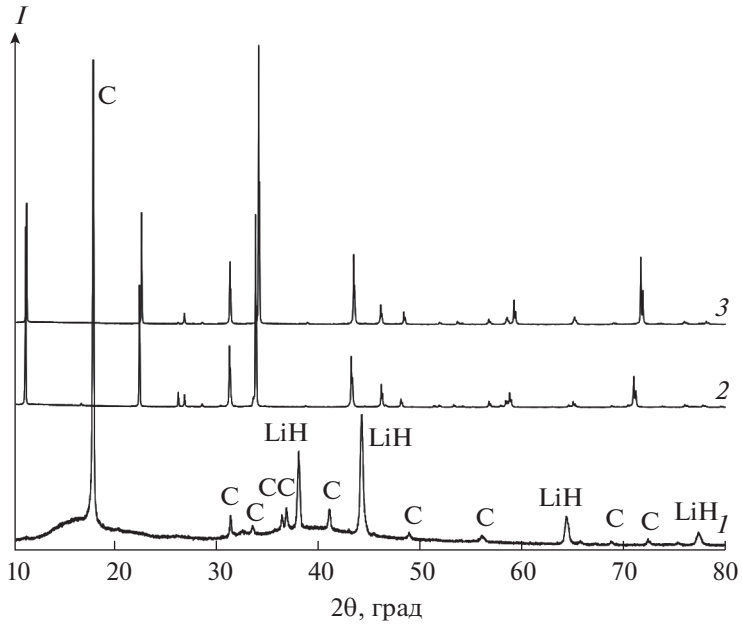


Рис. 2. Дифрактограммы: *1* – LiH в кювете из фторопласта (*C*), *2* – исходная матрица Ni_3GaTe_2, *3* – интеркалят $Li_{0.3}Ni_3GaTe_2$.

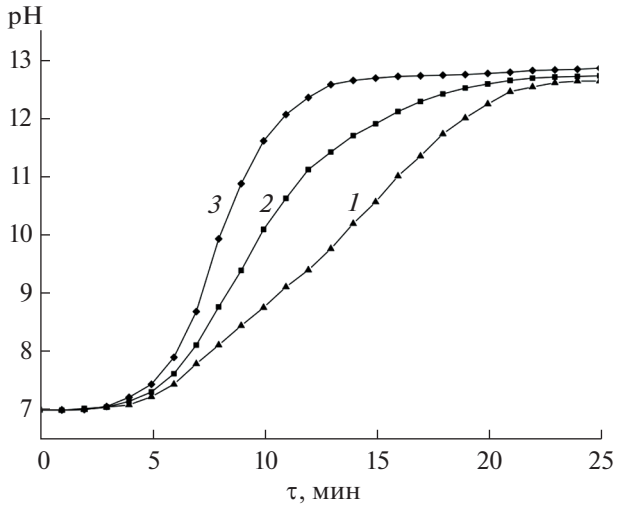


Рис. 3. Гидролиз интеркалятов $Li_xNi_3GaTe_2$, $x = 0.11$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.305 (*3*).

поверхности кристаллитов образца или находящихся в виде механической смеси с матрицей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показана возможность применения гидрида лития LiH в качестве интеркалирующего агента для получения чистых образцов интеркалятов слоистого многокомпонентного теллурида $Li_xNi_3GaTe_2$ со структурой исходной матрицы и заданным содержанием лития по твердофазной реакции. Определены возможности и ограничения данного метода, описаны сопутствующие превращения в широком диапазоне мольных долей LiH в исходных смесях и температур. Данные, полученные в настоящее время, позволяют предполагать статистическое распределение лития в ван-дер-ваальсовой щели матрицы. Для более детального изучения интеркалятов необходимы исследования монокристаллических интеркалированных образцов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00451).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Litvinenko O.N., Kuznetsov A.N., Olenev A.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 10. P. 1945. https://doi.org/10.1007/s11172-007-0301-z

2. *Isaeva A.A., Makarevich O.N., Kuznetsov A.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1395. https://doi.org/10.1002/ejic.200901027
3. *Larsson A.-K., Noren L., Withers R.L. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 2723. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.020
4. *Noren L., Withers R.L., Brink F.J.* // J. Alloys Compd. 2003. V. 353. P. 133. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01309-9
5. *Deiseroth H.-J., Aleksandrov K., Reiner et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 8. P. 1561. https://doi.org/10.1002/ejic.200501020
6. *Deiseroth H.-J., Sprirovski F., Reiner C. et al.* // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. 2007. V. 222. P. 169. https://doi.org/10.1524/ncrs.2007.0070
7. *Dankwort T., Duppel V., Deiseroth H.-J. et al.* // Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 7. https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/9/094001
8. *Reynolds T.K., Kelley R.F., DiSalvo F.J.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 366. P. 136. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.008
9. *Ding S., Bux S.K., King D.J. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 2588. https://doi.org/10.1039/B820226E
10. *Raza A., Hassan J.Z., Ikram M. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2021. V. 8. № 14. P. 2002205. https://doi.org/10.1002/admi.202002205
11. *Zhang L., Chen C., Zhou J. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 45. P. 2004139. https://doi.org/10.1002/adfm.202004139
12. *Ren L., Qi X., Liu Y. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 11. P. 4921. https://doi.org/10.1039/c2jm15973b
13. *Yajima T., Koshiko M., Zhang Y. et al.* // Nat. Comm. 2016. № 7. P. 13809. https://doi.org/10.1038/ncomms13809
14. *Guzmán R., Morales J., Tirado J.L.* // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. № 12. P. 1271. https://doi.org/10.1039/jm9930301271
15. *Yang D., Frindt R.F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. № 6–8. P. 1113. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00406
16. *Golden J.H., DiSalvo F.J., Fréchet J.M.J.* // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 152–153. P. 209. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.152-153.209
17. *Elansari L., Marassl R., Tossicl R. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. 1998. V. 310. № 1. P. 309. https://doi.org/10.1080/10587259808045354
18. *Konar S., Häusserman U., Svensson G.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 7. P. 2566. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00235
19. *Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю. и др.* Пат. РФ RU2591154. Бюл. изобр. № 19. Опубл. 10.07.2016.
20. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 471. № 1. P. 330. https://doi.org/10.1134/s0012500816110082
21. *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 433. https://doi.org/10.1134/S0036023621030116
22. *Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 324. https://doi.org/10.1134/S0036023621030062
23. *Pechen L.S., Makhonina E.V., Medvedeva A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 777. https://doi.org/10.1134/S0036023621050144
24. *Shelyapina M.G., Lushpinskaya I.P., Kurnosenko S.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 760. https://doi.org/10.1134/S1070363220040337
25. *Leont'eva N.N., Drozdov V.A., Bel'skaya O.B. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 509. https://doi.org/10.1134/S1070363220030275
26. *Makaryan I.A., Sedov I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1912. https://doi.org/10.1134/S1070363221090371
27. *Doinikov D.A., Zavgorodnii A.S., Kazakov I.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1969. https://doi.org/10.1134/S1070363221100078
28. *Postnikova I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1218. https://doi.org/10.1134/S1070363221060360

EDN: QDDZQD
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 575–581

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.74

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДА НИКЕЛЯ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТАНОЛАМИНА

© 2022 г. Т. Л. Симоненко[a], *, Н. П. Симоненко[a], Ф. Ю. Горобцов[a], Д. А. Дудорова[a, b], Е. П. Симоненко[a], В. Г. Севастьянов[a], Н. Т. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
[b] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (государственный университет), Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия*
**e-mail: egorova.offver@gmail.com*

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.
После доработки 27.12.2021 г.
Принята к публикации 28.12.2021 г.

Изучен процесс гидротермального синтеза оксида никеля с иерархической организацией частиц в присутствии триэтаноламина. Исследовано термическое поведение, кристаллическая структура и спектральные характеристики α-$Ni(OH)_2$, полученного в ходе гидротермальной обработки реакционной системы и последующей сушки твердой фазы. Показано, что в результате термообработки при 350°C (1 ч) происходит разложение полученного полупродукта с образованием целевого нанокристаллического оксида (средний размер ОКР ~6 нм). С помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии построены карты распределения потенциала по поверхности частиц исследуемого материала, а также определено значение работы выхода электрона с его поверхности.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, нанопорошок, иерархические структуры, анизотропные структуры, оксид никеля, триэтаноламин, ТОТЭ

DOI: 10.31857/S0044457X22050178

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что в современном мировом энергобалансе все еще преобладают ископаемые виды топлива, в настоящее время во многих странах наметилась четкая тенденция к переходу на энергосистемы с низким содержанием углерода [1–4]. Осуществление трансформации энергетического сектора и смещение равновесия в сторону альтернативной энергетики требуют развития технологий генерации и накопления “зеленой” электроэнергии. В данном аспекте особое внимание привлекают твердооксидные топливные элементы (**ТОТЭ**), которые представляют собой экологически чистые электрохимические генераторы энергии, характеризующиеся высоким КПД (могут достигать значений >80%) и способные функционировать с использованием различных видов топлива (водород, метан, биотопливо и т.п.) [5–8]. Рабочие характеристики ТОТЭ во многом определяются свойствами материалов их электродов. Так, аноды выполняют одну из ключевых ролей в работе топливного элемента, обеспечивая процесс электрохимического окисления топлива, а также участвуя в процессе переноса образовавшихся электронов к интерконнекторам. Материалы анода по своим химическим и теплофизическим параметрам должны быть совместимы с электролитом, иметь высокую электронную проводимость, каталитическую активность, а также обладать развитой поверхностью [9–11]. За последнее десятилетие было разработано большое количество различных анодных материалов, которые, как правило, представляют собой композиционный материал, состоящий из электролита (например, ZrO_2–Y_2O_3 [12], CeO_2–Gd_2O_3 [13], CeO_2–Sm_2O_3 [10, 14, 15], CeO_2–Y_2O_3 [16, 17] и т.п.) и металла (или оксида металла) с высокой каталитической активностью и электронной проводимостью (например, Cu, Ni, NiO). При этом большинство современных анодов можно разделить на никельсодержащие (NiO/CeO_2–Sm_2O_3, $Ni/(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_3$ и т.п.) и безникелевые (Cu–CeO_2–Gd_2O_3, $La_{0.2}Sr_{0.24}Ca_{0.45}TiO_3$–$CeO_2$–$Sm_2O_3$ и т.п.). При этом никельсодержащие анодные материалы позволяют достичь более высоких плотностей мощности топливной ячейки на их основе (>500 мВт/см^2) по сравнению с безникелевыми (<500 мВт/см^2) в среднетемпературном интервале (500–600°C), что важно при разработке ТОТЭ с более низкими рабочими температурами [11]. Функциональные характеристики анодных слоев определяются мик-

роструктурой, в частности, формой и размером составляющих их частиц. В последние годы все более активно развиваются подходы к формированию наноматериалов, в том числе и для устройств альтернативной энергетики, с иерархически организованной микроструктурой, что, как правило, приводит к существенному улучшению их функциональных характеристик [18–21]. Среди различных методов синтеза одним наиболее эффективных и удобных с этой точки зрения является гидротермальный метод, позволяющий формировать наиболее широкий спектр различных вариантов микроструктуры, а также осуществлять тонкий контроль параметров синтеза (тип растворителя, осадителя, структурообразователя, температура, давление, длительность процесса термообработки, а также концентрация реагентов), влияющих на формирование и особенности морфологии получаемых наноматериалов [22–27]. Зачастую при формировании оксида или гидроксида никеля с помощью гидротермального метода используют ряд оснований (и их комбинаций), таких как мочевина, гидроксид натрия, гидрат аммиака [28–31], а также структурообразователей (например, оксалаты аммония или натрия [32–36]) и поверхностно-активных веществ (этиленгликоль, полиэтиленгликоль [33, 34]). В единичных работах для создания основной среды при синтезе оксида никеля использовали триэтаноламин, выполняющий дополнительно функцию комплексо- и структурообразователя, однако этот процесс остается малоизученным [36, 37].

Цель настоящей работы – исследование процесса синтеза оксида никеля с помощью гидротермального метода в присутствии триэтаноламина, а также изучение физико-химических характеристик полученных порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок оксида никеля был получен с помощью гидротермального метода по следующей методике. На первом этапе к водному раствору хлорида никеля (0.025 моль/л) при перемешивании добавляли водный раствор триэтаноламина (объемная доля 10%) в соотношении 1 : 1. Полученную таким образом реакционную систему переносили в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 100 мл и подвергали гидротермальной обработке при температуре 140°C в течение 1 ч. После естественного охлаждения системы до 25°C отделяли сформировавшуюся в ходе синтеза дисперсную фазу, промывали ее дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, а затем сушили продукты синтеза при 100°C в течение 3 ч. Далее проводили термическую обработку (350°C, 1 ч) полученного порошка в атмосфере воздуха с целью разложения промежуточных продуктов и кристаллизации целевого оксида.

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ полученного в ходе гидротермального синтеза и последующей сушки при 100°C порошка был выполнен с применением термоанализатора SDT Q-600. Контролируемый нагрев осуществляли в Al_2O_3-микротиглях в диапазоне температур 25–1000°C со скоростью 10 град/мин в токе воздуха, скорость потока газа составляла 250 мл/мин, масса навески – 4.586 мг.

Для регистрации ИК-спектров пропускания порошков были приготовлены соответствующие суспензии в вазелиновом масле, которые в виде пленки помещали между стеклами из бромида калия. Спектральный анализ выполняли в интервале волновых чисел 350–4000 см$^{-1}$ (время накопления сигнала 15 с, разрешение 1 см$^{-1}$) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) полученных порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α, λ = 1.5418 Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА, диапазон 2θ 5°–80°, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктуру полученных оксидных частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**, микроскоп JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W).

Морфологию полученного после дополнительной термообработки (350°C, 1 ч) нанопорошка оксида никеля изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (**АСМ**). Для этого на его основе была приготовлена устойчивая дисперсия в 1-бутаноле, которую далее использовали для нанесения соответствующего покрытия на поверхность алюминиевой подложки. С помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии (**КЗСМ**) были построены карты распределения поверхностного потенциала, а также рассчитана величина работы выхода электрона с поверхности материала. АСМ- и КЗСМ-исследования выполняли на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro-M (производство NT-MDT) с использованием зондов ETALON HA-HR с проводящим покрытием на основе W_2C (резонансная частота ~230 кГц, радиус скругления <35 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение порошка, полученного в ходе гидротермального синтеза и сушки (100°C, 3 ч), исследовали с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха (рис. 1). В ходе нагрева наблюдается пятиступенчатая потеря массы в интервалах температур

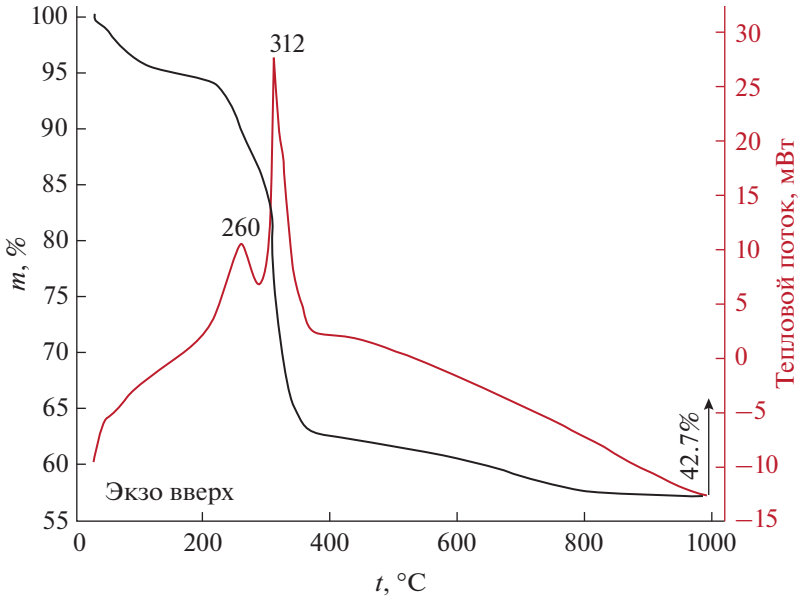


Рис. 1. Кривые ТГА (черная) и ДСК (красная) промежуточного продукта в токе воздуха.

25–200 (Δm = 5.7%), 200–290 (7.7%), 290–310 (10.8%), 310–375 (12.7%) и 375–900°C (5.9%). Первая ступень потери массы обусловлена процессами десорбции остаточного растворителя и атмосферных газов с поверхности материала, вторая, сопровождаемая экзотермическим эффектом с максимумом при 260°C, может быть связана с процессами окисления органических компонентов в составе полупродуктов синтеза. В ходе дальнейшего нагрева выше 290°C помимо процессов окисления происходит трансформация промежуточных продуктов с образованием оксида никеля. Итоговая потеря массы составляет 42.7%. На основании результатов термического анализа можно сделать вывод о том, что основная потеря массы завершается около 350°C, поэтому данная температура была выбрана для проведения дополнительной термообработки полупродукта с целью кристаллизации целевого оксида.

Методом РФА исследована кристаллическая структура и фазовый состав порошков, сформировавшихся в результате гидротермальной обработки и последующей дополнительной термообработки на воздухе. Как видно из рентгенограммы полупродукта (рис. 2), набор характеристичных отражений в данном случае соответствует α-модификации гидроксида никеля (α-$Ni(OH)_2$; JCPDS 22-0444). Рефлексы с максимумами при 8.5° и 17.5°, не характерные в общем случае для данного соединения, могут указывать на частично слоистую структуру полученного полупродукта. Подобный вид рентгенограмм ранее наблюдался авторами работы [38] при получении слоистых гидроксидов никеля, меди и марганца при длительной выдержке их гидроксидов в растворах хлоридов, сульфатов и нитратов алюминия или хрома. Дополнительно процессу расслаивания могло способствовать использование в процессе синтеза триэтаноламина, который является представителем аминов, активно применяемых в качестве эксфолиантов при формировании материалов со слоистой структурой [39]. В результате термообработки порошка при 350°C происходит формирование целевого оксида никеля (JCPDS, № 78-0643). При этом на рентгенограмме отсутствуют рефлексы полупродукта и каких-либо

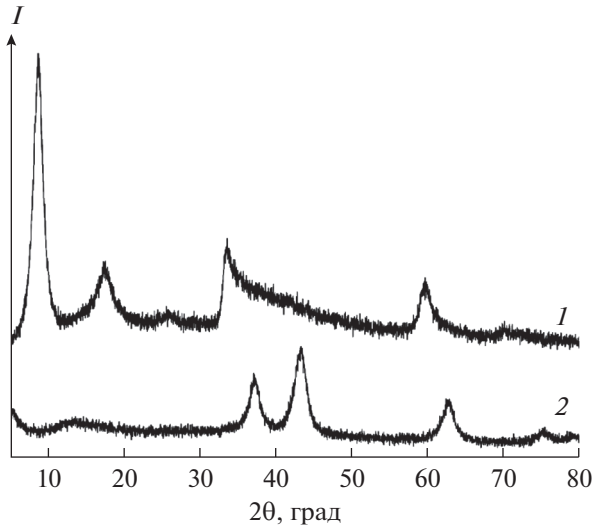


Рис. 2. Рентгенограммы промежуточного продукта (*1*) и порошка, полученного в результате дополнительной термообработки при 350°C (*2*).

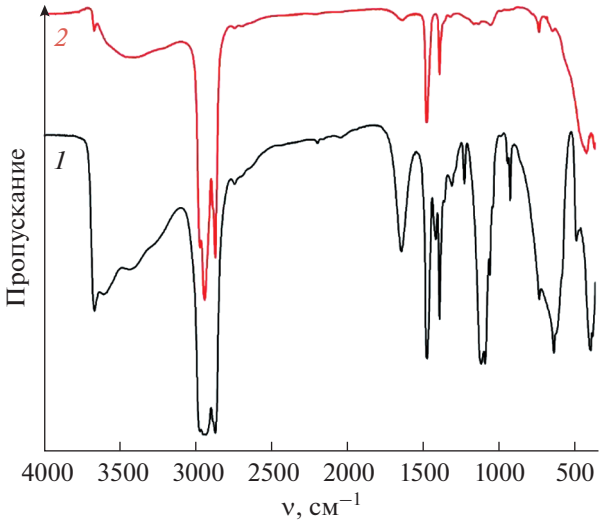


Рис. 3. ИК-спектры промежуточного продукта (*1*) и порошка, полученного в результате дополнительной термообработки при 350°C (*2*).

других кристаллических примесей. Средний размер ОКР для полученного таким образом порошка оксида никеля(II) составляет ~6 нм.

Использование ИК-спектроскопии позволило оценить набор функциональных групп в составе полупродукта и порошка после дополнительной термообработки (рис. 3). В спектре полупродукта в интервале волновых чисел 3700–3100 см$^{-1}$ наблюдается наложение узкой полосы поглощения с максимумом при 3650 см$^{-1}$, а также нескольких более широких характеристических полос, соответствующих валентным колебаниям свободных и связанных водородной связью гидроксильных групп соответственно. Узкая выраженная полоса с максимумом при 1620 см$^{-1}$ относится к деформационным колебаниям OH-групп молекул воды, которые, по данным работы [40], могут находиться в межслоевом пространстве сформировавшегося гидроксида никеля. Полосы при 1300, 1215 и 915 см$^{-1}$ относятся к колебаниям нитрогрупп, тогда как набор полос в интервале волновых чисел 1180–990 см$^{-1}$ обусловлен колебаниями связей C–N (1105 см$^{-1}$), C–O (1075 см$^{-1}$) и C–C (1042 и 1023 см$^{-1}$). Характеристические полосы в области 850–520 см$^{-1}$ могут быть отнесены к деформационным колебаниям OH-групп [22, 40], а полосы, наблюдаемые после 500 см$^{-1}$, относятся к колебаниям связей Ni–OH и Ni–O [22, 41, 42]. После проведения дополнительной термообработки при 350°C видно, что интенсивность полос поглощения, относящихся к промежуточному продукту, значительно снижается, что говорит о его практически полном разложении и формировании целевого продукта.

Микроструктура порошка оксида никеля была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют об иерархической организации частиц данного оксида. Так, исследуемый порошок имеет двухуровневую организацию и состоит из частиц (средний размер ~15 нм), упорядоченных в виде нанолистов, собранных в более крупные сферические структуры (средний диаметр ~1.7 мкм). Дополнительно микроструктура порошка была изучена с помощью АСМ

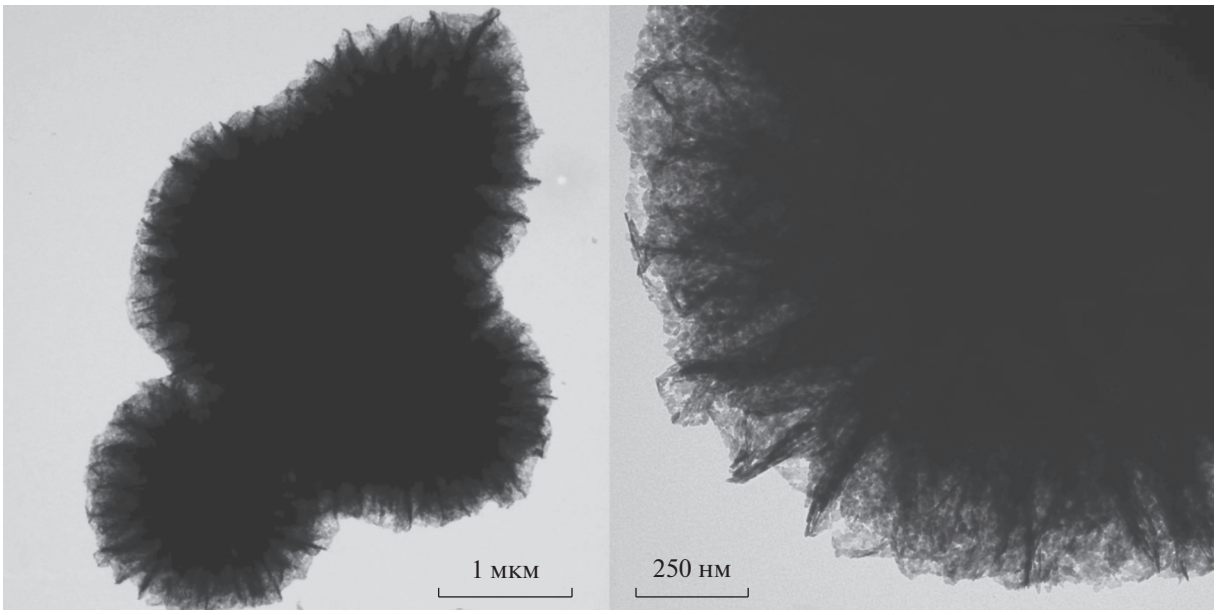


Рис. 4. Микроструктура полученного нанопорошка NiO (по данным ПЭМ).

(рис. 5). Как видно из микрофотографий, порошок состоит из агломератов, размер которых ≥1 мкм. Образования размером 1–2 мкм имеют выраженную сферическую форму, которая с увеличением размера агломерата становится все более вытянутой (при этом с увеличением их длины ширина остается равной ~2 мкм). Высота образований сравнима с их диаметром и шириной и составляет в среднем 400 нм. Описанные результаты хорошо согласуются с данными ПЭМ, где также видны округлые образования размером ~2 мкм. Наблюдаемые агломераты также характеризуются двухуровневой организацией частиц – наблюдаются как крупные частицы (размером 150–200 нм), так и более мелкие (40–60 нм).

С помощью КЗСМ были охарактеризованы локальные электрофизические свойства порошка. Из приведенной на рис. 5в карты распределения потенциала по поверхностям двух соседних агломератов видно, что наблюдается положительный отклик, т.е. значение потенциала растет симбатно высоте на скане топографии. Это говорит о повышенной концентрации электронов на основной площади поверхности частиц и пониженной – на границах их контакта. С учетом того, что NiO является *p*-полупроводником, в котором в качестве носителей заряда выступают дырки, такие данные свидетельствуют о межзеренной дырочной проводимости в образце. По результатам КЗСМ возможно также определение работы выхода электрона с поверхности материала по формуле:

$$\varphi_{sample} = \varphi_{tip} - \varphi_{CPD},$$

где φ_{sample} – работа выхода электрона с поверхности исследуемого образца, φ_{tip} – работа выхода электрона с поверхности острия зонда (4.888 эВ), φ_{CPD} – среднее значение контактного потенциала. В результате расчетов работа выхода для пленки NiO составила 4.751 эВ, что ниже значений, встречающихся в литературе, где тонкие пленки оксида никеля на воздухе имеют работу выхода порядка 5.2–5.6 эВ [43]. Это значение также ниже, чем работа выхода, определенная с помощью КЗСМ для покрытия NiO, полученного с использованием алкоксоацетилацетоната никеля в качестве прекурсора (5.125 эВ) [44], но сравнимо с работой выхода, измеренной нами ранее методом КЗСМ для покрытия NiO, полученного гидротермальным методом при взаимодействии хлорида никеля и мочевины (4.84 эВ) [45]. При этом работа выхода во многом зависит от содержания допантов или дефектов в составе материала (например, кислородных вакансий), т.е. сравнение данных, полученных нами ранее, с результатами текущего эксперимента наглядно демонстрирует, что дефектность оксида, полученного гидротермальным методом, сильно зависит от природы используемых реагентов и прекурсоров. Кроме

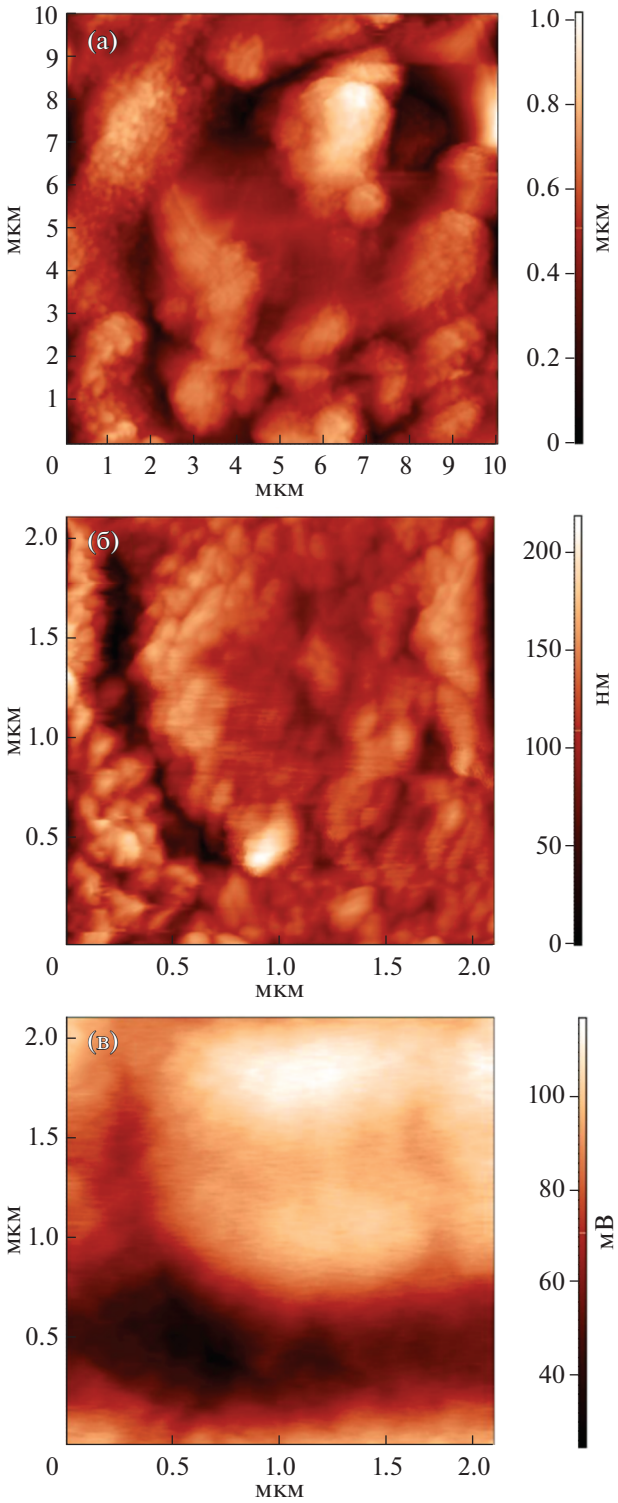


Рис. 5. АСМ-микрофотографии пленки NiO, полученной с использованием оксидного нанопорошка: топография (а, б) и распределение поверхностного потенциала (в).

того, свойства исследуемых материалов зависят, по-видимому, от локальных электрофизических свойств используемой для их изучения подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенной работы изучен процесс гидротермального синтеза оксида никеля в присутствии триэтаноламина. Исследовано термическое поведение, спектральные свойства и кристаллическая структура α-$Ni(OH)_2$, полученного в качестве промежуточного продукта в результате синтеза и последующей сушки при 100°C в течение 3 ч. Показано, что в результате дополнительной термообработки при 350°C происходит разложение полупродукта с образованием целевого оксида никеля (по данным РФА и ИК-спектроскопии), характеризующегося иерархической организацией составляющих его частиц. Установлено, что синтезированный оксид никеля является нанокристаллическим (средний размер ОКР составляет ~6 нм, а средний размер частиц, по данным ПЭМ, равен ~15 нм) и не содержит посторонних кристаллических включений. Применение Кельвин-зондовой силовой микроскопии дало возможность оценить локальные электрофизические свойства полученного оксида никеля, в частности, работу выхода электрона с его поверхности (4.751 эВ). Построение карты распределения потенциала по поверхности изучаемого материала позволило установить, что основная концентрация электронов наблюдается на основной поверхности частиц и снижается при переходе к границам их контакта. Результаты используемых методов физико-химического анализа свидетельствуют о том, что предложенный подход и параметры синтеза позволяют эффективно получать иерархически организованные наноструктуры оксида никеля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00288, https://rscf.ru/project/21-73-00288/.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsoi K.H., Loo B.P.Y., Tal G. et al.* // J. Clean. Prod. 2022. V. 330. P. 129866. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129866
2. *Abbasi M.H., Abdullah B., Ahmad M.W. et al.* // Sustain. Energy Technol. Assessments. 2021. V. 48. P. 101630. https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101630
3. *Wang Y., Wang J., He W.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. V. 154. P. 111747. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111747
4. *Kwok Y.T., Schoetter R., Ng E.* // Sci. Total Environ. 2021. P. 152338. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152338
5. *Haseltalab A., van Biert L., Sapra H. et al.* // Energy Convers. Manag. 2021. V. 245. P. 114625. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114625
6. *Tan L., Dong X., Chen C. et al.* // Energy Convers. Manag. 2021. V. 245. P. 114539. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114539
7. *Radenahmad N., Azad A.T., Saghir M. et al.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2020. V. 119. P. 109560. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109560
8. *Saebea D., Arpornwichanop A., Patcharavorachot Y.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 20. P. 11445. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.264
9. *Tian D., Liu W., Chen Y. et al.* // Mater. Res. Bull. 2015. V. 71. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.042
10. *Yao X., Li P., Yu B. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 34. P. 22192. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.008
11. *Ng K.H., Rahman H.A., Somalu M.R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 58. P. 30692. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.137
12. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al.* // Glas. Phys. Chem. 2016. V. 42. № 5. P. 505. https://doi.org/10.1134/S1087659616050060
13. *Simonenko T.L., Kalinina M. V., Simonenko N.P. et al.* // Glass. Phys. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 314. https://doi.org/10.1134/S1087659618040144
14. *Zhu L., Liu X., Han F. et al.* // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.016
15. *Ahsan M., Irshad M., Fu P.F. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 3. P. 2780. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.268
16. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1061. https://doi.org/10.1134/S0036023616090047
17. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1275. https://doi.org/10.1134/S0036023617100072
18. *Wang Z., Wang S., Jiao S. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 702. P. 186. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.212
19. *Rath M.K., Choi B.-H., Ji M.-J. et al.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 2. P. 3295. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.105
20. *Li N., Yuan K., Gao T. et al.* // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 2. P. 103580. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103580
21. *Mohammadi M., Arvand M., Daneshvar S.* // J. Electroanal. Chem. 2022. V. 904. P. 115934. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115934
22. *Salavati-Niasari M., Entesari M.* // Polyhedron. 2012. V. 33. № 1. P. 302. https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.054
23. *Keshari A.S., Dubey P.* // J. Energy Storage. 2021. V. 40. P. 102629. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102629

24. *Yao Y., Liu C., Luo L. et al.* // Mater. Res. Bull. 2022. V. 146. P. 111625. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111625
25. *Bustos M.E., Hevia F., Fuentes S. et al.* // Mater. Lett. 2021. V. 297. P. 129936. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129936
26. *Xu G., Zhao J., Yuan J. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. P. 163163. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163163
27. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
28. *Fan J., Lu J., Sha Z. et al.* // Sci. China Chem. 2021. V. 64. № 9. P. 1596. https://doi.org/10.1007/s11426-021-1101-4
29. *Zhang Y., Zhao J., Kang X. et al.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 629. P. 127466. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127466
30. *Wan X., Yuan M., Tie S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 277. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.126
31. *Madhura T.R., Kumar G.G., Ramaraj R.* // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 11–12. P. 3073. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04763-3
32. *Zhou L., Zeng W., Li Y.* // Mater. Lett. 2019. V. 254. P. 92. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.042
33. *Liu B., Yang H., Zhao H. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2011. V. 156. № 1. P. 251. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.028
34. *Miao B., Zeng W., Lin L. et al.* // Physica E: Low-dimensional Syst. Nanostructures. 2013. V. 52. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.03.006
35. *Yu Y., Xia Y., Zeng W. et al.* // Mater. Lett. 2017. V. 206. P. 80. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.119
36. *Chung Y., Park H., Lee E. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 13. P. B624. https://doi.org/10.1149/2.0751613jes
37. *Singh J., Lee S., Kim S. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156755. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156755
38. *Rajamathi M., Vishnu Kamath P.* // Bull. Mater. Sci. 2000. V. 23. № 5. P. 355. https://doi.org/10.1007/BF02708384
39. *Chen H., Liu B., Yang Q. et al.* // Mater. Lett. 2017. V. 199. P. 124. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.066
40. *Cai Y., Ma J., Wang T.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 328. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.206
41. *Gund G.S., Dubal D.P., Jambure S.B. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 15. P. 4793. https://doi.org/10.1039/c3ta00024a
42. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
43. *Greiner M.T., Helander M.G., Wang Z.-B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 46. P. 19777. https://doi.org/10.1021/jp108281m
44. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984
45. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1292. https://doi.org/10.1134/S0036023620090193

EDN: QJFJRQ
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 582–590

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(I) $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ И ТАЛЛИЯ(I) $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ С *клозо*-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

© 2022 г.
В. В. Авдеева[a], *, А. С. Кубасов[a], С. Е. Короленко[a], Л. В. Гоева[a], Е. А. Малинина[a], Н. Т. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
**e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.11.2021 г.
После доработки 21.12.2021 г.
Принята к публикации 22.12.2021 г.

Синтезированы безводные комплексы меди(I) и таллия(I) общей формулы $[M_2[B_{10}H_{10}]]$. Соединения идентифицированы методами ИК-спектроскопии и РСА. Согласно данным РСА, структура соединений представляет собой трехмерный каркас. В комплексе меди(I) $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ наблюдается образование трехцентровых связей М–Н–В, в соединении таллия(I) $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ связь между катионами и анионами ионная, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Для идентификации и анализа внутримолекулярных взаимодействий выполнен анализ поверхности Хиршфельда кластерного аниона бора для обоих соединений.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, комплексообразование, трехмерный каркас
DOI: 10.31857/S0044457X22050026

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ [1–5] образуют самостоятельную область химии бора, которая находится на стыке координационной, неорганической, органической и элементоорганической химии. Этот класс координационных соединений может участвовать в реакциях замещения терминальных атомов водорода на различные функциональные группы с образованием большого числа замещенных производных [6–9], а также образует комплексные соединения металлов с внутрисферными кластерными анионами бора или их замещенными производными [10–15].

Среди огромного разнообразия комплексных соединений металлов с кластерными анионами бора безводные комплексы вида $[M_x[B_nH_n]]$ (М – атом металла, $x = 1$ (для металлов в степени окисления +2) или 2 (для металлов в степени окисления +1); $[B_nH_n]$ – кластерный анион бора или его замещенное производное) весьма немногочисленны. Первый комплекс подобного рода, комплекс меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$, получен в 1962 г. [16, 17] при взаимодействии ацетата меди(II) с солями *клозо*-декаборатного аниона в воде. Комплекс $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ – первое соединение, в котором предположено, что связь металла с *клозо*-бороводородным анионом реализуется благодаря трехцентровым двухэлектронным взаимодействиям CuHB. Отметим, что автор данной работы Уильям Нанн Липскомб был награжден в 1976 г. Нобелевской премией по химии “за исследование структуры боранов, выявляющее проблему образования химических связей”.

Синтезированные позднее комплексы металлов с кластерными анионами бора подтвердили, что именно этот способ связывания металла с борным кластером наиболее распространен в комплексных соединениях металлов с координированными кластерными анионами бора.

Аналогичный комплекс меди(I) с *клозо*-додекаборатным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ получен при термической обработке аквакомплекса меди(II) с *клозо*-додекаборатным анионом $[Cu(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ [18]. Соединение $[Cu_2[B_{12}H_{12}]]_n$ представляет собой трехмерный каркас. Теми же авторами при термической обработке аквакомплексов кобальта(II) и никеля(II) с *клозо*-додекаборатным анионом $[M(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ получены безводные комплексы кобальта(II) и никеля(II) $[M[B_{12}H_{12}]]_n$ (M = Co, Ni) [18]. Соединения построены из бесконечных цепей $M–[B_{12}H_{12}]–M$. Термическая обработка комплексов марганца(II) $[Mn(EtOH)_6][B_{12}H_{12}]$ и железа(II) $[Fe(MeOH)_6][B_{12}H_{12}]$, содержащих шесть молекул спирта, привела к получению безводных структур $[M[B_{12}H_{12}]]_n$ (M = Mn, Fe), которые имеют различное строение [18]. Комплекс железа(II), так же как и описанные выше комплексы кобальта и никеля, построен из бесконечных цепей $M–[B_{12}H_{12}]–M$, тогда как комплекс марганца

$[Mn[B_{12}H_{12}]]_n$ имеет слоистую структуру, образованную трехъядерными кластерами марганца Mn_3, которые связаны между собой кластерными анионами бора.

В работе [19] рассмотрены синтез и свойства солей таллия(I) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, полученных при взаимодействии соответствующих *клозо*-бороводородных кислот с гидроксидом таллия(I). Сравнительный анализ ИК-спектров и физико-химических свойств двух соединений позволил авторам высказать предположение о различном характере связывания в соединениях $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ и $Tl_2[B_{12}H_{12}]$. В соединении $Tl_2[B_{12}H_{12}]$ связь между атомом Tl(I) и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ носит практически ионный характер. В аналогичном соединении с *клозо*-декаборатным анионом в связи Tl(I)–анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ присутствует значительная доля ковалентной составляющей. Авторы делают вывод, что атом Tl(I) связан с вершинными атомами бора в анионе, однако вопрос об участии атомов водорода во взаимодействии не обсуждается.

Позднее в работах [20, 21] при взаимодействии $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ с карбонатом Tl_2CO_3 получено соединение $Tl_2[B_{12}H_{12}]$, строение которого установлено методом РСА. Это соединение изоструктурно $M_2[B_{12}H_{12}]$ ($M = K^+, Cs^+, Rb^+$) [22, 23]. Атомы таллия находятся в тетраэдрических пустотах между четырьмя анионами $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, т.е. двенадцать атомов водорода четырех треугольных граней BBB анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ образуют практически совершенную кубооктаэдрическую координационную сферу вокруг каждого атома таллия, расстояния Tl–H составляют 2.956 Å.

Безводные комплексы получены также для замещенных производных кластерных анионов бора. Комплекс никеля $[Ni[B_{12}Cl_{12}]]$ получен при нагревании аквакомплекса $[Ni(H_2O)_6][B_{12}Cl_{12}] \cdot 6H_2O$ при температуре >450°C [24]. Установлено, что при повышении температуры аквакомплекс никеля теряет кристаллизационные и сольватные молекулы воды с образованием безводного соединения $[Ni[B_{12}Cl_{12}]]$.

Описан синтез комплексов серебра(I) $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ [25, 26] и $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ [27]. Соединения образуются при взаимодействии нитрата серебра с солями кластерных анионов бора и мгновенно выводятся из водных растворов с выходом, близким к количественному. Комплексы идентифицированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структура соединений методом РСА не изучена.

При проведении аналогичной реакции с декахлор-*клозо*-декаборатным анионом в результате длительного упаривания раствора, содержащего $AgNO_3$ и $K_2[B_{10}Cl_{10}]$, получен комплекс $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ [14]. Методом РСА установлено, что атом серебра(I) координирует три кластерных аниона бора хелатным способом с образованием октаэдра $AgCl_6$ с расстояниями Ag–Cl 2.706(1)–2.893(1) Å. Каждый кластерный анион взаимодействует с шестью атомами металла, четыре из них координируют один апикальный и один экваториальный атомы хлора, а два атома серебра взаимодействуют с двумя экваториальными атомами хлора.

Для додекахлор-*клозо*-додекаборатного аниона был синтезирован аналогичный комплекс $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]_n$ [28]. Каждый анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ координируется двумя атомами хлора к атому серебра, что приводит к шестикоординационному окружению атома серебра с искаженной октаэдрической геометрией. Длины связей Ag–Cl (2.83–2.85 Å) в данном комплексе сравнимы с длинами связей в AgCl (2.77 Å) и в различных соединениях серебра с хлорированными карборановыми анионами. В соединениях $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]$ и $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]$ атом серебра находится в октаэдрическом окружении, а кластерный анион бора связан с шестью атомами металла, но строение трехмерного каркаса в структурах различно.

В настоящей работе уточнена структура известного полимерного комплекса $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ и синтезирован аналогичный комплекс таллия $Tl_2[B_{10}H_{10}]$, проведено сравнение структур соединений, изучены особенности координации кластерного аниона бора и обсуждена природа связей металла с кластером бора, образующихся в структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Декагидро-*клозо*-декаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 через стадию образования 1,6-*бис*(триэтиламин)декаборана согласно методике, описанной в работе [29]. ***клозо*-Декаборат натрия** получали кипячением $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ в водном растворе гидроксида натрия до полного удаления триэтиламина.

Синтез $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ (I). К водному раствору сульфата меди(II) (20 мл) приливали раствор $Na_2[B_{10}H_{10}]$ в воде (10 мл). Наблюдали образование мелкокристаллического осадка. Выход по бору 41%. Кристалл, подходящий для РСА, выбран непосредственно из реакционного раствора.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 2565, 2539, 2512, 2144.

	H	B	Cu
Найдено для I, %:	4.03;	43.79;	51.32.
Для $Cu_2B_{10}H_{10}$, %			
Вычислено:	4.11;	44.08;	51.82.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Соединение	I	II
Брутто-формула	$B_{10}H_{10}Cu_2$	$B_{10}H_{10}Tl_2$
M	245.26	526.92
T, K	150	297
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	*Pbca*	$P2_1/n$
a, Å	11.3547(12)	7.0283(10)
b, Å	10.0587(11)	11.0848(10)
c, Å	14.4589(15)	12.7739(10)
β, град	90	94.922(10)
V, Å^3	1651.4(3)	991.51(18)
Z	8	4
$\rho_{расч}$, г/см^3	1.973	3.530
μ, мм$^{-1}$	5.054	32.384
F(000)	944.0	888.0
Излучение, λ, Å	MoK_α (λ = 0.71073)	MoK_α (λ = 0.71073)
Число измеренных отражений	13750	1379
Число независимых отражений	2395 [R_{int} = 0.0543, R_{sigma} = 0.0423]	1265 [R_{int} = 0.0429, R_{sigma} = 0.1218]
GOOF по F^2	1.019	1.081
R_1, wR_2 по N_0	R_1 = 0.0307, wR_2 = 0.0680	R_1 = 0.0840, wR_2 = 0.2131
R_1, wR_2 по N	R_1 = 0.0485, wR_2 = 0.0750	R_1 = 0.1643, wR_2 = 0.2539

Синтез $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ (II). К раствору $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1 ммоль) в воде (10 мл) добавляли раствор $TlNO_3$ (2 ммоль) в воде. В течение недели наблюдали образование бесцветных кристаллов. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 67%.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 2523, 2458.

	H	B	Tl
Найдено для II, %:	2.03;	20.44;	76.69.
Для $Tl_2B_{10}H_{10}$, %			
Вычислено :	1.91;	20.52;	77.57.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение содержания бора и металлов методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры исходных соединений и продуктов термолиза записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП "Люмекс", Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область измерения 4000–400 см$^{-1}$, разрешение 1 см$^{-1}$.

РСА. Наборы дифракционных отражений получены в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматических дифрактометрах Bruker SMART APEX2 (для кристаллов I) и Enfaf Nonius CAD4 (для II). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экв}$ ($U_{изо}$) соответствующего неводородного атома. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении.

При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [30]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [31].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2118147 и 2118148).

Анализ поверхности Хиршфельда. Для анализа взаимодействий в кристалле использовали программу The Crystal Explorer 17.5 [32]. Донорно-акцепторные группы визуализируются с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности, а поверхности d_{norm} отображаются по фиксированной цветовой шкале от –0.640 (красный) до 0.986 а.е. (синий).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и строение комплекса $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$

Комплекс $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ синтезирован при взаимодействии сульфата меди(II) и *клозо*-декаборатного аниона по реакции [16, 17]:

$$Cu^{2+} + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{H_2O} [Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n. \quad (I)$$

При этом выход соединения невысокий, так как часть аниона расходуется на протекание окислительно-восстановительной реакции с атомами меди(II), что приводит к частичной деградации кластерного аниона.

Отметим, что для получения целевого соединения использовали соль $Na_2[B_{10}H_{10}]$, так как при использовании *клозо*-декабората с крупным органическим катионом, например $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, возможно образование анионного комплекса $\{(Et_3NH)Cu[B_{10}H_{10}]\}_n$. Комплексы $\{Cat[Cu[B_{10}H_{10}]]\}_n$ подробно изучены в работах [26, 33].

В ИК-спектре соединения I наблюдается сильно расщепленная полоса валентных колебаний BH-связей ν(BH) с максимумами при 2565, 2539, 2512 и 2144 см$^{-1}$, что свидетельствует об участии кластерного аниона бора в координации к металлу.

В отличие от работы [16] атомы водорода борного кластера в соединении I локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены независимо в изотропном приближении. Кристаллографически независимая часть орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbca*) комплекса $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ содержит два атома меди и один анион. В кристаллической структуре комплекса образуется 2D-полимер за счет образования четырех пар трехцентровых двухэлектронных связей CuHB борного остова с четырьмя атомами меди. Координация осуществляется по двум противоположным аксиальным ребрам одной из вершин аниона (B1B2 и B1B4) и двум соседним ребрам другой (B8B10 и B9B10). Длины связей Cu–B и Cu–H приведены в табл. 2 и согласуются с данными для комплекса, описанного в работе [16].

Контакты Cu–H показаны на рис. 1 (выделены цветом). Анализ поверхности Хиршфельда аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ показывает, что на контакты H...H с соседними кластерами приходится 70.8% поверхности аниона, на контакты H–Cu – 23.8% поверхности, а на контакты B–Cu – 5.4% (рис. 2).

Таблица 2. Длины связей Cu–B и Cu–H в комплексе I

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Cu1–B1	2.226(2)	Cu1–H1	2.033
Cu1–B2	2.161(3)	Cu1–H2	1.804
Cu1–B9[a]	2.160(2)	Cu1–H9[a]	1.823
Cu1–B101	2.232(2)	Cu1–H10[a]	2.062
Cu2–B1	2.228(2)	Cu2–H1	2.097
Cu2–B4	2.148(2)	Cu2–H4	1.768
Cu2–B8[б]	2.143(2)	Cu2–H8[б]	1.73
Cu2–B10[б]	2.320(2)	Cu2–H10[б]	2.248

[a] $-1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z$; [б] $-1/2 + x, +y, 3/2 - z$.

Синтез и строение комплекса $Tl_2[B_{10}H_{10}]$

Комплекс таллия(I) получен при взаимодействии нитрата таллия с солью $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ по реакции:

$$2Tl^+ + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{H_2O} Tl_2[B_{10}H_{10}]. \quad (II)$$

Соединение образуется с высоким выходом (67%).

В ИК-спектре соединения наблюдаются полосы ν(BH) с максимумами при 2523 и 2458 см$^{-1}$, это позволяет предположить отсутствие координации между катионом металла и кластерным анионом бора, так как в спектре не фиксируется низкочастотная полоса $\nu(BH)_{мнв}$ координированных BH-групп борного кластера, максимум которой обычно наблюдается в области 2300–2200 см$^{-1}$.

Соль II изоструктурна описанным ранее солям *клозо*-декаборатного аниона с щелочными металлами Na, K, Rb [34] аналогично соли $Tl_2[B_{12}H_{12}]$ [20, 21], изоструктурной солям *клозо*-додекаборатного аниона с K, Rb и Cs [22, 23]. Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки (пр. гр. $P2_1/n$) включает анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и два катиона, которые находятся в общей позиции (рис. 3). *Клозо*-декаборатный анион находится в окружении восьми катионов Tl^+ (рис. 2) с расстояниями Tl...B 3.17–3.65 Å (рис. 2) и Tl...H 2.67–3.44 Å. Как видно на поверхности

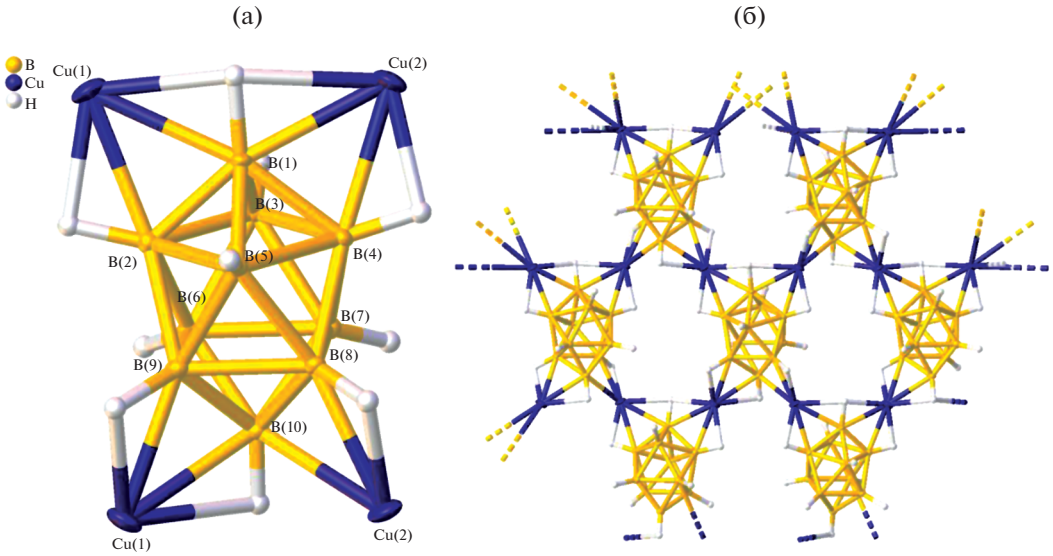


Рис. 1. Мономерное звено комплекса I (а) и часть 2D-полимерной сети (б).

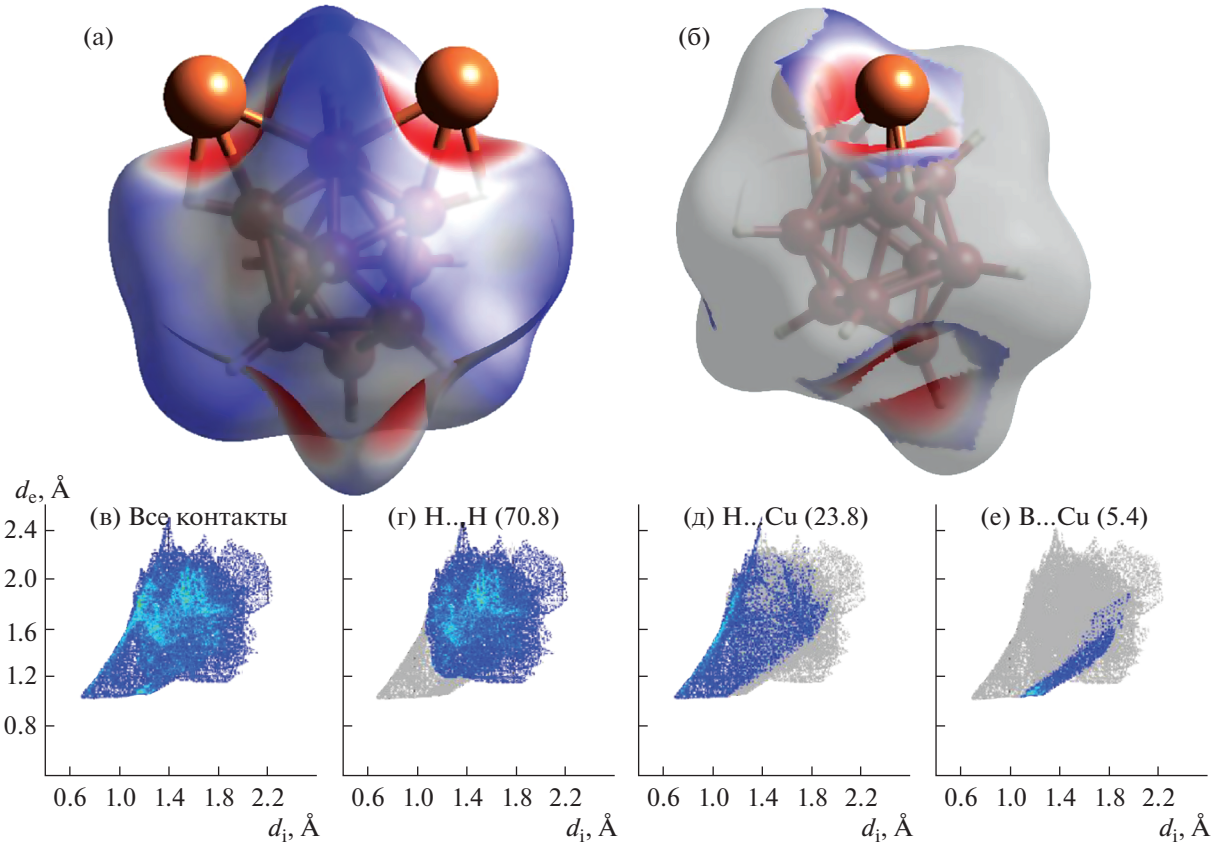


Рис. 2. Карта d_{norm}, нанесенная на молекулярную поверхность Хиршфельда аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в соединении I (а), и границы взаимодействия Cu–H на этой поверхности (б). 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы H...H (г), H...Cu (д) и B...Cu (е) контактов.

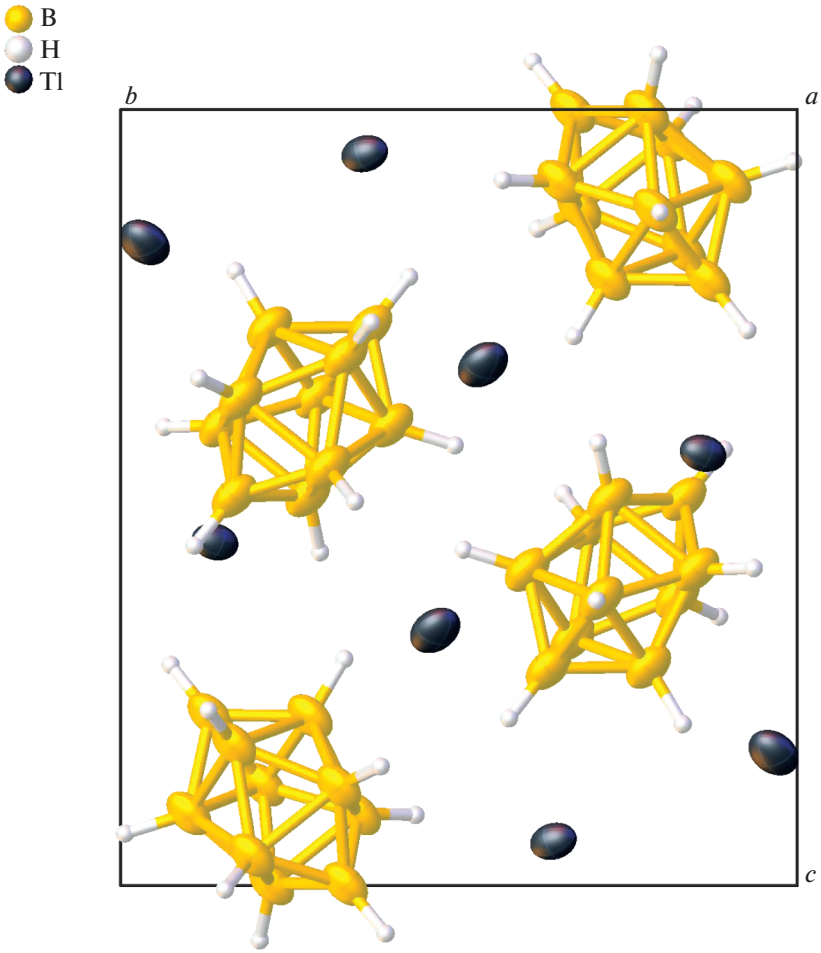


Рис. 3. Кристаллографическая структура соединения II, вид вдоль оси *a*.

Хиршфельда кластерного аниона бора (рис. 2а), катионы талия находятся над центрами граней *клозо*-декаборатного аниона, и длины контактов Tl...B меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (красный цвет на рис. 2б). При этом на контакты Tl...B приходится 1.9% поверхности аниона, с расстоянием Tl–B меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. на контакты Tl...H – 33.9%, а оставшиеся 64.2% приходятся на контакты H...H соседних анионов с наименьшим расстоянием ~2.15 Å.

В каждом случае катион таллия находится в окружении четырех граней борного остова (рис. 3) четырех разных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Анализ поверхности Хиршфельда двух соединений показывает, что в комплексе меди существенно возрастает доля контакта M–B, в отличие от соли II (5.4% по сравнению с 1.9%), в то время как доля контактов M–H в комплексе I составляет 23.8%, а в соли II – 33.9%, что связано с большим ионным радиусом Tl^{+}.

Полученные комплексные соединения, строение которых представляет собой трехмерный каркас, в дальнейшем могут быть использованы для направленного синтеза металлоорганических полимеров (MOF) [35–40] с участием кластерных анионов бора.

Отметим, что комплексные соединения с кластерными анионами бора находят свое применение в качестве экстрагентов солей тяжелых металлов, компонентов для получения термозащитных покрытий, в медицине, катализе и т.д. [41–45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе синтезированы комплексы меди(I) и таллия(I) состава $M_2[B_{10}H_{10}]$. Соединения изучены методами ИК-спектроскопии и РСА. В комплексе меди(I) $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ *клозо*-декаборатный анион координирован атомами металла с образованием трехцентровых связей M–H–B, расстояния Cu–B составляют 2.143(2)–2.320(2) Å. В ИК-спектре соединения

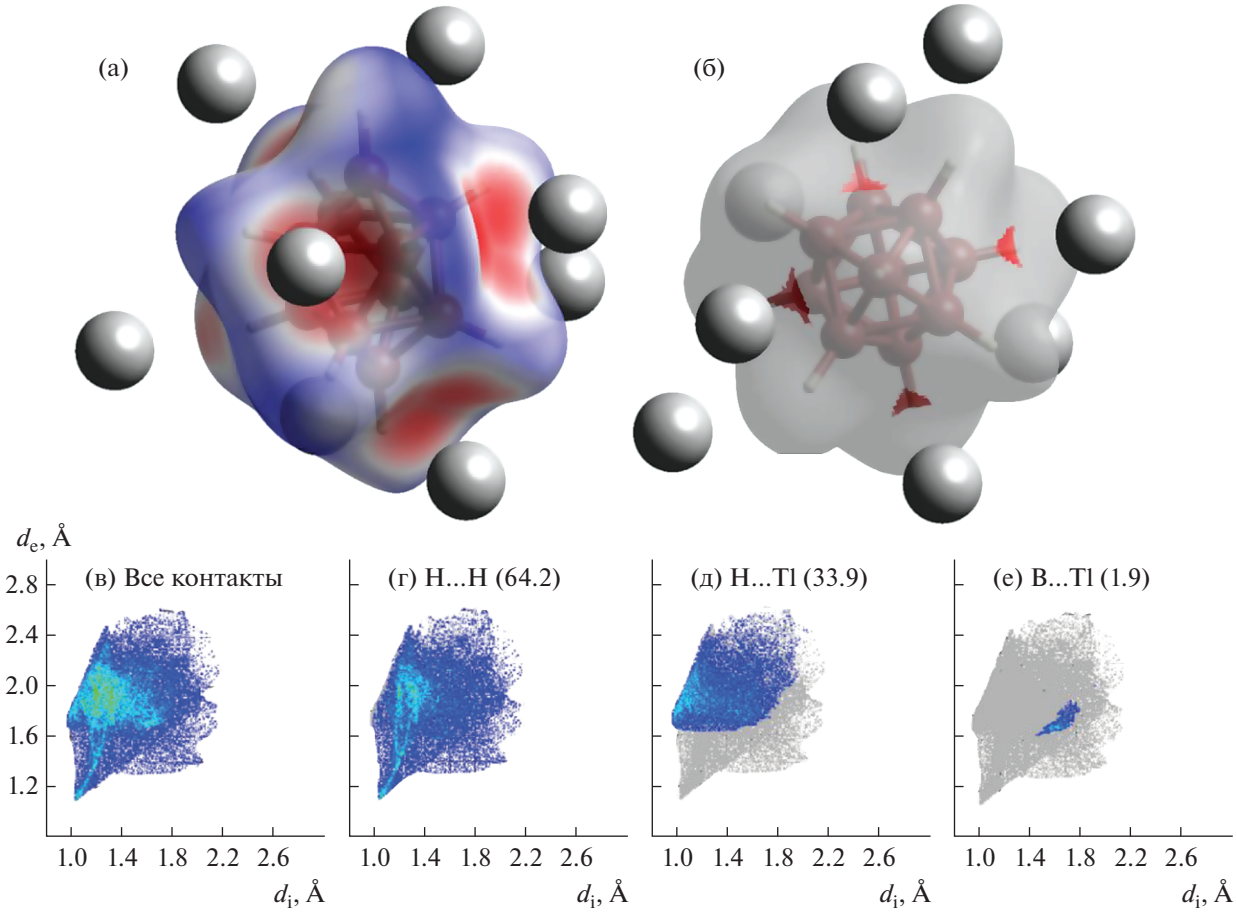


Рис. 4. Карта d_{norm}, нанесенная на молекулярную поверхность Хиршфельда аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в соединении (II) (а) и границы взаимодействия Tl–B (б) на этой поверхности. 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы H...H (г), H...Tl (д) и B...Tl (е) контактов.

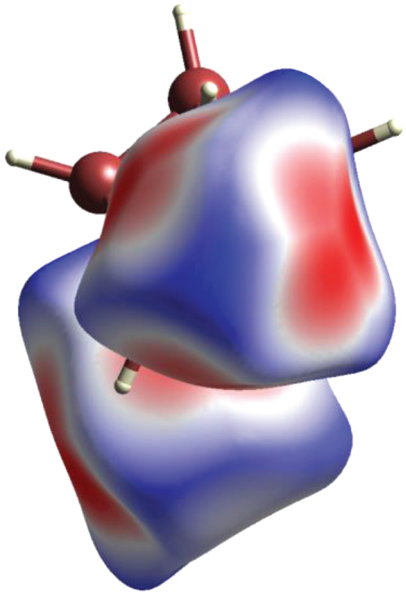


Рис. 5. Карта d_{norm}, нанесенная на молекулярную поверхность Хиршфельда катиона Tl^+ в соединении II.

присутствует полоса $\nu(BH)_{MHB}$, также свидетельствующая о координации кластерного аниона бора. В комплексе таллия(I) $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ можно предположить ионный характер связывания катиона с анионом, расстояния Tl...B составляют 3.17–3.65 Å. В ИК-спектре присутствуют только полосы $\nu(BH)$ некоординированных BH-связей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках госзадания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. 1058 p. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.09989-3
3. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
4. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John. Wiley & Sons Ltd., 2018. 470 p. https://doi.org/10.1002/9781119275602
5. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. 85 p.
6. *Сиваев И.Б.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192. [*Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1289.] https://doi.org/10.1134/S0036023621090151
7. *Клюкин И.Н., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1345. [*Klyukin I.N., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1547.] https://doi.org/10.1134/S0036023620100113
8. *Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 719. [*Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 795.] https://doi.org/10.1134/S0036023620060133
9. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
10. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // Журн. коорд. химии. 2021. Т. 47. № 8. С. 457. [*Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 519.] https://doi.org/10.1134/S1070328421080017
11. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 546. https://doi.org/10.1134/S0036023620040105
12. *Матвеев Е.Ю., Новиков И.В., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 187. [*Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S., et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 187.] https://doi.org/10.1134/S0036023621020121
13. *Malinina E.A., Korolenko S.E., Zhdanov A.P. et al.* // J. Cluster Sci. 2020. V. 32. P. 755. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01840-5
14. *Avdeeva V.V., Buzanov G.A, Malinina E.A. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 5. P. 389. https://doi.org/10.3390/cryst10050389
15. *Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др.* // Журн. коорд. химии. 2020. Т. 46. № 5. С. 259. [*Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. V. 46. № 5. P. 297.] https://doi.org/10.1134/S1070328420050024
16. *Dobrott R.D., Lipscomb W.N.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1779. https://doi.org/10.1063/1.1733368
17. *Paxton T.E., Hawthorne M.F., Brown L.D., Lipscomb W.N.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 11. P. 2772.
18. *Didelot E., Sadikin Y., Łodzian Z., Černýa R.* // Solid State Sci. 2019. V. 90. P. 86. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.005
19. *Канаева О.А., Климчук Г.С., Солнцев К.А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 803.
20. *Van N.-D., Tiritiris I., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. № 11. P. 1764. https://doi.org/10.1002/zaac.200470140
21. *Tiritiris I., Van N.-D., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. № 6. P. 682. https://doi.org/10.1002/zaac.201000457
22. *Tiritiris I., Schleid T., Müller K., Preetz W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. № 2. P. 323. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200002)626:2<323::AID-ZAAC323>3.0.CO;2-Q
23. *Tiritiris I., Schleid Th.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. № 78. P. 1390. https://doi.org/10.1002/zaac.200300098
24. *Kleeberg F.M., Dinnebier R.E., Schleid T.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 467. P. 147. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.066
25. *Muetterties E.L., Baltnis J.H., Chia Y.T. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 3. P. 444. https://doi.org/10.1021/ic50013a030
26. *Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Полякова И.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1275.
27. *Дроздова В.В., Малинина Е.А., Белоусова О.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1105. [*Drozdova V.V., Malinina E.A., Belousova O.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 7. P. 1024.] https://doi.org/10.1134/S0036023608070097
28. *Tiritiris I., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. № 5. P. 581. https://doi.org/10.1002/zaac.200390095
29. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 2. P. 159. https://doi.org/10.1021/ic50012a002
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
32. *Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 1006. https://doi.org/10.1107/S1600576721002910
33. *Малинина Е.А., Дроздова В.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 238. [*Malinina E.A., Drozdova V.V., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 2. P. 197.] https://doi.org/10.1007/s11502-008-2008-y
34. *Hofman K., Albert B.* // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 142. https://doi.org/10.1524/zkri.220.2.142.59144
35. *Трофимова О.Ю., Ершова И.В., Малеева А.В. и др.* // Журн. коорд. химии. 2021. Т. 47. № 9. С. 552. [*Trofimova O.Y., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al.* // Russ.

J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 9. P. 610.]
https://doi.org/10.1134/S1070328421090086

36. *Kang H.X., Fu Y.Q., Xin L.Y. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 12. P. 2365.
https://doi.org/10.1134/S107036322012021X

37. *Gusarov V.S., Cheplakova A.M., Samsonenko D.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1374.
https://doi.org/10.1134/S0036023621090035

38. *Wang Y.F., Zhang S.Q., Feng Y.X. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1566.
https://doi.org/10.1134/S1070363221080193

39. *Mikhaylov V.N., Balova I.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2194.
https://doi.org/10.1134/S1070363221110098

40. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1834.
https://doi.org/10.1134/S1070363221090310

41. *Plešek J.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269.
https://doi.org/10.1021/cr00010a005

42. *Teixidor F., Viñas C., Demonceau A., Núñez R.* // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305.
https://doi.org/10.1351/pac200375091305

43. *Sivaev I.B., Bregadze V.I* // Organometallic Chemistry Research Perspectives / Ed. Irwin R.P. Nova Publ., 2007. P. 1.

44. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 11. P. 1433.
https://doi.org/10.1002/ejic.200900003

45. *Leśnikowski Z.J.* // J. Med. Chem. 2016. V. 59. № 17. P. 7738.
https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932

EDN: JXVNPM
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 591–598

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.736+546.94

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИКОТИНОИЛГИДРАЗОНА 5-НИТРОСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА (H_2L) И СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСА $MoO_2(L)\cdot Me_2SO$

© 2022 г.
В. С. Сергиенко[a], *, В. Л. Абраменко[b], М. Д. Суражская[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
[b] *Луганский государственный университет им. В. Даля, Молодежный квартал, 20А, Луганск, 910341 Украина*
**e-mail: sergienko@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.
После доработки 25.10.2021 г.
Принята к публикации 01.11.2021 г.

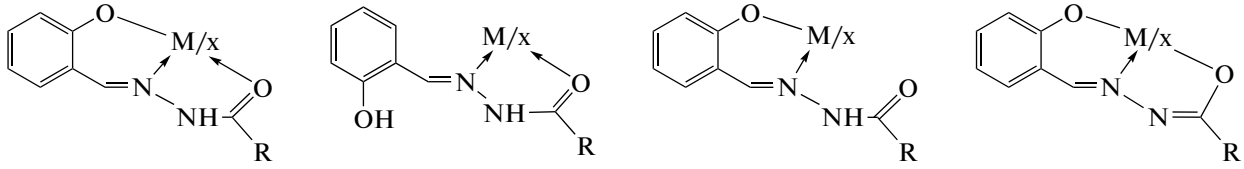
Проведены синтез и исследование строения никотиноилгидразона 5-нитросалицилового альдегида (H_2L) и сольватокомплекса $MoO_2(L)\cdot Me_2SO$ (I) методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атом молибдена в I имеет октаэдрическую координацию двумя лигандами *цис*-O_2(оксо), атомами N(L), O(Solv) в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами O(L) в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Атом Mo координирует лиганд L^{2-} тридентатным (2O, N) *бис*-хелатным способом. Средние длины связей в I: Mo–O(оксо) 1.690, Mo–N(L) 2.249, Mo–O(L) 1.965, Mo–O(Me_2SO) 2.260 Å, валентный угол O(оксо)MoO(оксо) равен 105.1°. Рассмотрены изменения геометрических параметров лиганда L^{2-} при переходе от H_2L и координации атомом Mo в комплексе I. Получен аддукт $MoO_2Cl_2\cdot 2H_2L$ (II), на основании данных ИК-спектроскопии обсуждено его строение.

Ключевые слова: ацилгидразоны, таутомерия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, трансвлияние оксолиганда

DOI: 10.31857/S0044457X22050154

ВВЕДЕНИЕ

Гидразоны и комплексные соединения на их основе интенсивно изучаются в связи с широким спектром их применения, а именно: в качестве лекарственных препаратов [1–5], моделей для изучения механизма биохимических процессов [6–8], селективных катализаторов [9–14], эффективных присадок к смазочным материалам [15, 16] и др. В теоретическом плане гидразоны представляют интерес как амбидентные лигандные системы, для которых характерно наличие в растворах органических растворителей равновесия различных таутомерных форм, что позволяет получать комплексы переходных металлов различного типа и строения – аддукты, или молекулярные комплексы (**МК**), в которых лиганд координирован в нейтральной кетогидразинной форме, и внутрикомплексные соединения (**ВКС**), в молекулах которых лиганд обычно находится в депротонированной енолиминной таутомерной форме [17]. Авторами [17, 18] показано, что в комплексах металлов с ароил(ацил)гидразонами замещенных салициловых альдегидов возможна реализация четырех основных типов координации лигандов:



Проведенные в последнее время исследования комплексообразования диоксомолибдена(VI) с ацилгидразонами замещенных салициловых альдегидов убедительно свидетельствуют о том, что состав и строение комплексов существенно зависят от температурных условий синтеза, а также от природы реагирующих компонентов и растворителей [10]. В частности, авторами [10] взаимодействием MoO_2Cl_2 с никотиноилгидразонами замещенных салициловых альдегидов в среде метанола при комнатной температуре получены комплексы состава $[MoO_2(HL)(MeOH)]Cl$, тогда как реакция ацетилацетоната молибденила $MoO_2(Acac)_2$ с теми же гидразонами в кипящем метаноле приводит к образованию моноядерных ВКС $[MoO_2(L)(MeOH)]$. Обработка моноядерных комплексов парами растворителей или проведение реакций при высоких температурах сопровождается структурной перестройкой с образованием координационных полимеров [10]. Примечательно, что в мягких условиях (комнатная температура, бензол, эфир) MoO_2Cl_2 реагирует с ацилгидразонами замещенных салициловых альдегидов с образованием МК, аддуктов, $MoO_2Cl_2{\cdot}2H_2L$, а не ВКС [19].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (**РСА**) сольватокомплекса диоксомолибдена(VI) $[MoO_2(L)(Me_2SO)]$ (**I**) с малоизученным ацилгидразоном – производным 5-нитросалицилового альдегида и гидразида никотиновой кислоты (**H_2L**) (R = 3-C_5H_4N), а также свободной молекулы H_2L. Реакцией MoO_2Cl_2 с H_2L в тетрагидрофуране получен МК $MoO_2Cl_2{\cdot}2H_2L$ (**II**) и рассмотрено его возможное строение. Поскольку в сольватокомплексах типа I "сольватная" молекула координирована с атомом молибдена, структурную формулу подобных соединений естественно заключить в квадратные скобки: $[MoO_2(L^n)(Solv)]$, $n = 0–11$, Solv = Me_2SO, MeOH, EtOH, $OPPh_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходный ацилгидразон получали аналогично [19] конденсацией 5-нитросалицилового альдегида с эквимолярным количеством гидразида никотиновой кислоты в этаноле. Получены желтые кристаллы с $t_{пл}$ = 271–273°C.

	C	H	N
Найдено, %:	54.68;	3.64;	19.65.
Для $C_3H_{10}N_4O_4$			
вычислено, %:	54.55;	3.52;	19.57.

Комплекс I синтезировали методом лигандного обмена между ацетилацетонатом молибденила и H_2L в среде кипящего метанола. К горячему раствору 0.326 г (0.001 моль) $MoO_2(Acac)_2$ в 20 мл метанола добавляли раствор 0.286 г (0.001 моль) H_2L в 10 мл метанола, затем по каплям добавляли 0.5 мл диметилсульфоксида и кипятили реакционную смесь в течение получаса. Смесь оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Выпавшие желтые кристаллы отделяли на фильтре Шотта, промывали холодным метанолом и сушили вначале в токе сухого аргона, затем в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход составил 82% от теоретического. Комплекс десольватируется при нагревании выше 160°C, разлагается выше 300°C.

	C	H	N	Mo
Найдено, %:	36.83;	2.95;	11.54;	19.48.
Для $C_{15}H_{14}MoN_4O_7S$				
вычислено, %:	36.74;	2.88;	11.43;	19.57.

Аддукт II получали взаимодействием диоксодихлорида молибдена с гидразоном в тетрагидрофуране при слабом нагревании до ~40°C и перемешивании в течение 2 ч. Образовавшийся желтый аморфный осадок отделяли на фильтре Шотта, снабженном осушительной системой, и промывали холодным эфиром. Выход комплекса составил 93% от теоретического, $t_{пл}$ = 157–159°C.

	C	H	N	Cl	Mo
Найдено, %:	40.56;	2.69;	14.60;	9.22;	12.37.
Для $C_{26}H_{20}Cl_2MoN_8O_{10}$					
вычислено, %:	40.49;	2.61;	14.53;	9.19;	12.44.

Элементный анализ проводили с помощью C,H,N-анализатора Carlo-Erba 1106. Содержание молибдена в комплексах определяли прокаливанием навески до весовой формы MoO_3 [19]. Хлор определяли по известной методике Фольгарда.

ИК-спектры соединений регистрировали на спектрометре ИКС-29 в области 3600–400 $см^{-1}$ (суспензия в вазелиновом масле).

РСА монокристаллов I и H_2L выполнен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при комнатной температуре (293 K, графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å и CuK_α-излучение, λ = 1.54178 Å соответственно). Поправка на поглощение введена на основании измерений интенсивности эквивалентных отражений [20]. Кристаллографические и экспериментальные данные для комплекса I и H_2L приведены в табл. 1. Обе структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [21]. Все атомы водорода найдены из разностного ряда электронной плотности и уточнены изотропно. Структурные характеристики комплекса I и H_2L депонированы в Кембридж-

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали РСА для I и H_2L

Параметр	I	H_2L
Брутто-формула	$C_{15}H_{14}MoN_4O_7S$	$C_{13}H_{11}N_4O_4$
M	490.30	287.26
Размер кристалла, мм	0.17 × 0.15 × 0.10	0.14 × 0.13 × 0.03
Излучение	λMoK_α	λCuK
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	$P2_1/c$	$Pna2_1$
Параметры ячейки:		
a, Å	8.388(6)	8.8083(10)
b, Å	19.3105(10)	29.11(2)
c, Å	21.1612(10)	4.781(2)
β, град	93.03(7)	90
V, Å^3	1827.5(1.1)	1225.9(10)
Z	4	4
$\rho_{выч}$, г/см^3	1.782	1.551
μ, мм$^{-1}$	0.880	1.006
F(000)	984	596
Область θ, град	2.20–29.97	5.25–69.93
Интервалы индексов	$-11 \le h \le 11$ $-14 \le k \le 14$ $-29 \le l \le 29$	$-10 \le h \le 10$ $-35 \le k \le 35$ $-5 \le l \le 5$
Всего отражений	15610	8580
Независимых отражений	5221 (R_{int} = 0.1025)	2306 (R_{int} = 0.0664)
Количество переменных	253	194
$R1(I > 2\sigma(I))$	0.0355	0.0365
wR_2 (все данные)	0.0877	0.1113
Добротность по F^2	0.931	0.881
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e/Å^3	–0.837/0.521	–0.207/0.154

ском банке структурных данных (CCDC, № 2102263 и 2102264 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре комплекса I исчезают полосы поглощения валентных колебаний NH-группы, присутствующие в спектре свободного гидразона при 3210 см$^{-1}$. В области 1500—1700 см$^{-1}$ в спектре ацилгидразона наблюдается серия интенсивных полос, обозначаемых как “амид I” (полоса амидной карбонильной группы ν(C=O) при 1660 см$^{-1}$) и “амид II” (полоса δ(N–H) при 1557 см$^{-1}$) [19]. В спектре комплекса I полосы поглощения “амид I” и “амид II” исчезают, но появляется новая полоса при 1250 см$^{-1}$, обусловленная колебаниями одинарной связи C–O, что может свидетельствовать о координации ацилгидразона в депротонированной имидоалкогольной форме *г*. Косвенным подтверждением этого предположения является увеличение интенсивности полосы поглощения ν(C=N) лиганда (1624 см$^{-1}$) в результате комплексообразования и ее смещение в низкочастотную область на 8 см$^{-1}$ в спектре I. Интенсивный дублет при 940 и 907 см$^{-1}$ относится к асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы *цис*-MoO_2 [19]. В области низких частот полосы поглощения при 635 и 580 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Mo—N(L) и Mo—O(L) [22]. Полоса валентных колебаний связи S=O, фиксируемая в спектре свободного ДМСО при 1040 см$^{-1}$, в спектре I понижается на 35 см$^{-1}$, что свидетельствует о координации ДМСО с атомом металла через атом кислорода [23].

На основании результатов ИК-спектроскопии, элементного анализа и литературных данных [24, 25] можно предположить, что в комплексе I атом молибдена имеет искаженную октаэдрическую координацию с двумя оксолигандами *цис*-MoO_2-группы, атомом азота азометиновой группы и двумя атомами кислорода депротонированной молекулы лиганда L^{2-} (структура *г*). Шестую позицию в координационном октаэдре молибдена занимает атом кислорода сольватной молекулы ДМСО. Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами монокристального РСА комплекса I.

В ИК-спектре МК II сохраняется полоса поглощения валентных колебаний NH-группы при ~3210 $см^{-1}$. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи C=O ("амид I"), также практически не изменяют своего положения, что свидетельствует о неучастии в донорно-акцепторном взаимодействии атома кислорода карбонильной группы. Полосы поглощения "амид II" в спектре комплекса II смещаются незначительно, что является дополнительным подтверждением отсутствия координации органического лиганда через амидный атом кислорода. Отсутствие смещения полосы валентных колебаний гетерокольца (1575 $см^{-1}$) указывает на неучастие в координации с молибденом атома азота пиридинового фрагмента гидразона.

Можно предположить, что в МК, подобно салицилиденалкил(арил)иминам, ацилгидразоны координированы в хиноидной таутомерной форме с локализацией координационной связи на атоме кислорода группы C=O(хиноид) альдегидного фрагмента H_2L. Наблюдаемую в спектре II интенсивную полосу при 1655 $см^{-1}$, по-видимому, следует отнести к пониженному вследствие комплексообразования карбонильному поглощению хиноидного таутомера молекулы H_2L. Этот вопрос неоднократно обсуждался в литературе (например, [19, 25–27]). Однако окончательное решение вопроса о координации в комплексе II определенной таутомерной формы молекулы лиганда H_2L возможно лишь на основании данных РСА. К сожалению, не удалось получить кристаллы комплекса II, пригодные для проведения прямых рентгеноструктурных исследований.

Строение комплекса I ($[MoO_2(L)(Me_2SO)]$) установлено методом РСА. Двухосновный лиганд L^{2-} координирован к атому молибдена дважды депротонированным тридентатным *бис*(хелатным) способом (ONO) с образованием двух хелатных колец. Атом N(L) расположен в *транс*-положении к кратносвязанному оксолиганду, два атома O(L) – в *цис*-позициях к лигандам O(оксо) и в *транс*-положении друг к другу. Шестую позицию в координационном октаэдре MoO_5N соединения I занимает атом O сольватной молекулы диметилсульфоксида в *транс*-позиции к оксолиганду молибдениловой группы MoO_2^{2+}. Средняя длина связи в комплексе I: Mo—O(оксо) 1.690(3) Å. Расстояния Mo—N(L) и Mo—O(ДМСО) (соответственно 2.249(3) и 2.260(3) Å) сильно увеличены вследствие структурного проявления трансвлияния кратносвязанного лиганда O(оксо). Одинарные связи Mo—O(L) в *цис*-положениях к лигандам O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу (среднее значение 1.965(2) Å) заметно короче, чем Mo—O(Solv) (в среднем на 0.295 Å). Лиганд L^{2-} в структуре I при координации с атомом металла замыкает два хелатных кольца, сочлененных по связи M—N: шестичленное $MoNC_3O$ и пятичленное MoN_2CO.

Валентные углы при атоме металла в координационном полиэдре MoO_5N в данной структуре существенно (и закономерно) отклоняются от идеальных значений 90° и 180°. Наибольший угол – $O_{оксо}MoO_{оксо}$ 105.1(1)°. Четыре угла $O_{оксо}MoO(L)$ 97.8(1)°–104.0(1)°, как и $O(5)_{оксо}MoN(L)$ 103.0(1)°, также превышают 90°. Углы в металлоциклах O(L)MoN(L) (71.73(9)° и 81.36(9)°) значительно меньше 90°, как и угол N(L)MoO(Solv) (78.95(9)°). *Транс*-угол O(L)MoO(L) (148.5(1)°) более чем на 30° отклонен от строго линейного значения 180°. Заметно меньше отклонены от 180° углы $O_{оксо}MoN(L)$ (163.0(1)°) и $O_{оксо}MoO(Solv)$ (168.5(1)°).

Строение комплекса I приведено на рис. 1. В структуре I нет коротких внутри- и межмолекулярных контактов.

Строение органической молекулы H_2L приведено на рис. 2а. В структуре плоские циклы – фенильный (А, C(1)–C(6)) и пиридильный (Б, C(10)–C(14), N(3)) – связаны зигзагообразной четырехзвенной цепочкой (В) C(8)H—N(1)—N(2)H—C(9)H. При координации с атомом молибдена дважды депротонированного (по атомам O(2) и N(2)) лиганда L^{2-} некоторые геометрические параметры остаются неизменными (N(1)—N(2) 1.396(3) и 1.378(3), N(1)—C 1.289(4) и 1.282(3), N—O 1.214(5) и 1.226(3) Å соответственно в I и H_2L), тогда как два расстояния (и ряд валентных углов) существенно меняются. При переходе от структуры H_2L к I: а) при координации атома кислорода (O(1) в H_2L, O(3) в I) связь O—C удлиняется от 1.234(3) до 1.327(4) Å; б) при переходе от группы HN(2) к атому $N(2)^-$ связь N(2)—C укорачивается от 1.344(3) до 1.294(4) Å. При переходе от структуры H_2L к I меняется также величина (в пределах 3.5°–10.6°) как минимум восьми валентных углов: O(1)C(9)C(10) в H_2L (O(3)C(8)C(9) в I) уменьшается от 121.1(2)° до 115.8(3)°; O(2)C(1)C(2) в H_2L (O(4)C(1)C(6) в I) увеличивается от 117.2(2)° до 122.9(3)°; O(2)C(1)C(6) в H_2L

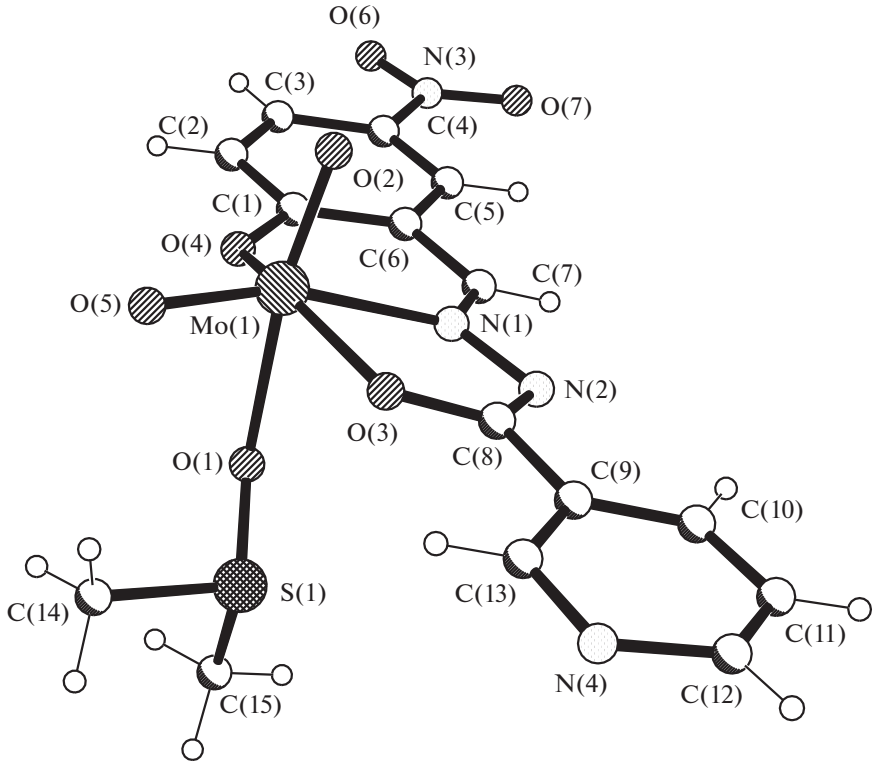


Рис. 1. Строение комплекса I. Основные межатомные расстояния и валентные углы: Mo(1)–O(2) 1.688(3), Mo(1)–O(5) 1.692(2), Mo(1)–O(3) 1.990(2), Mo(1)–O(4) 1.939(2), Mo(1)–O(1) 2.260(2), Mo–N(1) 2.249(2), N(1)–N(2) 1.396(3), N(1)–C(7) 1.284(4), N(2)–C(8) 1.294(4) Å, N(1)N(2)C(8) 108.8(2)°, N(2)N(1)C(7) 116.6(3)°.

(O(4)C(1)C(2) в I) уменьшается от 122.6(2)° до 116.9(2)°; N(1)C(8)C(2) в H_2L (N(1)C(7)C(6) в I) увеличивается от 119.6(2)° до 123.1(3)°; N(1)N(2)C(9) в H_2L (N(1)N(2)C(9) в I) уменьшается от 119.4(2)° до 108.8(2)°; N(2)C(9)C(10) в H_2L (N(2)C(8)C(9) в I) увеличивается от 116.8(2)° до 120.3(3)°. Изменение величины указанных валентных углов может свидетельствовать о некотором изменении степени гибридизации центрального атома (C или N).

В структуре H_2L молекулы объединены короткими межмолекулярными контактами (рис. 2б), которые можно трактовать как достаточно слабые водородные связи типа D—H...O: N(2)—H(2A)...O(4) #1, O(2)—H(2O)...O(1) #1, N(2)—H(2A)...O(1) #2 (#1 x +1/2, $-y$ + 3/2, z – 1; #2 x, y, z – 1). Соответственно D—H 0.86 (D = N), 0.95(4) (D = O), 0.86 (D = N); H...O 2.45, 1.78(4), 2.50; D...O 3.186(3) (D = N), 2.708(2) (D = O), 3.063(3) (D = N); углы DHO 145° (D = N), 165(3)° (D = O), 124° (D = N).

Комплексные молекулы в структуре I объединены π–π-стэкинг-взаимодействиями, тогда как аналогичные взаимодействия в структуре органической молекулы H_2L отсутствуют.

Сходное строение с соединением I имеют еще девять сольватных комплексов $MoO_2L^n \cdot Solv$ с основаниями Шиффа $(L^n)^{2-}$ – тридентатными (O,N,O) *бис*(хелатными) гидразоновыми лигандами: $[MoO_2L^1(MeOH)]$ (исследован методом РСА при 150 (**IIIа**) [28] и 293 K (**IIIб**) [29]), $[MoO_2L_2(Me_2SO)]$ (**IV**) [28], $[MoO_2L_3(MeOH)]$ (**V**) [30], $[MoO_2L^4(OPPh_3)]$ (**VI**) [31], $[MoO_2L^5(MeOH)]$ (**VII**) [29], $[MoO_2L^6(MeOH)]$ (**VIII**) [29], $[MoO_2L^7(MeOH)]$ (**IX**) [32], $[MoO_2L^8(MeOH)]$ (**X**) [24] и $[MoO_2L^9(EtOH)]$ (**XI**) [31]; H_2L^1 – изоникотиноилгидразон ацетилацетона $C_{11}H_{12}N_3O_2$; H_2L^2 – безоилгидразон бензоилацетона $C_{17}H_{11}N_2O_2$; H_2L^3 – бензоилгидразон салицилового альдегида $C_{14}H_{13}N_2O_2$; H_2L^4 – бензоилгидразон бензоилацетона $C_{17}H_{14}N_2O_2$, H_2L^5 – (4-оксо-4-фенилбутан-2-илиден)изоникотиноилгидразид $C_{16}H_{15}N_3O_2$, H_2L^6 – (2,3-дигидроксибензилиден)бензогидразид $C_{14}H_1N_2O_3$, H_2L^7 – изоникотиноилгидразон салицилового альдегида $C_{13}H_{11}N_3O_2$; H_2L^8 – α-нафтилацетилгидразон салицилового альдегида $C_{19}H_{16}N_2O_2$, H_2L^9 – конденсат 5-нитросалицилальдегида и никотингидразида $C_{13}H_{10}N_4O$. Геометрические параметры комплексов III—XI сопоставимы с большинством аналогичных величин в исследованном нами соединении I (табл. 2): интервал значений Mo=O(оксо) 1.684—1.698; Mo—N$(L^n)_{транс}$ 2.216—2.254, Mo—O$(L^n)_{цис}$ 1.956—

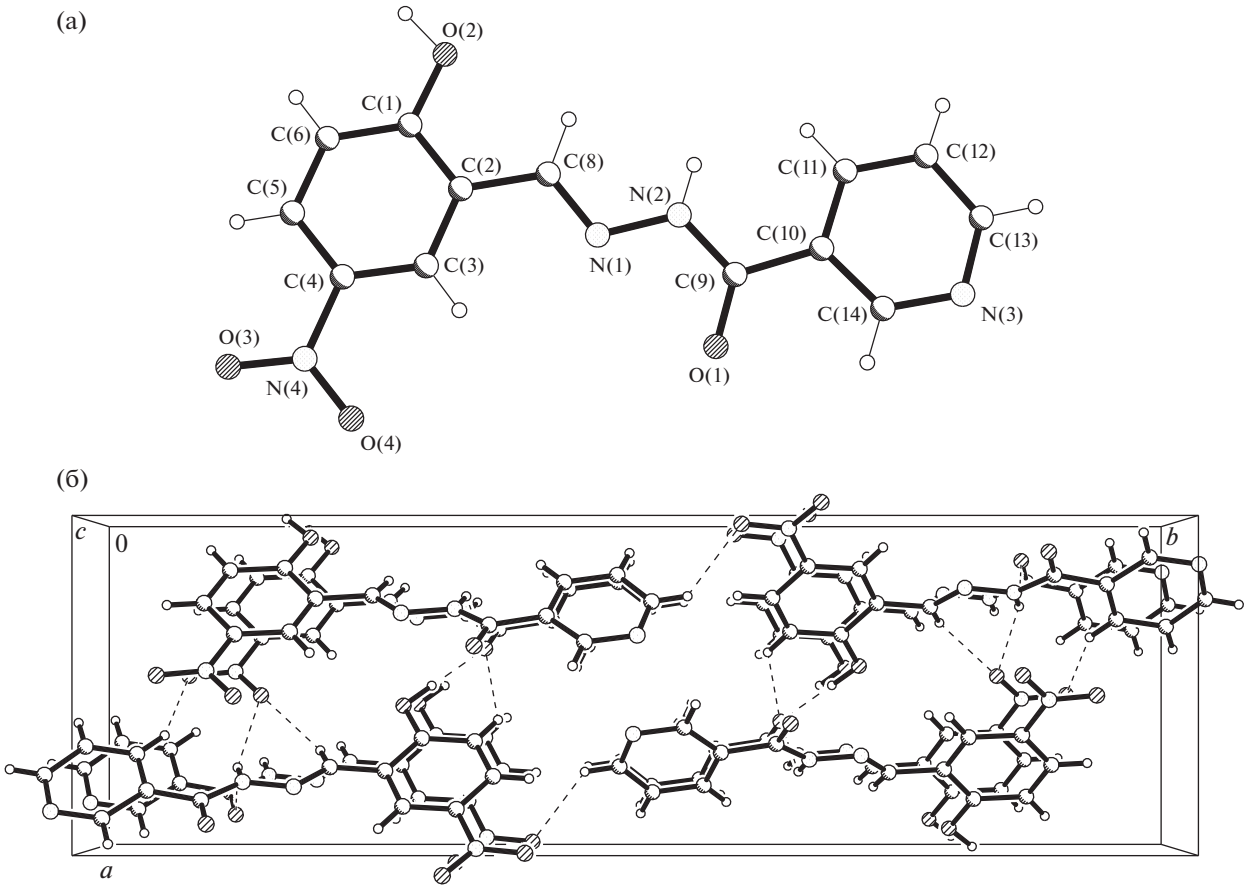


Рис. 2. Строение органического соединения H_2L (а). Основные межатомные расстояния и валентные углы: N(1)–N(2) 1.378(3), N(1)–C(8) 1.282(3), N(2)–C(9) 1.344(3) Å, N(1)N(2)C(9) 119.4(2)°, N(2)N(1)C(8) 115.1(2)°. Упаковка структурных единиц в соединении H_2L (б). Пунктирными линиями показаны водородные связи.

1.988 Å. Исключение составляют длины связей Mo—O(Solv)$_{транс}$, разброс значений для которых достаточно велик (2.239–2.392 Å). При этом минимальное расстояние Mo–O(Solv)$_{транс}$ — для сольватной молекулы трифенилфосфиноксида в структуре VI (2.239 Å). Аналогичные связи для Solv = Me_2SO в структуре I и IV несколько длиннее (2.260 и 2.316 Å), а связи Mo—O(MeOH)$_{транс}$ в структуре IIIа, IIIб, V, VII—X — самые длинные (2.333—2.392 Å). Расстояние Mo—O(EtOH)$_{транс}$ в структуре XI (2.290 Å) имеет промежуточное значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты исследования с учетом ранее полученных данных [19] убедительно свидетельствуют о возможности получения с ацилгидразонами ароматических *о*-оксиальдегидов как внутрикомплексных соединений диоксомолибдена(VI), так и комплексов молекулярного типа – аддуктов. Вопрос о строении последних и координации центральным атомом определенных таутомерных форм ацилгидразонов остается дискуссионным, поскольку до сих пор не удается получить кристаллы, пригодные для РСА, а выводы о строении МК основываются лишь на данных спектроскопических исследований, что интерпретируется достаточно неоднозначно. Напротив, согласно результатам рентгеноструктурных исследований, в сольватокомплексах диоксомолибдена(VI) с ацилгидразонами, как и в комплексах других *d*-металлов [32–35], лиганд координируется в дважды депротонированной имидоалкогольной таутомерной форме с образованием пяти- и шестичленного хелатных металлоциклов (2O,N *бис*-хелатный тридентатный тип координации). Шестую позицию в координационном октаэдре молибдена занимают донорные атомы органических растворителей (Solv) в *транс*-позиции к оксолиганду *цис*-MoO_2-группы. При этом расстояния Mo–N(L) и Mo–O(Solv) сильно увеличены по сравнению со стандартными значениями вследствие структурного проявления трансвлияния кратносвязанного лиганда O(оксо).

Таблица 2. Средние межатомные расстояния (Å) в мономерных октаэдрических комплексах $[MoO_2(L^n)]\cdot Solv$

Комплекс	Mo=O(оксо)	Mo–O$(L^n)_{цис}$	Mo–N$(L^n)_{транс}$	Mo–O$(Solv)_{транс}$	Δ(=O)*	Источник
$[MoO_2(L)(Me_2SO)]$ (I)	1.690(3)	1.965(2)	2.249(3)	2.2600(3)	0.295	Наст. работа
$[MoO_2(L^1)(MeOH)]$, 159K (IIIа)	1.698(2)	1.985(2)	2.216(2)	2.333(2)	0.348	[28]
$[MoO_2(L^1)(MeOH)]$, 293K (IIIб)	1.695(2)	1.988(2)	2.219(2)	2.351(2)	0.363	[29]
$[MoO_2(L^2)(Me_2SO)]$ (IV)	1.695(3)	1.969(3)	2.217(3)	2.316(3)	0.317	[28]
$[MoO_2(L^3)(MeOH)]$ (V)	1.694(3)	1.961(3)	2.243(3)	2.356(3)	0.395	[30]
$[MoO_2(L^4)(OPPh_3)]$ (VI)	1.694(2)	1.960(2)	2.226(4)	2.239(2)	0.279	[31]
$[MoO_2(L^5)(MeOH)]$ (VII)	1.697(2)	1.958(1)	2.245(2)	2.367(2)	0.404	[29]
$[MoO_2(L^6)(MeOH)]$ (VIII)	1.693(3)	1.964(2)	2.245(2)	2.359(3)	0.395	[29]
$[MoO_2(L^7)(MeOH)]$ (IX)	1.696(3)	1.965(2)	2.250(2)	2.333(2)	0.368	[32]
$[MoO_2(L^8)(MeOH)]$ (X)	1.690(3)	1.956(3)	2.224(4)	2.392(4)	0.436	[24]
$[MoO_2(L^9)(EtOH)]$ (XI)	1.684(4)	1.977(4)	2.254(4)	2.290(4)	0.313	[31]
	1.690(3)	1.956(3)	2.224(4)	2.392(4)	0.436 [24]	

*Δ(=O) – разность длин связей [Mo–O(Solv)] – [Mo–O(L)].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.
2. *Xia L.X., Xia Y.F., Huang L.R. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.042
3. *Cvijanović D., Pisk J., Pavlović G. et al.* // New. J. Chem. 2019. V. 43. P. 1791.
4. *Küçük H.B., Mataraci E., Çelik B.Ö.* // Turkish J. Chem. 2015. V. 1. № 1. P. 1. https://doi.org/10.3906/kim-1502-122
5. *Kaplanek R., Havlik M., Dolensky B. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. P. 1651. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.01.029
6. *Singh V.P., Gupta P.* // J. Enzym. Inhib. 2008. V. 23. P. 797. https://doi.org/10.1080/14756360701733136
7. *Singh V.P., Singh S., Singh D.P.* // J. Enzym. Inhib. 2012. V. 27. P. 319. https://doi.org/10.3109/14756366.2011.588228
8. *Backes G.L., Neuman D.M., Jursic B.S.* // Bioorg. Med. Chem. 2014. V. 22. № 17. P. 4629. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.07.022
9. *Bikas R., Lippolis V., Noshiranzadeh N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 6. P. 999.
10. *Vrdoljak V., Mandarić M., Hrenar T. et al.* // Cryst. Crowth Des. 2019. V. 19. P. 3000. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b0023
11. *Pisk J., Bilić L., Đaković M. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 70.
12. *Cordas C.M., Moura J.J.G.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 394. P. 53.
13. *Asha T.M., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 151.
14. *Kuriakose D., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 749.
15. *Jaiswal V., Gupta S.R., Rastogi R.B. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5092. https://doi.org/10.1039/c4ta05663a
16. *Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V.* // Tribol. Trans. 2013. № 56. P. 592. https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748115
17. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В.* Комплексы переходных металлов с гидразонами: Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. 112 с.
18. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Chal'tsev B.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 7. P. 439. https://doi.org/10.1134/S1070328421070010
19. *Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Абраменко Ю.В.* // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 1. С. 39.
20. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Gottingen. Germany, 1966.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3.

22. *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Surazhskaya M.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 495. https://doi.org/10.1134/S0036023620040166

23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 592 с.

24. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Миначева Л.Х.* // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 1. С. 28.

25. *Abramenko V.L., Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 13. P. 2031. https://doi.org/10.1134/S00360236091.30014

26. *Гарновский А.Д.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 7. С. 675.

27. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.

28. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732. https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151

29. *Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 88. № 1. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.017

30. *Banße W., Ludwig E., Schilde U., Uhlemann E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 8. S. 1275.

31. *Kargar H., Forootan P., Fallah-Mehrjjatdi M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 523. P. 120414. https://doi.org/10.1016./j.icf.2021.1204414

32. *Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Якимович С.И., Парпиев Н.Я.* // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 3. С. 387.

33. *Ludwig E., Hefele H., Uhlemann E. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 1. S. 23.

34. *Hefele H., Ludwig E., Uhlemann E. et al.* / Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 9. S. 1431.

35. *Banße W., Ludwig E., Schilde U. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1995. V. 59. № 2–3. P. 730.

EDN: JOUSUQ
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 599–605

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386:[546.650.763.]547.544.2

ГЕКСА(ТИОЦИАНАТО-N)ХРОМАТНЫЕ(III) КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ(III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2022 г.
Т. Г. Черкасова[a], *, Н. В. Первухина[b], Н. В. Куратьева[b], Е. В. Черкасова[a], Ю. Р. Гиниятуллина[a], Э. С. Татаринова[a]

[a] *Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, 650000 Россия*

[b] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630092 Россия*

**e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru*

Поступила в редакцию 30.08.2021 г.
После доработки 15.11.2021 г.
Принята к публикации 29.11.2021 г.

Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены двойные комплексные соединения состава $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$, где Ln = Nd (1), Eu (2), Gd (3), Dy(4), Ho (5), Lu (6), Tb (7), Yb (8), синтезированные по реакции между водными растворами $Ln(NO_3)_3$ и $K_3[Cr(NCS)_6]$ и диметилсульфоксидом C_2H_6SO (DMSO). Монокристаллы соединений для РСА получены изотермической перекристаллизацией порошков комплексов из диметилсульфоксидных растворов. Соединения 1–8 изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Кристаллическая структура островная с катионами $[Ln(DMSO)_8]^{3+}$ и анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. В независимой части присутствует по два катиона и по два аниона. Координационное окружение атома Ln состоит из 8 атомов O, принадлежащих молекулам DMSO, располагающимся в вершинах искаженной квадратной антипризмы. В изолированных анионах $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ координационный полиэдр хрома(III) близок к правильному октаэдру и состоит из атомов N шести NCS-ионов. Упаковка по центрам комплексных катионов и анионов представляет собой искаженную структуру NaCl.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, лантаноиды(III), (тиоцианато-N) хроматный(III)-анион, ИК-спектроскопические и кристаллографические параметры

DOI: 10.31857/S0044457X22050051

ВВЕДЕНИЕ

На основе разнолигандных неорганических-органических комплексных соединений, имеющих разнообразные структурные топологии и физико-химические свойства, создаются новые материалы, которые могут найти применение в различных областях науки и технологиях [1].

В дополнение к традиционным областям применения – медицине и фармакологии [2] – водные растворы диметилсульфоксида (**DMSO**) используются также в оптике, в частности, для производства полимерных оптических волокон. DMSO является эффективным апротонным растворителем для электролитов, обладает высокой диэлектрической проницаемостью, сильной донорной способностью электронных пар и высоким молекулярным дипольным моментом, что позволяет координировать как “мягкие”, так и “жесткие” ионы металлов [3–8].

Известны многочисленные координационные соединения лантаноидов с DMSO. Гетеробиметаллические разнолигандные комплексные соединения перспективны как предшественники для получения разнообразных функциональных материалов и композитов [9–13]. В частности, интерес представляют термохромные вещества, изменяющие окраску при воздействии различных температур, особенно вещества возвратного действия [14–18].

Ранее нами сообщалось о получении обратимых термочувствительных двойных комплексных соединений (**ДКС**) состава $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$ [19], перспективных для создания многократно используемых термохромных материалов, однако получить монокристаллы и установить кристаллическую структуру удалось только в случае комплекса $[La(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$ [20]. Проведенные ранее исследования роданохроматных комплексов

Таблица 1. Результаты элементного анализа $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$, ω, мас. %

Элемент	Nd		Eu		Gd		Dy		Ho		Lu	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Ln	12.27	12.33	12.85	12.90	13.22	13.29	13.62	13.68	13.80	13.85	14.52	14.57
Cr	4.38	4.44	4.36	4.42	4.35	4.40	4.33	4.38	4.33	4.37	4.30	4.33
C	22.53	22.59	22.40	22.44	22.30	22.34	22.20	22.24	22.15	22.20	21.95	22.01
H	4.08	4.14	4.05	4.11	4.05	4.09	4.04	4.07	4.02	4.06	4.00	4.03
N	7.12	7.18	7.10	7.14	7.07	7.10	7.05	7.07	7.03	7.06	6.97	7.00
S	38.32	38.38	38.08	38.12	37.92	37.95	37.75	37.79	37.67	37.71	37.35	37.39

лантаноидов с другими органическими лигандами позволили установить структурные особенности соединений цериевой и иттриевой групп состава $[Ln(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ и $[Ln(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$ [21, 22]. Представляло интерес выяснить структурные закономерности в ряду аналогичных комплексов с ДМSO.

Цель настоящей работы – установление строения комплексных соединений $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$, где Ln = Nd (**1**), Eu (**2**), Gd (**3**), Dy (**4**), Ho (**5**), Lu (**6**), Tb (**7**), Yb (**8**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, где Ln = Nd (**1**), Eu (**2**), Gd (**3**), Dy (**4**), Ho (**5**), Lu (**6**), Tb (**7**), Yb (**8**), и DMSO (все соединения марки "х. ч.") использовали в коммерчески доступной форме без дополнительной очистки (производитель солей лантаноидов – Завод редких металлов, Новосибирск, поставщик DMSO – ООО "Компонент-Реактив", Москва), $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ получали по известной методике [23] из KNCS и $KCr(SO_4) \cdot 12H_2O$ (реактивы марки "х. ч.", поставщик НПО "Химпроект", Уфа).

Синтез соединений. К 1 М водным растворам, содержащим по 0.001 моль гексагидрата нитрата лантаноида(III) и $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, добавляли по каплям DMSO. Мольное соотношение реагентов составляло 1 : 1 : 8 соответственно. Полученные в результате реакции кристаллические порошки бледно-малинового цвета промывали холодной водой, отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединений составил 65–70%.

Химический анализ на ионы редкоземельных металлов(III) выполняли в виде оксидов, полученных при прокаливании оксалатов [24], хром определяли фотоколориметрически [25], элементный C,H,N,S-анализ проводили на приборе ThermoFlash 2000 фирмы ThermoScientific. Результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

ИК-спектры комплексов регистрировали на ИК-фурье- спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000–400 см$^{-1}$ в матрице KBr. Ниже приведены основные частоты полос поглощения соединений (ν, см$^{-1}$): **1** – 2998 (сл.), 2918 (сл.), 2075 (оч. с.), 1723 (сл.), 1662 (сл.), 1405 (ср.), 1321 (ср.), 1003 (оч. с.), 959 (с.), 825 (ср.), 719 (ср.), 685 (ср.), 485 (ср.); **2** – 2996 (сл.), 2918 (сл.), 2075 (оч. с.), 1723 (сл.), 1662 (сл.), 1405 (ср.), 1321 (ср.), 1003 (оч. с.), 964 (с.), 830 (ср.), 719 (ср.), 685 (ср.), 480 (ср.); **3** – 2996 (сл.), 2912 (сл.), 2080 (оч. с.), 1740 (сл.), 1662 (сл.), 1405 (ср.), 1321 (ср.), 1003 (оч. с.), 964 (с.), 830 (ср.), 719 (ср.), 685 (ср.), 485 (ср.); **4** – 2996 (сл.), 2912 (сл.), 2069 (оч. с.), 1736 (сл.), 1662 (сл.), 1405 (ср.), 1321 (ср.), 998 (оч. с.), 959 (с.), 850 (ср.), 719 (ср.), 685 (ср.), 485 (ср.); **5** – 2996 (сл.), 2912 (сл.), 2075 (оч. с.), 1706 (сл.), 1651 (сл.), 1405 (ср.), 1321 (ср.), 1003 (оч. с.), 964 (с.), 820 (ср.), 719 (ср.), 685 (ср.), 480 (ср.); **6** – 2996 (сл.), 2912 (сл.), 2075 (оч. с.), 1706 (сл.), 1662 (сл.), 1416 (ср.), 1321 (ср.), 998 (оч. с.), 964 (с.),835 (ср.), 724 (ср.), 685 (ср.), 480 (ср.); **7** – 2996 (сл.), 2918 (сл.), 2080 (оч. с.), 1706 (сл.), 1405 (ср.), 1321 (ср.), 1003 (оч. с.), 964 (с.), 825 (ср.), 719 (ср.), 682 (сл.), 480 (ср.); **8** – 2996 (сл.), 2912 (сл.), 2069 (оч. с.), 1958 (сл.), 1662 (сл.), 1405 (ср.), 1331 (ср.), 998 (оч. с.), 959 (с.), 815 (ср.), 724 (ср.), 480 (ср.).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1–6** выполнен на дифрактометре Bruker Nonius X8Apex с 4K CCD-детектором с использованием φ- и ω-сканирования. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [26], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью комплекса программ SHELX2014 [27]. Атомы водорода органических лигандов расставлены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Для соединений **2–6** были введены ограничения на длины некоторых связей S–O на уровне 1.51(2) Å и некоторых связей S–C на уровне 1.78(2) Å в связи с присутствующим в структурах позиционным разупорядочением диметилсульфоксидных лигандов. Кристаллографические данные и детали дифракционного

Таблица 2. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для ДКС **1**–**6**

Формула $C_{22}H_{48}CrN_6LnO_8S_{14}$	Ln = Nd (**1**)	Ln = Eu (**2**)	Ln = Gd (**3**)	Ln = Dy (**4**)	Ln = Ho (**5**)	Ln = Lu (**6**)
M, г/моль	1169.74	1177.46	1182.75	1188.00	1190.43	1200.47
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$					
a, Å	12.9120(4)	12.8734(9)	12.8276(3)	12.6254(8)	12.7964(5)	12.8161(3)
b, Å	18.6554(6)	18.6998(14)	18.5524(4)	18.8020(9)	18.5521(7)	18.6827(6)
c, Å	22.5531(7)	22.6193(17)	22.4064(5)	22.8305(13)	22.4064(8)	22.6245(7)
α, град	111.846(1)	111.766(2)	111.910(1)	110.407(2)	111.855(1)	111.650(1)
β, град	91.756(1)	91.611(2)	91.974(1)	92.379(2)	91.900(1)	91.606(1)
γ, град	92.642(1)	92.667(2)	92.7450(10)	92.415(2)	92.694(1)	92.5730(1)
V, Å^3 / Z	5030.4(3)/4	5045.4(6)/4	4933.6(2)/4	5065.8(5)/4	4924.2(3)/4	5024.2(3)/4
$\rho_{выч}$, г/см^3	1.545	1.550	1.592	1.558	1.606	1.587
μ, мм$^{-1}$	1.860	2.068	2.188	2.297	2.452	2.794
Размер кристалла, мм	0.28 × 0.22 × × 0.18	0.33 × 0.24 × × 0.14	0.17 × 0.12 × × 0.06	0.25 × 0.15 × × 0.15	0.13 × 0.12 × × 0.07	0.22 × 0.18 × × 0.11
Диапазон сбора данных по σ, град	0.974–26.453	0.970–25.681	0.981–26.454	0.953–27.217	0.981–26.438	0.969–27.179
Диапазон h, k, l	$-16 \le h \le 15$ $-23 \le k \le 23$ $-24 \le l \le 28$	$-15 \le h \le 15$ $-22 \le k \le 22$ $-207 \le l \le 23$	$-16 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 23$ $-28 \le l \le 26$	$-16 \le h \le 16$ $-24 \le k \le 21$ $-29 \le l \le 29$	$-16 \le h \le 15$ $-22 \le k \le 23$ $-25 \le l \le 28$	$-15 \le h \le 16$ $-23 \le k \le 24$ $-29 \le l \le 29$
I_{hkl} измеренных	41813	34741	41898	45844	41440	45569
$I_{hkl} > 2\sigma_I$ (R_{int})	20675 (R_{int} = 0.0203)	19031 (R_{int} = 0.0153)	19973 (R_{int} = 0.0490)	22398 (R_{int} = 0.0377)	20017 (R_{int} = 0.0467)	22061 (R_{int} = 0.0323)
Макс. и мин. пропускание	0.745 и 0.679	0.746 и 0.630	0.745 и 0.655	0.746 и 0.629	0.745 и 0.588	0.746 и 0.608
GOOF для F^2_{hkl}	1.113	1.040	1.018	1.035	1.052	1.046
R ($I > 2\sigma_I$)	R_1 = 0.0414, wR_2 = 0.0926	R_1 = 0.0369, wR_2 = 0.0832	R_1 = 0.0536, wR_2 = 0.1099	R_1 = 0.0769, wR_2 = 0.2027	R_1 = 0.0621, wR_2 = 0.1412	R_1 = 0.0474, wR_2 = 0.1244
R (I_{hkl} изм.)	R_1 = 0.0480, wR_2 = 0.0948	R_1 = 0.0441, wR_2 = 0.0861	R_1= 0.0877, wR_2 = 0.1185	R_1 = 0.1056, wR_2 = 0.2167	R_1 = 0.0911, wR_2 = 0.1492	R_1 = 0.0650, wR_2 = 0.1315
Макс. и мин. ост. эл. плотность, e/Å^3	2.106 и –0.857	2.314 и –1.369	1.846 и –1.189	3.265 и –2.478	3.419 и –1.128	2.617 и –1.165

эксперимента приведены в табл. 2, основные длины связей для соединений **1**–**6** – в табл. 3. Структурные данные депонированы в КБСД (CCDC 2105882-2105887) и могут быть получены по запросу на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы устойчивые на воздухе кристаллические порошки бледно-малинового цвета с растворимостью в воде (25.0 ± 0.5°C): **1** – 0.03 моль/л; **2** – 0.02 моль/л; **3** – 0.4 моль/л, **4** – 0.03 моль/л, **5** – 0.02 моль/л, **6** – 0.01 моль/л. ДКС не растворяются в спиртах, *н*-углеводородах, эфирах, ацетоне, толуоле, бензоле, разлагаются концентрированными растворами минеральных кислот, растворимы в DMFA и DMSO.

По данным [28–30], для иона SCN^- характерными являются колебания ν(CN), ν(CS) и δ(NCS) при 2066.3, 744 и 468.1 см$^{-1}$ соответственно. Способ координации тиоцианатной группы влияет на степень кратности связей, что отражается в смещении указанных полос. Значения ν(CN) в интервале 2069–2080 см$^{-1}$ указывают на отсутствие тиоцианатных мостиков в комплексах. Получение (тиоцианато-N)-комплексов подтверждается повышением частот ν(CS) до значений 815–850 см$^{-1}$, характеризующих увеличение кратности связи CS. Дополнительную информацию дает полоса δ(NCS) при 480–485 см$^{-1}$. Частота валентного колебания “свободного” DMSO равна 1055 см$^{-1}$, при его координации через кислород это значение всегда понижается на 60–100 см$^{-1}$. Таким образом, органические лиганды в катио-

Таблица 3. Основные межатомные расстояния (d, Å) для комплексов **1**–**6**

Связь	Nd (**1**)	Eu (**2**)	Gd (**3**)	Dy (**4**)	Ho (**5**)	Lu (**6**)
Ln(1)–O(11)	2.423(3)	2.461(3)	2.342(4)	2.331(6)	2.313(5)	2.342(3)
Ln(1)–O(12)	2.427(3)	2.363(3)	2.442(4)	2.403(6)	2.417(5)	2.424(3)
Ln (1)–O(13)	2.500(3)	2.381(3)	2.359(4)	2.302(7)	2.276(6)	2.343(4)
Ln (1)–O(14)	2.466(3)	2.395(3)	2.415(4)	2.349(7)	2.375(5)	2.397(3)
Ln (1)–O(15)	2.410(3)	2.458(3)	2.450(4)	2.410(6)	2.413(5)	2.421(3)
Ln (1)–O(16)	2.430(3)	2.364(3)	2.363(4)	2.334(6)	2.321(5)	2.349(3)
Ln (1)–O(17)	2.488(3)	2.380(3)	2.337(4)	2.337(10)	2.286(7)	2.335(4)
Ln (1)–O(18)	2.404(3)	2.430(3)	2.388(4)	2.364(7)	2.362(6)	2.365(3)
Ln (2)–O(21)	2.491(3)	2.413(3)	2.407(4)	2.348(7)	2.368(6)	2.390(4)
Ln (2)–O(22)	2.416(3)	2.373(3)	2.353(4)	2.312(6)	2.320(5)	2.340(3)
Ln (2)–O(23)	2.463(3)	2.387(3)	2.332(4)	2.278(8)	2.248(6)	2.337(4)
Ln (2)–O(24)	2.409(3)	2.445(3)	2.452(4)	2.367(6)	2.423(6)	2.436(3)
Ln (2)–O(25)	2.455(3)	2.425(3)	2.359(4)	2.319(7)	2.315(6)	2.349(3)
Ln (2)–O(26)	2.412(3)	2.375(3)	2.403(4)	2.369(7)	2.380(6)	2.377(4)
Ln (2)–O(27)	2.480(3)	2.369(3)	2.384(4)	2.343(7)	2.339(6)	2.359(4)
Ln (2)–O(28)	2.416(3)	2.459(3)	2.435(4)	2.362(7)	2.401(5)	2.419(3)
Cr(1)–N(11)	2.003(4)	2.005(4)	2.006(6)	1.984(10)	2.002(8)	2.003(5)
Cr(1)–N(12)	1.992(4)	1.996(4)	1.986(5)	1.997(9)	1.994(7)	1.995(5)
Cr(1)–N(13)	2.003(4)	1.994(4)	1.994(6)	2.002(8)	1.992(8)	2.008(5)
Cr(1)–N(14)	1.999(4)	2.005(4)	1.997(6)	1.994(11)	1.985(8)	1.993(5)
Cr(1)–N(15)	2.012(4)	2.017(4)	2.010(5)	2.000(9)	2.006(7)	2.011(5)
Cr(1)–N(16)	1.991(4)	2.002(4)	1.995(6)	2.001(8)	2.002(8)	2.000(5)
Cr(2)–N(21)	1.997(4)	1.995(4)	1.996(6)	1.984(10)	1.992(8)	1.999(5)
Cr(2)–N(22)	2.011(4)	2.007(4)	1.985(6)	2.011(9)	2.001(7)	2.005(5)
Cr(2)–N(23)	1.997(4)	2.010(4)	1.999(5)	1.995(8)	2.002(7)	2.004(5)
Cr(2)–N(24)	1.995(4)	2.001(4)	1.996(6)	1.990(9)	1.993(8)	1.999(5)
Cr(2)–N(25)	2.000(4)	1.994(4)	2.008(6)	1.999(8)	2.003(7)	2.007(5)
Cr(2)–N(26)	2.008(4)	1.998(4)	2.004(5)	2.005(8)	2.009(8)	2.006(5)

нах комплексов координируются с комплексообразователями – ионами Ln^{3+} – через атомы кислорода: ν(SO) = 959–964 см$^{-1}$, ν(CS) до 719–724 см$^{-1}$ [31–33].

Медленной изотермической кристаллизацией при 298 K из разбавленных диметилсульфоксидных растворов порошков соединений получены монокристаллы ДКС.

Все полученные комплексы изоструктурны. Кристаллическая структура островная, с катионами $[Ln(DMSO)_8]^{3+}$ и анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. В независимой части присутствует по два катиона и по два аниона (рис. 1). Координационное окружение атома Ln состоит из восьми атомов O, принадлежащих молекулам DMSO, располагающимся в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Расстояния Ln–O лежат в диапазоне 2.404(3)–2.500(3) Å, среднее 2.44(3) Å для **1**; 2.363(3)–2.461(3) Å, среднее 2.40(4) Å для **2**; 2.332(4)–2.452(4) Å, среднее 2.39(4) Å для **3**; 2.278(8)–2.410(6) Å, среднее 2.35(3) Å для **4**; 2.248(6)–2.417(5) Å, среднее 2.34(5) Å для **5**; 2.335(4)–2.436(3) Å, среднее 2.37(3) Å для **6**. Геометрические характеристики координированных молекул DMSO хорошо согласуются с известными литературными данными [34]. Координационный полиэдр хрома(III) в изолированных анионах $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ состоит из атомов N шести NCS-ионов и близок к правильному октаэдру (отклонение углов от 90° не превышает 1.90°) (рис. 2). Упаковка по центрам комплексных катионов и анионов представляет собой искаженную структуру NaCl (рис. 3).

Для соединений $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$, где Ln = Tb и Yb, определены кристаллоструктурные характеристики ($P\bar{1}$, a = 12.5996(8), b = = 18.8078(11), c = 22.8852(16) Å, α = 110.523(3)°, β = 92.419(3)°, γ = 92.508(3)° и a = 12.350(7), b =

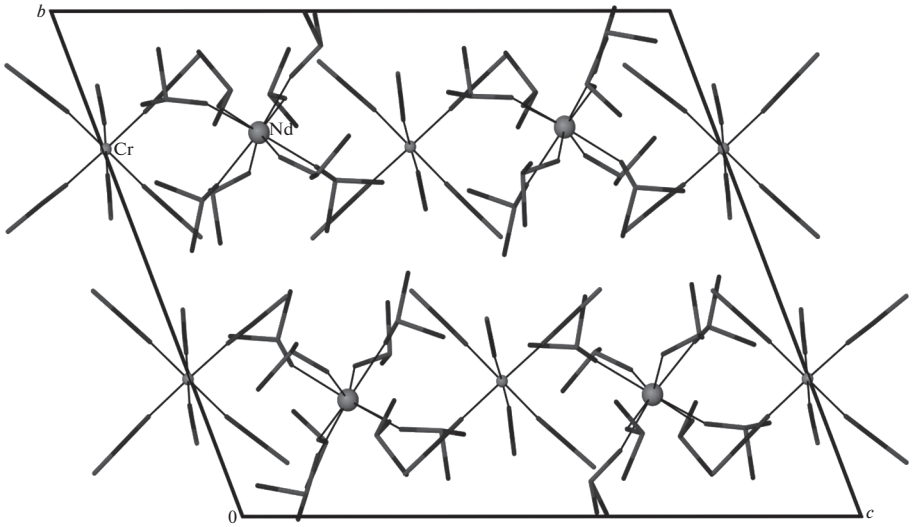


Рис. 1. Упаковка элементарной ячейки $[Nd(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$.

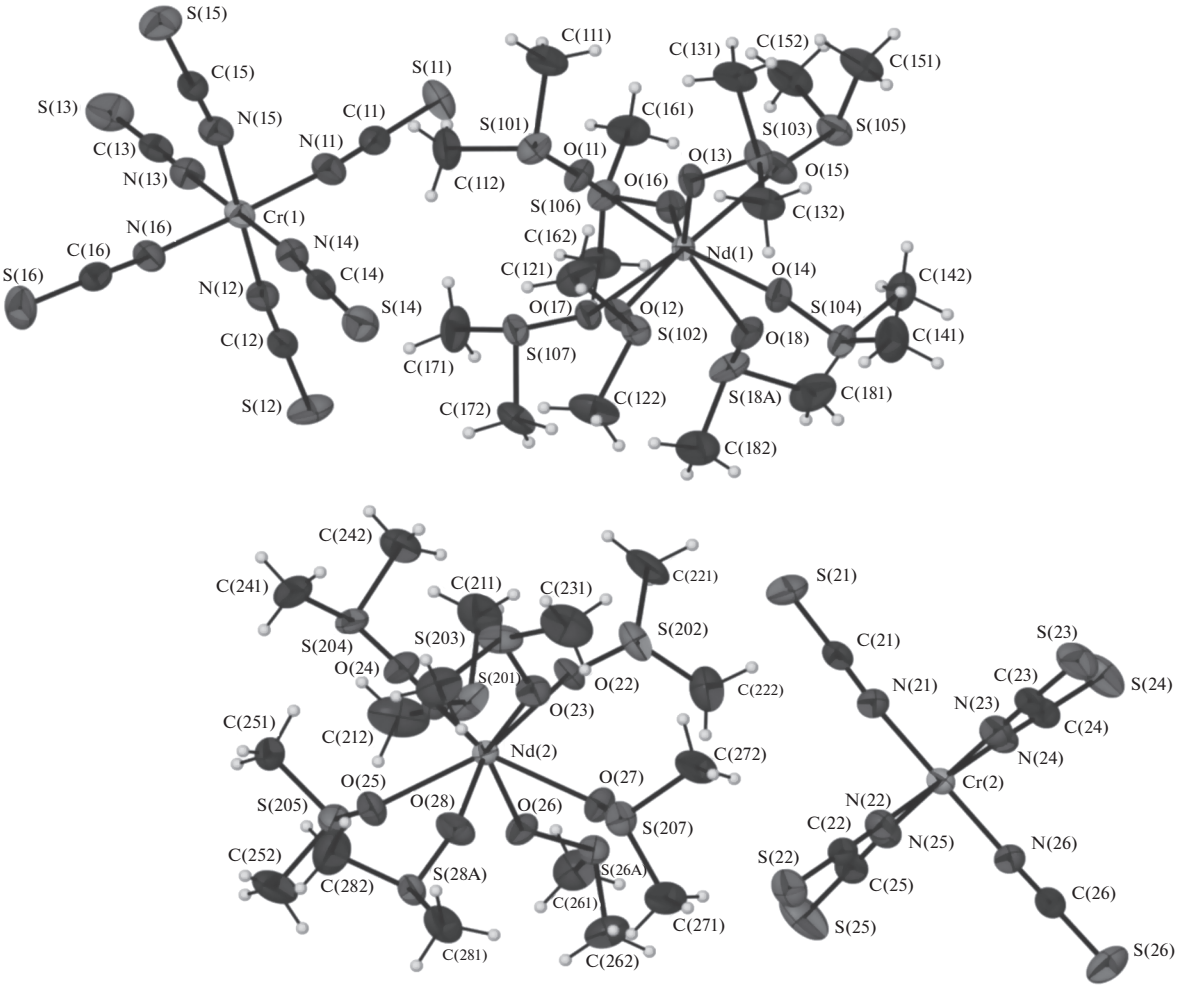


Рис. 2. Строение и нумерация атомов в комплексном соединении состава $[Nd(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$.

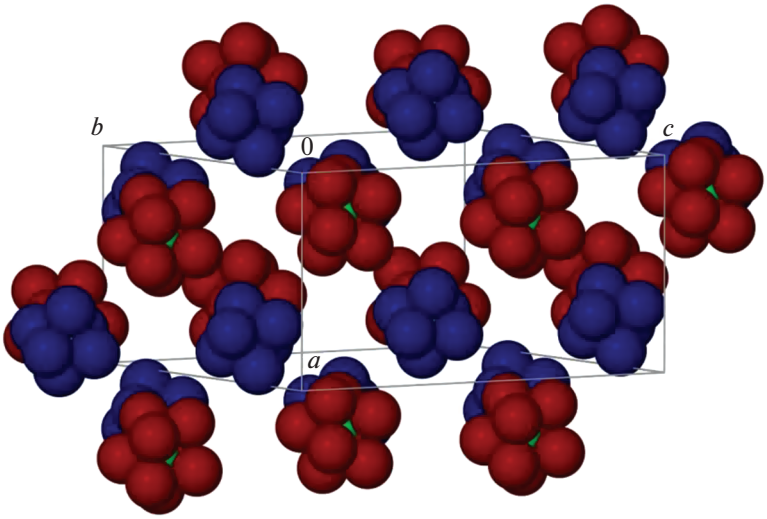


Рис. 3. Атомы металлов и первой координационной сферы вокруг них в произвольной ориентации ячейки. Видно чередование катионов и анионов по типу NaCl.

= 18.995(12), c = 23.097(14) Å, α = 110.48(1)°, β = 90.04(2)°, γ = 89.92(2)° соответственно), показывающие, что они изоструктурны с вышеописанной серией соединений. Однако недостаточно хорошее качество кристаллов не позволило получить достаточный массив экспериментальных данных для определения структуры, и, как следствие, из-за низкого качества данных и полученных моделей с $R_1 \sim 15\%$ и частично не локализованными лигандами DMSO результаты не депонировались в КБСД. Попытки заново окристаллизовать эти соединения предпринимались неоднократно, но так и не привели нас к хорошим результатам.

Проведенные исследования ДКС $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$ показали, что для них, как и для других подобных соединений с ε-капролактамом и никотиновой кислотой состава $[Ln(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ и $[Ln(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2]\ [Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, характерны ионные островные структуры, состоящие из изолированных катионов $[Ln(DMSO)_8]^{3+}$ и анионов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ [21, 22]. Образование соединений ионного типа хорошо объяснимо на основе “жестко-жесткого” взаимодействия “жестких” кислот – акцепторов электронных пар Ln^{3+} и Cr^{3+} с “жесткими” основаниями Льюиса – кислородом DMSO и азотом NCS-группы [35–37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двойные комплексные соединения $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$ исследованы методами ИК-спектроскопии и РСА. Изучение кристаллографических характеристик монокристаллов ДКС представителей лантаноидов как цериевой (Nd, Eu), так и иттриевой (Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu) группы показало, что комплексы всего ряда лантаноидов однотипны, кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$) и представляют собой комплексные соли с катионами $[Ln(DMSO)_8]^{3+}$ и анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. Полученные данные еще раз свидетельствуют в пользу концепции ЖМКО, позволяющей прогнозировать строение и, соответственно, характеристики, в частности ДКС, являющихся перспективными прекурсорами для получения различных функциональных, в том числе наноразмерных материалов. Для этого необходимо изучение основных физико-химических характеристик веществ. Ранее установлено, что ДКС состава $[Ln(DMSO)_8][Cr(NCS)_6]$ перспективны для создания возвратных, многократно используемых термохромных материалов, пригодных для визуального контроля температурных режимов в технологических процессах, поэтому исследование таких соединений представляет и практический интерес.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mishra S., Jeanneau E., Ledoux G., Daniele S.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 11. P. 3894.

2. *Verstakov E.S., Korobkova S.A., Nosaeva T.A.*// Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. № 4. P. 738. [*Верстаков Е.С., Коробкова С.А., Носаева Т.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 564.] https://doi.org/10.1134/SOO3602442004024X
3. *Abbasi A., Risberg E.D., Eriksson L. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 7731. https://doi.org/10.1021/ic7006588
4. *Pasgreta E., Puchta R., Galle M. et al.* // ChemPhysChem. 2007. V. 8. P. 1315.
5. *Galvao J., Davis B., Tilley M. et al.* // FASEB J. 2014. V. 28. № 3. P. 1. https://doi.org/10.1096/fj.13-235440
6. *Alessio E.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4203. https://doi.org/10.1021/cr0307291
7. *Verma V., Awasthi A., Kumar M. et al.* // Phys. Chem. Liq. 2020. V. 59. № 3. P. 1. https://doi.org/10.1080/00319104.2020.1731809
8. *Akhmedov M.A., Ibragimova K.O., Khidirov Sh.Sh.* // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. № 5. P. 396. [*Ахмедов М.А., Ибрагимова К.О., Хидиров Ш.Ш.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 5. С. 416.] https://doi.org/10.1134/S1023193520040023
9. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Shimkin A.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 9. P. 2212. [*Печенюк С.И., Домонов Д.П., Шимкин А.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 9. С. 2212.] https://doi.org/10.1134/S1070363217090481
10. *Tretyakov Yu.D.* // Russ. J. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 9. P. 831. [*Третьяков Ю.Д.* Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 831.] https://doi.org/10.1070/RC2004v073n09ABEH000914
11. *Velikanova L.N., Semchenko V.V., Khentov V.Ya.* // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 9. P. 1470. [*Великанова Л.Н., Семченко В.В., Хентов В.Я.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1418.] https://doi.org/10.1134/S1070427211090023
12. *Khentov V.Ya., Velikanova L.N., Semchenko V.V., Slavinskaya A.B.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 7. P. 1027. [*Великанова Л.Н., Семченко В.В., Хентов В.Я.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1057.] https://doi.org/10.1134/S1070427207070014
13. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 1. С. 140.
14. *Абрамович Б.Г.* // Химия и химики. 2008. № 5. С. 19.
15. *Кукушкин Ю.Н.* Соединения высшего порядка. Л.: Химия, 1991. 110 с.
16. *Sone K., Fukuda Y.* Inorganic Thermochromism. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 134 p.
17. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В., Корсунский И.В., Шапиро И.С.* Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
18. *Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю.* Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: РУСАЙНС, 2020. 266 с.
19. *Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Кузнецова О.А., Трясунов Б.Г.* // Пат. RU 2097714 от 27.11.1997.
20. *Черкасова Т.Г.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 8. С. 1316.
21. *Virovets A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova E.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. № 1. P. 137. [*Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 144.] https://doi.org/10.1007/s10947-009-0018-y
22. *Черкасова Т.Г., Первухина Н.В., Куратьева Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 858. [*Cherkasova T.G., Pervukhina N.V., Kuratieva N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 899.] https://doi.org/10.1134/S0036023618070045
23. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 5. 360 с.
24. *Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М.: МИСИС, 2003. 439 с.
25. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 431 с.
26. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin, 2004.
27. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3. https://doi.org/10.1039/p298700000s1
28. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Голуба А.М., Келера Х., Скопенко В.В. Киев: Вища. шк., 1981. 360 с.
29. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
30. *Gordon D.J., Smith D.F.* // Spectrochim. Acta. 1974. V. A30. № 10. P. 1953.
31. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
32. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
33. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбЛТА, 2007. 54 с.
34. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1987. V. 12. P. S1. https://doi.org/10.1039/p298700000s1
35. *Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В.* Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. 272 с.
36. *Неудачина Л.К., Лакиза Н.В.* Химия координационных соединений. М.: Юрайт, 2019. 123 с.
37. *Киселев Ю.М.* Химия координационных соединений. М.: Юрайт, 2019. Ч. 1. 439 с.

EDN: JMDRJE
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 606–619

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'289'81/23

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$

© 2022 г. Л. Ф. Машадиева[a], *, З. М. Алиева[b], Р. Дж. Мирзоева[c], Ю. А. Юсибов[b], А. В. Шевельков[d], М. Б. Бабанлы[a]

[a] *Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан*

[b] *Гянджинский государственный университет, пр-т Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан*

[c] *Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, Az-1143 Азербайджан*

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

**e-mail: leylafm76@gmail.com*

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.
После доработки 25.12.2021 г.
Принята к публикации 27.12.2021 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$. Построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 750 K фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса, определены области первичной кристаллизации и гомогенности фаз, характер и температуры нон- и моновариантных равновесий. Установлено, что в системе образуются широкие области твердых растворов на основе соединений Cu_2GeSe_3 и Cu_2SnSe_3 вдоль разреза $Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3$.

Ключевые слова: селениды меди-германия-олова, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, квазитройная система, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X22050129

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды меди и фазы на их основе являются одними из наиболее широко исследуемых полупроводниковых материалов, обладающих множеством функциональных свойств, которые можно использовать в нескольких потенциальных приложениях, таких как фотоэлектрохимические, фотокаталитические или солнечные элементы [1–5]. В последнее время эти фазы привлекают все большее внимание как перспективные термоэлектрические материалы благодаря их высокой эффективности, настраиваемым транспортным свойствам, а также низкой токсичности и широкой распространенности составляющих компонентов [6–11]. Кроме того, халькогениды меди являются смешанными электронно-ионными проводниками и за счет высокой мобильности “жидкоподобных” ионов меди демонстрируют рекордные для твердых тел значения катионной проводимости (до ~3 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$) и ионной диффузии (~10^{-5} $см^2/с$) [12–14]. Это делает их перспективными материалами для ионоселективных электродов или твердых электролитов при разработке различных типов электрических батарей, датчиков и др. [12–19].

Известно, что одной из эффективных стратегий для оптимизации функциональных свойств материалов является изменение их состава и структуры. Для поиска и дизайна новых материалов и лучшего понимания взаимосвязи между составом, структурой и свойствами особенно необходимо наличие надежных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих многокомпонентных систем [19–22].

Ранее нами в работах [23–27] были проведены подобные комплексные исследования сложных систем на основе халькогенидов меди, в которых были обнаружены новые фазы и определены их области первичной кристаллизации и гомогенности.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные по фазовым равновесиям в квазитройной системе $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$ (A). В последнее время тройные фазы (Cu_8GeSe_6, Cu_2SnSe_3, Cu_2GeSe_3), образующиеся в этой системе, интенсивно изучаются в качестве термоэлектрических материалов [11–13].

Исходные соединения (Cu_2Se, $GeSe_2$, SnSe) и граничные квазибинарные составляющие ($Cu_2Se–GeSe_2$, $GeSe_2–SnSe_2$, $Cu_2Se–SnSe_2$) исследуемой системы детально изучены.

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений системы Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$

Соединение, температурный интервал существования, K	Структура	Пр. гр.	Параметры решетки, нм	Источник
HT-Cu_2Se, 396–1403	Кубическая	$Fm3m$	a = 0.5859(1)	[28]
LT-Cu_2Se, <396	Моноклинная	$C2/c$	a = 0.71379(4); b = 1.23823(7); c = 2.73904(9); β = 94.308º	[28]
$GeSe_2$, <1015	Моноклинная	$P2_1/c$	a = 0.7016(5); b = 1.6796(8); c = 1.1831(5); β = 90.65(5)	[27, 29]
$SnSe_2$, <948	Гексагональная	$P3m1$	a = 0.3811; c = 0.6137; γ = 120°	[27, 40]
HT-Cu_2GeSe_3, 1054–893	Орторомбическая	$Imm2$	a = 1.1878(8); b = 0.3941(3); c = 0.5485(3)	[33]
LT-Cu_2GeSe_3, <893	Тетрагональная	$I42d$	a = 0.55913(4); c = 1.0977(1)	[36]
HT-Cu_8GeSe_6, 1083–333	Кубическая	$F\bar{4}3m$	a = 1.1020	[32]
LT-Cu_8GeSe_6, <333	Гексагональная	$P6_3mc$	a = 1.26601(4); c = 1.17698(3)	[30, 31]
Cu_2SnSe_3, <968	Кубическая	$F\bar{4}3m$	a = 0.56877	[41, 42]
	Моноклинная	$C2/c$	a = 0.69670(3); b = 1.20493(7); c = 0.69453(3); β = 109.19(1)°	[43]

Соединение Cu_2Se плавится конгруэнтно при 1403 K, претерпевая полиморфное превращение при 396 K [28]. Это соединение имеет область гомогенности в сторону избытка селена, максимальную при 800 K (33.3–36.6 ат. % Se).

Диселениды германия $GeSe_2$ и олова $SnSe_2$ плавятся с открытым максимумом при 1015 [28] и 948 K [29] соответственно.

Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы A приведены в табл. 1.

В **системе Cu_2Se–$GeSe_2$** образуются тройные соединения Cu_8GeSe_6 и Cu_2GeSe_3 по перитектической (1083 K) и дистектической (1054 K) реакциям соответственно [32]. Соединение Cu_8GeSe_6 имеет фазовый переход при 333 K [32] (или 328 K согласно [33]). Низкотемпературная модификация LT-Cu_8GeSe_6 кристаллизуется в гексагональной [32, 33], а высокотемпературная HT-Cu_8GeSe_6 – в кубической структуре [34] (табл. 1). Соединение Cu_2GeSe_3 имеет две полиморфные модификации с фазовым переходом при 893 K [35–38]. Высокотемпературная фаза образует орторомбическую решетку, а низкотемпературная – тетрагональную. В системе кристаллизуются две эвтектики с координатами 1033 K, 38 мол. % $GeSe_2$ и 973 K, 88 мол. % $GeSe_2$ [32].

Система Cu_2Se–$SnSe_2$ изучена в работах [39–41], результаты которых обобщены в обзорной работе [42]. В системе образуется одно конгруэнтно плавящееся при 968 K [40, 41] соединение Cu_2SnSe_3, которое образует эвтектики с исходными бинарными компонентами системы. Эвтектики имеют координаты: 84 мол. % $SnSe_2$, 853 K и 22 мол. % $SnSe_2$, 983 K [40]. Растворимость на основе исходных соединений не превышает 3 мол. % ($SnSe_2$) и 10 мол. % (Cu_2Se) [41]. По данным [43, 44], соединение Cu_2SnSe_3 кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита. Однако в ходе изучения кристаллической структуры монокристаллического образца [45] установлено, что это соединение имеет моноклинную структуру.

Граничная квазибинарная **система $GeSe_2$–$SnSe_2$** образует фазовую диаграмму эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью исходных селенидов [46]. Максимальная растворимость на основе $GeSe_2$ и $SnSe_2$ составляет ~9.6 и 6 мол. % соответственно при температуре эвтектики (823 K). Эвтектический расплав содержит 49 мол. % $SnSe_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов были синтезированы исходные бинарные Cu_2Se, $SnSe_2$, $GeSe_2$ и тройные Cu_2GeSe_3, Cu_8GeSe_6, Cu_2SnSe_3 соединения системы A.

Для экспериментов использовали простые вещества от фирмы Evochem Advanced Materials GMBH (Германия) высокой степени чистоты: медь в гранулах (Cu-00029, 99.9999%), кусочки германия (Ge-00003, 99.9999%), олово в гранулах (Sn-00005, 99.999%), селен в гранулах (Se-00002, 99.999%). Бинарные и тройные соединения синтезировали сплавлением простых веществ в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до ~10^{-2} Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах немного выше температур

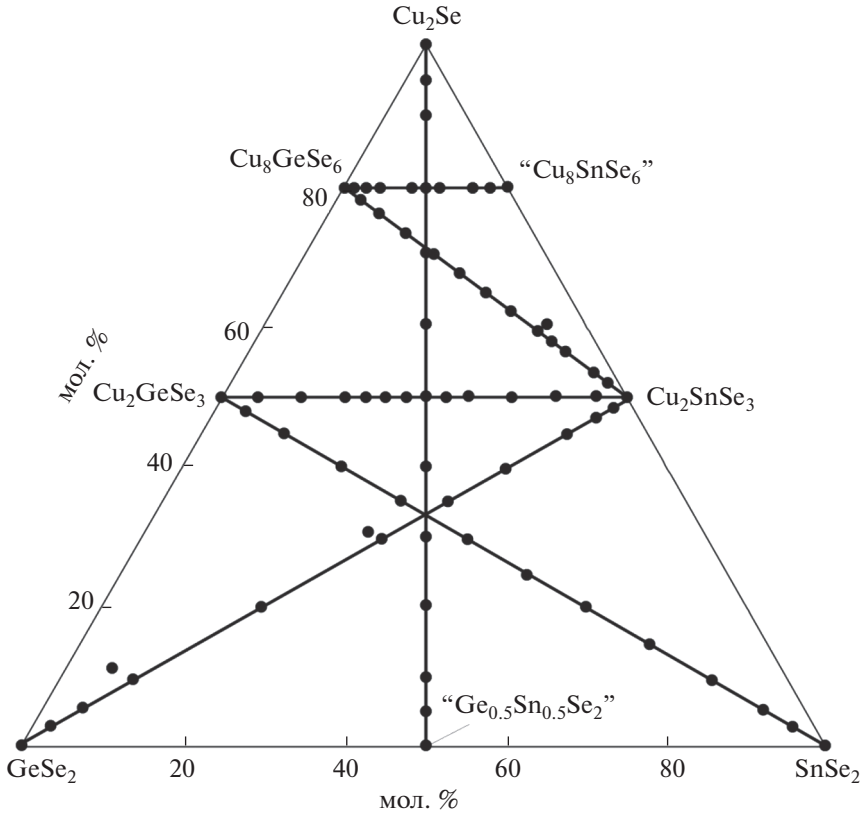


Рис. 1. Изученные политермические разрезы (линии) и сплавы (точки) системы Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$.

плавления синтезируемых соединений. Синтез соединений Cu_2Se, $GeSe_2$, Cu_2GeSe_3 и Cu_8GeSe_6, плавящихся при температуре, значительно превышающей точку кипения селена (958 K [47]), проводили в двухзонном режиме. Ампулу с реакционной смесью нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры, на ~50 K превышающей температуру плавления синтезируемого соединения ("горячая" зона). Часть ампулы (~8 см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления паров селена и предотвращения взрыва ампулы ("холодная" зона). Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы селена ампулу полностью вводили в печь и выдерживали в горячей зоне в течение 1 ч, а затем медленно охлаждали. Учитывая отклонение Cu_2Se при низких температурах [28], после синтеза была проведена его закалка от температуры 1300 K в холодную воду с целью получения однородного стехиометрического состава.

Индивидуальность всех синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Полученные значения температур плавления и параметры кристаллических решеток всех синтезированных соединений в пределах погрешности измерений (ДТА: ±3 K при высоких температурах; ±2 – при низких; РФА: ±0.0003 Å) совпадали с вышеуказанными литературными данными (табл. 1).

Для проведения экспериментов сплавлением исходных соединений в условиях вакуума было приготовлено более 60 сплавов, составы которых находятся по разрезам Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3, Cu_8GeSe_6–"Cu_8SnSe_6", $0.4Cu_8GeSe_6$–Cu_2SnSe_3, $GeSe_2$–$0.5Cu_2SnSe_3$, $0.5Cu_2GeSe_3$–$SnSe_2$ и Cu_2Se–"$Ge_{0.5}Sn_{0.5}Se_2$", а также ряд дополнительных сплавов вне этих разрезов (рис. 1). Для достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов, отжигали при 750 K в течение 500 ч.

ДТА проводили на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System фирмы Netzsch. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. В отдельных случаях для определения температуры ликвидуса были сняты кривые охлаждения. Результаты измерений ДТА обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus Software. Точность измерения температуры составляла ±2°.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8

Таблица 2. Данные ДТА и параметры кристаллической решетки системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3

Состав, мол. % Cu_2SnSe_3	Тепловой эффект, *K*	Параметры кристаллической решетки, нм
0 (Cu_2GeSe_3)	1054	Тетрагональная, a = 0.39471; c = 0.54905
10	1025–1045	
20	1005–1025	Тетрагональная, a = 0.39541; c = 0.55329
30	990–1015	Тетрагональная, a = 0.39562; c = 0.55334
35	987–1011	Тетрагональная, a = 0.39571; c = 0.55337
40	985–1010	Тетрагональная, a = 0.39578; c = 0.5540 (γ_1-фаза)
		Кубическая, a = 0.5608 (γ_2-фаза)
45	985–1004	Тетрагональная, a = 0.39578; c = 0.5540 (γ_1-фаза)
		Кубическая, a = 0.5608 (γ_2-фаза)
50	985–995	Кубическая, a = 0.56112
55	981–990	Кубическая, a = 0.56223
60	973–985	Кубическая, a = 0.56315
70	970–980	
80	968–975	Кубическая, a = 0.56584
90	967	
100	965	Кубическая, a = 0.56852

Advance фирмы Bruker с Cu$K_{\alpha 1}$-излучением. Рентгенограммы индексировали с помощью программы Topas V3.0 Software (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка совокупности полученных экспериментальных результатов с использованием литературных данных по боковым системам Cu_2Se–$GeSe_2$ [32], Cu_2Se–$SnSe_2$ [39–42] и $GeSe_2$–$SnSe_2$ [46] позволила получить взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$.

Далее в тексте, таблицах и на рисунках приняты следующие обозначения фаз:

• α и δ – твердые растворы на основе HT-Cu_2Se и HT-Cu_8GeSe_6 соответственно;

• β_1 и β_2 – твердые растворы на основе соединений $GeSe_2$ и $SnSe_2$ соответственно;

• γ_1 и γ_2 – твердые растворы на основе Cu_2GeSe_3 и Cu_2SnSe_3 соответственно.

Квазибинарный разрез Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3

Результаты ДТА и РФА системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3 приведены в табл. 2. Данная система является квазибинарным разрезом соответствующей четверной системы и образует фазовую диаграмму перитектического типа (рис. 2). Перитектическое равновесие $L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$ устанавливается при температуре 985 K. Точка перитектики соответствует составу 60 мол. % Cu_2SnSe_3.

Рентгенофазовый анализ гомогенизированных сплавов системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3 подтвердил образование в системе широких твердых растворов замещения. Как видно из рис. 3, порошковая дифрактограмма сплава состава 20 мол. % Cu_2SnSe_3 качественно идентична дифракционной картине чистого соединения Cu_2GeSe_3. Это показывает, что данный сплав является твердым раствором на основе указанного соединения (γ_1). Сплавы с 60 и 80 мол. % Cu_2SnSe_3 имеют дифракционную картину, идентичную таковой для чистого соединения Cu_2SnSe_3 с некоторым смещением углов отражения с изменением состава. Анализ дифрактограмм этих сплавов показал, что они полностью индицируются в кубической сингонии (пр. гр. $F\bar{4}3m$) с некоторым смещением углов отражения с изменением состава. Сплав с 40 мол. % Cu_2SnSe_3 является двухфазным, его дифракционная картина состоит из суммы дифракционных линий γ_1- и γ_2-фаз. Следует отметить некоторое расширение дифракционных пиков твердых растворов по сравнению с исходными соединениями. По-видимому, это связано с деформацией кристаллов вследствие неравномерности замещения Ge ↔ Sn несмотря на достаточно длительный термический отжиг образцов. В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки сплавов и исходных соединений системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3, рассчитанные с помощью компьютерной программы Topaz V3.0, а на рис. 4 – их концентрационные зависимости. Из рис. 4 видно, что параметры кристаллических ре-

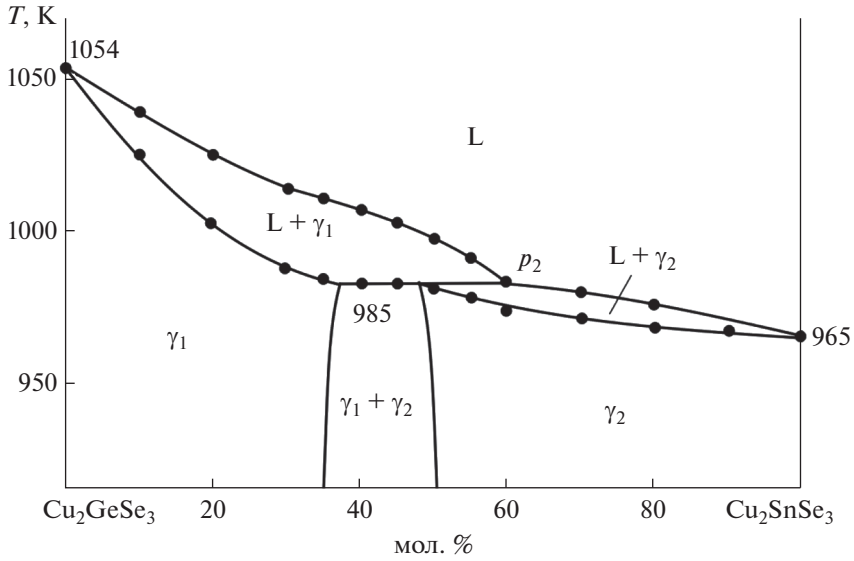


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3.

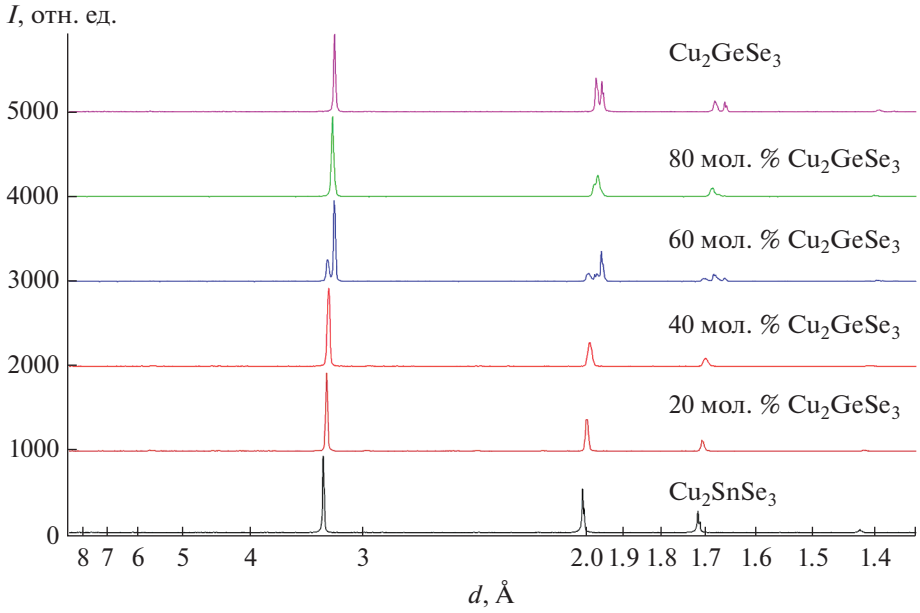


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы сплавов системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3.

шеток γ_1- и γ_2-фаз изменяются линейно в интервалах составов 0–35 и 50–100 мол. % Cu_2SnSe_3 соответственно, а в промежуточных сплавах остаются постоянными независимо от общего состава сплавов. Это показывает, что составы предельных взаимонасыщенных γ_1- и γ_2-фаз составляют 35 ± 1 и 50 ± 1 мол. % соответственно.

В результате индицирования порошковых дифрактограмм соединения Cu_2GeSe_3 и твердых растворов на его основе, а также Cu_2SnSe_3 и твердых растворов на его основе установлено, что первые полностью индицируются в тетрагональной, а вторые – в кубической системе.

Диаграмма твердофазных равновесий при 750 K

На основе данных РФА ряда равновесных сплавов внутри концентрационного треугольника Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$ и фазовых диаграмм граничных квазибинарных систем [32, 39–42, 46] построена диаграмма твердофазных равновесий при 750 K. Как видно из рис. 5, система характеризу-

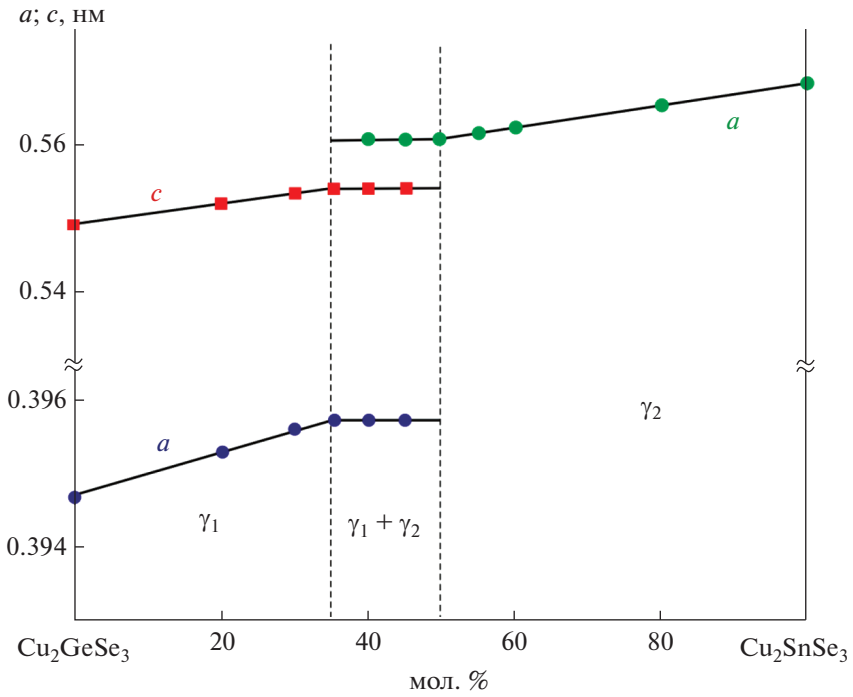


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки сплавов системы Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3.

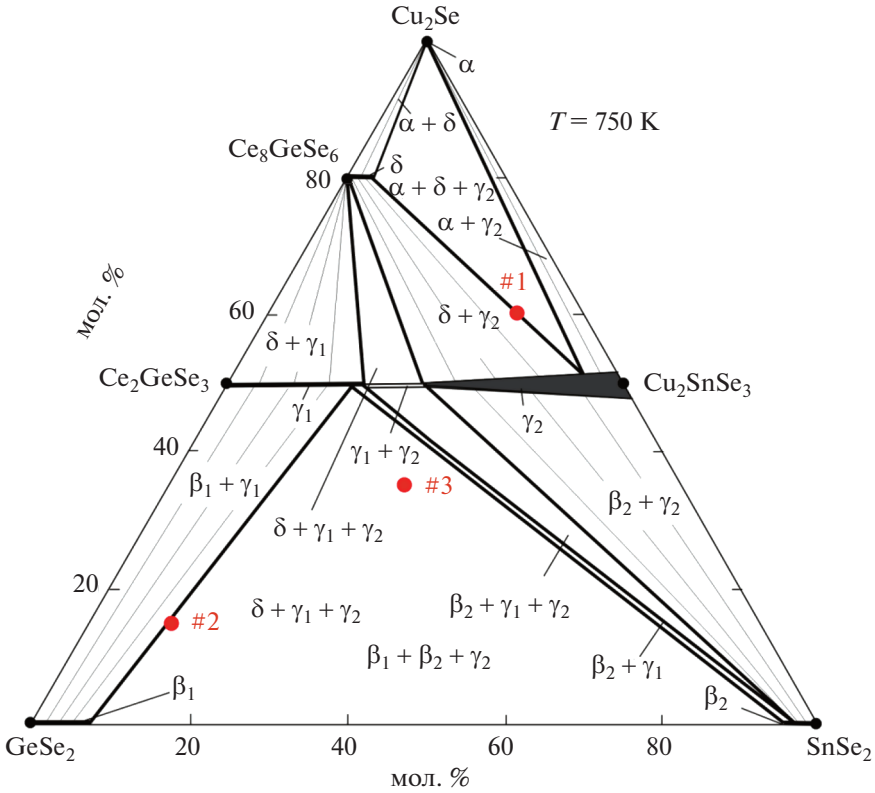


Рис. 5. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$ при 750 K.

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$

Точка на рис. 6	Равновесие	Состав, мол. %		T, K
		Cu_2Se	$SnSe_2$	
D_1	$L \leftrightarrow Cu_2GeSe_3$	50	–	1054
D_2	$L \leftrightarrow Cu_2SnSe_3$	50	50	965
p_1	$L + \alpha \leftrightarrow \delta$	75	–	1080
p_2	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$	50	30	985
e_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \beta_1$	15	–	975
e_2	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	60	–	1030
e_3	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	75	25	940
e_4	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \beta_2$	18	82	860
e_5	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	5	49	815
U_1	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_1$	12	55	845
U_2	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \delta + \gamma_2$	57	27	965
U_3	$L + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_{21}$	73	24	950
E	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1$	5	48	805

ется образованием широких областей твердых растворов вдоль квазибинарного разреза $Cu_2GeS_3–Cu_2SnSe_3$ на основе исходных тройных соединений. Области гомогенности твердых растворов имеют форму полос с шириной ~1–2 (γ_1-фаза) и ~3–5 мол. % (γ_2-фаза). Это хорошо согласуется с фазовыми диаграммами систем $Cu_2Se–GeSe_2$ и $Cu_2Se–SnSe_2$ [32, 42].

В системе при 750 K также образуются области ограниченных твердых растворов на основе соединений $GeSe_2$ (β_1), $SnSe_2$ (β_2) и HT-Cu_8GeSe_6 (δ). Фазы β_1 и β_2 образуют узкие полосы вдоль граничной квазибинарной системы $GeSe_2–SnSe_2$ с шириной ~1 мол. % и длиной 8 и 6 мол. % соответственно. Область гомогенности δ-фазы достигает состава $Cu_8Ge_{0.9}Sn_{0.1}Se_6$ вдоль разреза $Cu_8GeSe_6–Cu_8SnSe_6$. Растворимость на основе низкотемпературной модификации соединения Cu_2Se незначительна.

В результате взаимодействия сосуществующих фаз в системе образуется ряд двухфазных ($\beta_1 + \gamma_1$, $\beta_2 + \gamma_2$, $\beta_2 + \gamma_1$, $\gamma_1 + \gamma_2$, $\gamma_1 + \delta$, $\gamma_2 + \delta$, $\gamma_2 + \alpha$, $\alpha + \delta$) и трехфазных ($\beta_1 + \beta_2 + \gamma_2$, $\beta_1 + \gamma_1 + \gamma_2$, $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$, $\alpha + \gamma_2 + \delta$) областей. Фазовые составы указанных областей подтверждены методом РФА.

В качестве примера на рис. 6 представлены порошковые дифрактограммы трех выборочных сплавов из различных фазовых областей (сплавы 1, 2 и 3 на рис. 5). Анализ этих дифрактограмм показал, что они состоят из суммы дифракционных линий фаз, находящихся, согласно рис. 5, в равновесии.

Проекция поверхности ликвидуса

На рис. 7 представлена проекция поверхности ликвидуса системы $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$, которая состоит из шести полей первичной кристаллизации твердых растворов на основе бинарных (α, β_1, β_2) и тройных (γ_1, γ_2, δ) соединений системы. Эти области разграничены между собой рядом эвтектических и перитектических кривых. На кривой p_2U_1 в точке K происходит трансформация перитектического равновесия $L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$ в эвтектическое $L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$. В этих равновесиях участвуют твердые растворы. Поэтому данный переход, в принципе, должен сопровождаться образованием в соответствующей трехфазной области некой поверхности, на которой трехфазное равновесие становится двухфазным при пассивной роли третьей фазы [48, 49]. Поскольку области гомогенности γ_1- и γ_2-фаз практически не выходят за рамки квазибинарного разреза $Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3$, скорее всего, указанная поверхность вырождена в точку (K).

Типы и координаты нонвариантных равновесий, а также типы и температурные интервалы моновариантных равновесий приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Квазибинарный разрез $Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3$ делит концентрационный треугольник $Cu_2Se–GeSe_2–SnSe_2$ на две независимые подсистемы: $Cu_2Se–Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3$ и $GeSe_2–Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3$. Первая подсистема характеризуется двумя нонвариантными переходными реакциями (U_2, U_3), а вторая – одним нонвариантным пере-

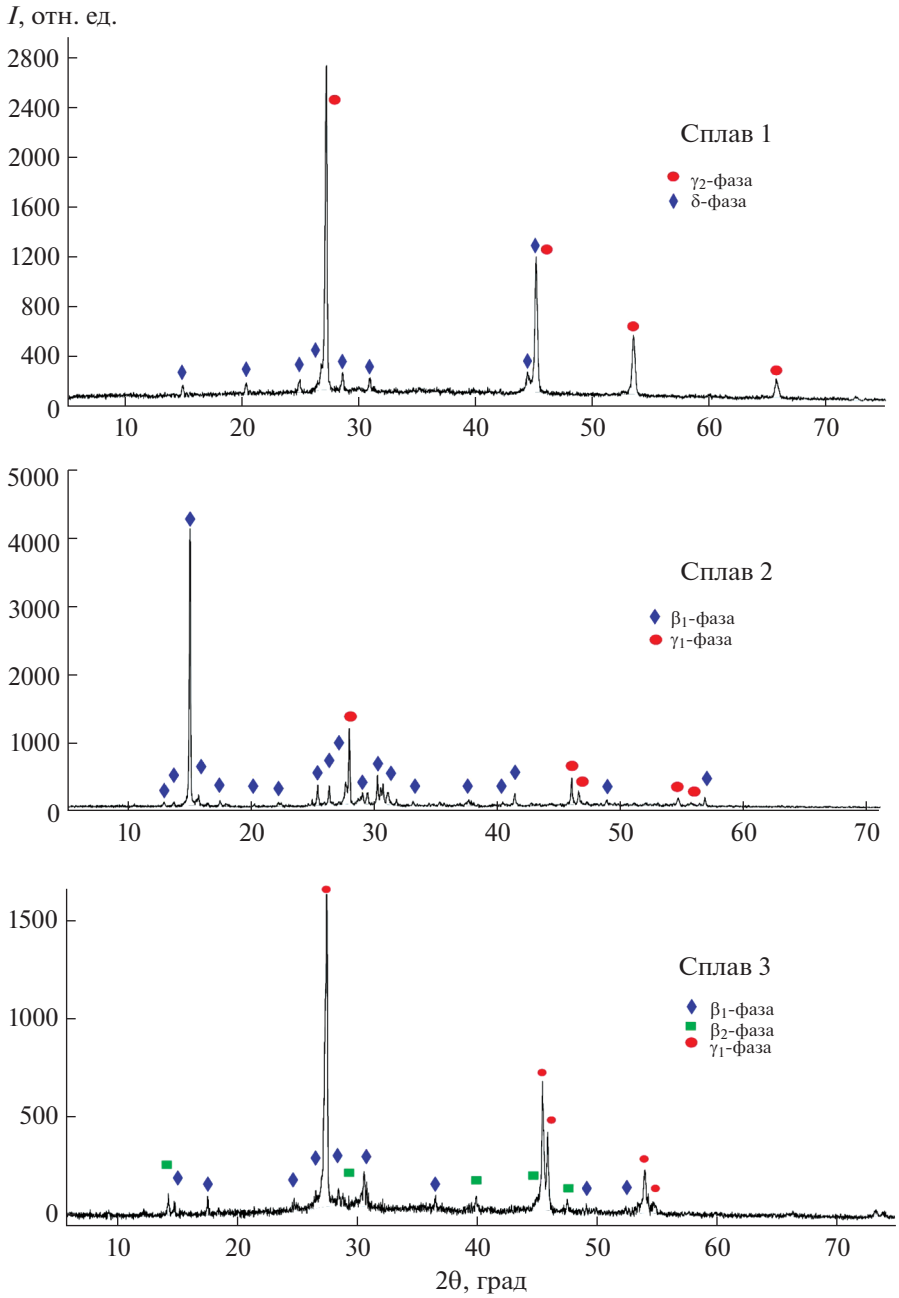


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы и фазовые составы некоторых сплавов системы Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$. Сплав 1 – 60 мол. % Cu_2Se + 9 мол. % $GeSe_2$; сплав 2 – 15 мол. % Cu_2Se + 75 мол. % $GeSe_2$; сплав 3 – 35 мол. % Cu_2Se + + 35 мол. % $GeSe_2$.

ходным (U_1) и одним эвтектическим (E) равновесиями. Отметим, что вторую подсистему можно рассматривать как взаимную систему $1.5GeSe_2$ + + $Cu_2SnSe_3 \leftrightarrow 1.5SnSe_2 + Cu_2GeSe_3$. Как видно из рис. 7, она является обратимо взаимной, т.е. не имеет квазибинарной диагонали. Это связано с тем, что решающую роль в распределении фазовых областей играют не исходные соединения, а образующиеся в системе широкие области твердых растворов на их основе.

Политермические сечения фазовой диаграммы

Ниже рассмотрен ряд политермических сечений фазовой диаграммы исследуемой системы в контексте с проекцией поверхности ликвидуса (рис. 7, табл. 3 и 4) и диаграммой твердофазных равновесий при 750 K (рис. 5).

Разрез Cu_8GeSe_6–“Cu_8SnSe_6” (рис. 8) целиком расположен в области первичной кристаллизации α-фазы. После первичной кристаллизации

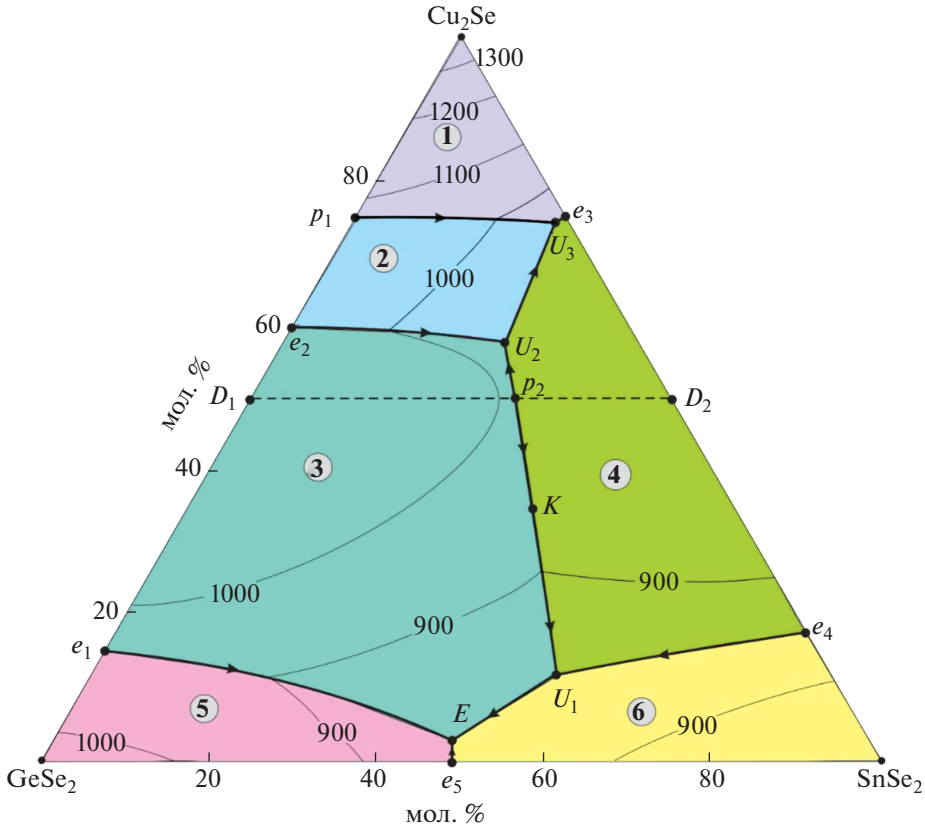


Рис. 7. Проекция поверхности ликвидуса системы Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α (Cu_2Se); 2 – δ (Cu_8GeSe_6); 3 – γ_1 (Cu_2GeSe_3); 4 – γ_2 (Cu_2SnSe_3); 5 – β_1 ($GeSe_2$); 6 – β_2 ($SnSe_2$).

α-фазы в системе по перитектической реакции L + α ↔ δ кристаллизуется δ-фаза на основе соединения HT-Cu_8GeSe_6, а по эвтектической реакции L ↔ α + γ_2 – двухфазная смесь α + γ_2 (табл. 4, рис. 7, кривые p_1U_3 и U_3e_3).

Таблица 4. Моновариантные равновесия в системе Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$

Кривая на рис. 6	Равновесие	Температурный интервал, K
e_1E	L ↔ β_1 + γ_1	975–805
e_5E	L ↔ β_1 + β_2	815–805
e_4U_1	L ↔ β_2 + γ_2	860–845
U_1E	L ↔ β_2 + γ_1	845–805
e_2U_2	L ↔ γ_1 + δ	1030–965
p_2K	L + γ_1 ↔ γ_2	985–925
KU_1	L ↔ γ_1 + γ_2	925–845
p_2U_2	L + γ_1 ↔ γ_2	985–965
U_2U_3	L + δ ↔ γ_2	965–950
p_1U_3	L + α ↔ δ	1080–950
U_3e_3	L ↔ α + γ_2	950–940

Особенность данного разреза заключается в том, что область гомогенности δ-фазы находится на его плоскости, вследствие этого в перитектической реакции L + α ↔ δ одновременно полностью расходуются обе исходные фазы. Поэтому в области составов, богатых Cu_8GeSe_6, указанная перитектическая реакция завершается образованием δ-твердых растворов, которые непосредственно граничат с трехфазной областью L + α + δ (рис. 8). В области составов 15–85 мол. % кристаллизация завершается нонвариантной переходной реакцией L + δ ↔ α + γ_2 (U_3), в результате в субсолидусе образуется трехфазная область α + + δ + γ_2.

Разрез 0.4Cu_8GeSe_6–Cu_2SnSe_3 (рис. 9) проходит через области первичной кристаллизации фаз α (0–15 мол. % Cu_2SnSe_3), δ (15–50 мол. % Cu_2SnSe_3) и γ_2 (50–100 мол. % Cu_2SnSe_3). После первичной кристаллизации α-фазы протекает моновариантная перитектическая реакция L + α ↔ δ, в результате которой образуется трехфазная область L + α + δ. Эта реакция завершается при ~1040 K избытком жидкой фазы и образованием двухфаз-

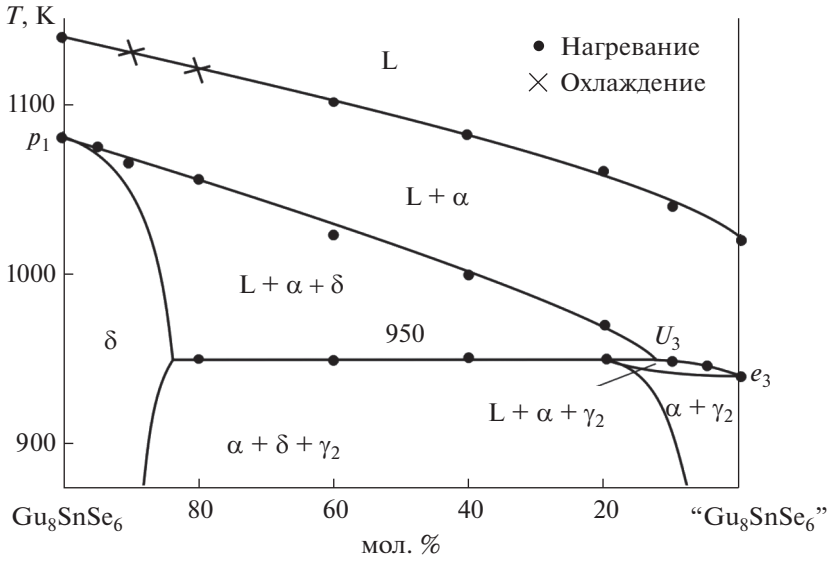


Рис. 8. Политермическое сечение Cu_8GeSe_6–"Cu_8SnSe_6".

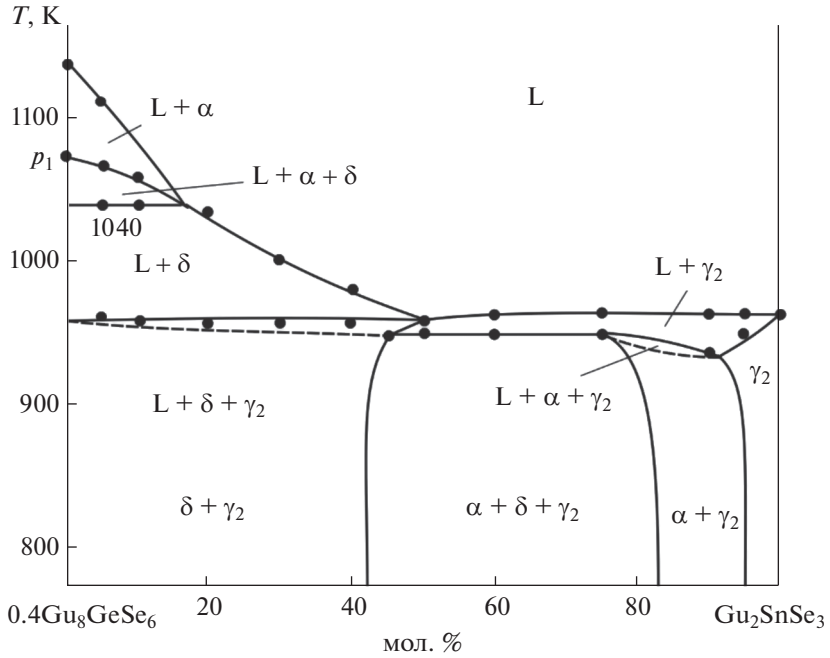


Рис. 9. Политермическое сечение $0.4Cu_8GeSe_6$–Cu_2SnSe_3.

ной области L + δ. В этой области кристаллизация завершается реакцией L + δ ↔ γ_2 (табл. 4, U_2U_3), и в субсолидусе формируется двухфазная область δ + γ_2.

В области составов 45–80 мол. % Cu_2SnSe_3 переходная реакция L + δ ↔ α + γ_2 (табл. 3, U_3) завершается избытком δ-фазы и образуется трехфазная область α + δ + γ_2. В областях, богатых Cu_2SnSe_3, кристаллизация завершается равновесными процессами L ↔ γ_2 и L ↔ α + γ_2 (табл. 4, U_3e_3).

Разрез $GeSe_2$–$0.5Cu_2SnSe_3$ (рис. 10). Ликвидус этой системы состоит из трех ветвей, отвечающих первичной кристаллизации β_1-, γ_1- и γ_2 -фаз. Точки их пересечения отвечают началу моновариантных перитектической (p_2K) и эвтектической (e_1E) реакций. В результате этих реакций формируются трехфазные области L + β_1 + γ_1 и L + γ_1 + γ_2. В области составов 80–95 мол. % $GeSe_2$ кристаллизация завершается перитектической реакцией p_2K и образуется двухфазная область β_1 + γ_1.

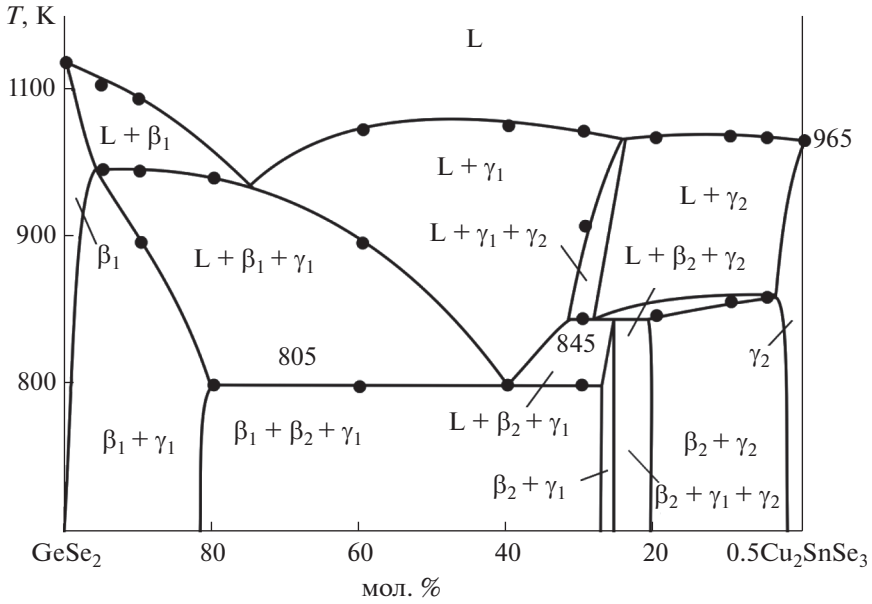


Рис. 10. Политермическое сечение $GeSe_2$–$0.5Cu_2SnSe_3$.

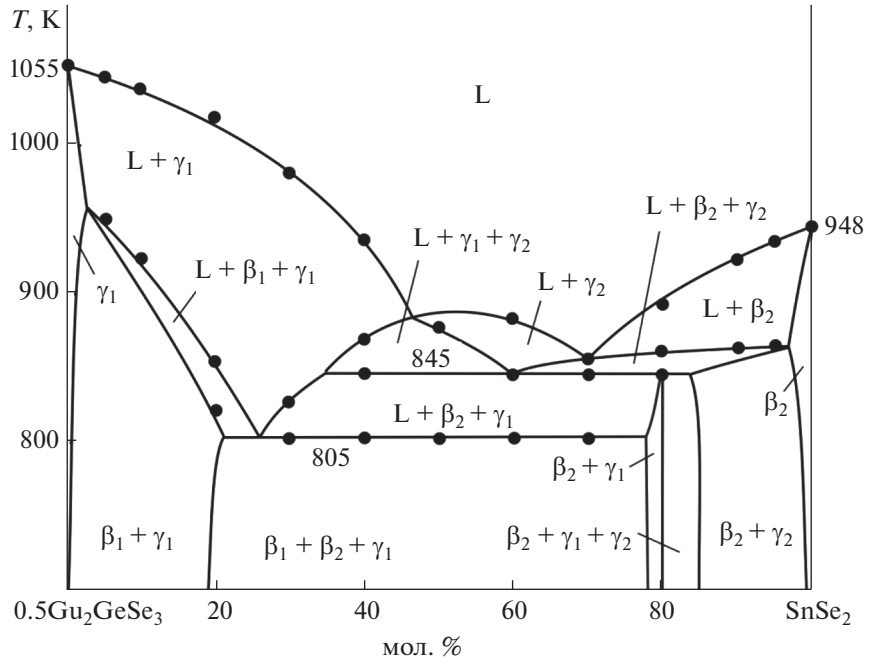


Рис. 11. Политермическое сечение $0.5Cu_2SnSe_3$–$SnSe_2$.

После первичной кристаллизации γ_2-фазы процесс продолжается по моновариантной эвтектической схеме $L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$ (e_4U_1) и в области составов 5–20 мол. % $GeSe_2$ завершается образованием двухфазной области $\beta_2 + \gamma_2$. В узком интервале составов (20–25 мол. % $GeSe_2$) кристаллизация завершается переходной реакцией U_1 (845 K) и образуется трехфазная область $\beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2$.

Горизонталь при 805 K (E) отвечает нонвариантной кристаллизации тройной эвтектики $\beta_1 + \beta_2 + \gamma_1$.

Разрез $0.5Cu_2GeSe_3$–$SnSe_2$ (рис. 11) пересекает поля первичной кристаллизации γ_1-, γ_2- и β_2-фаз.

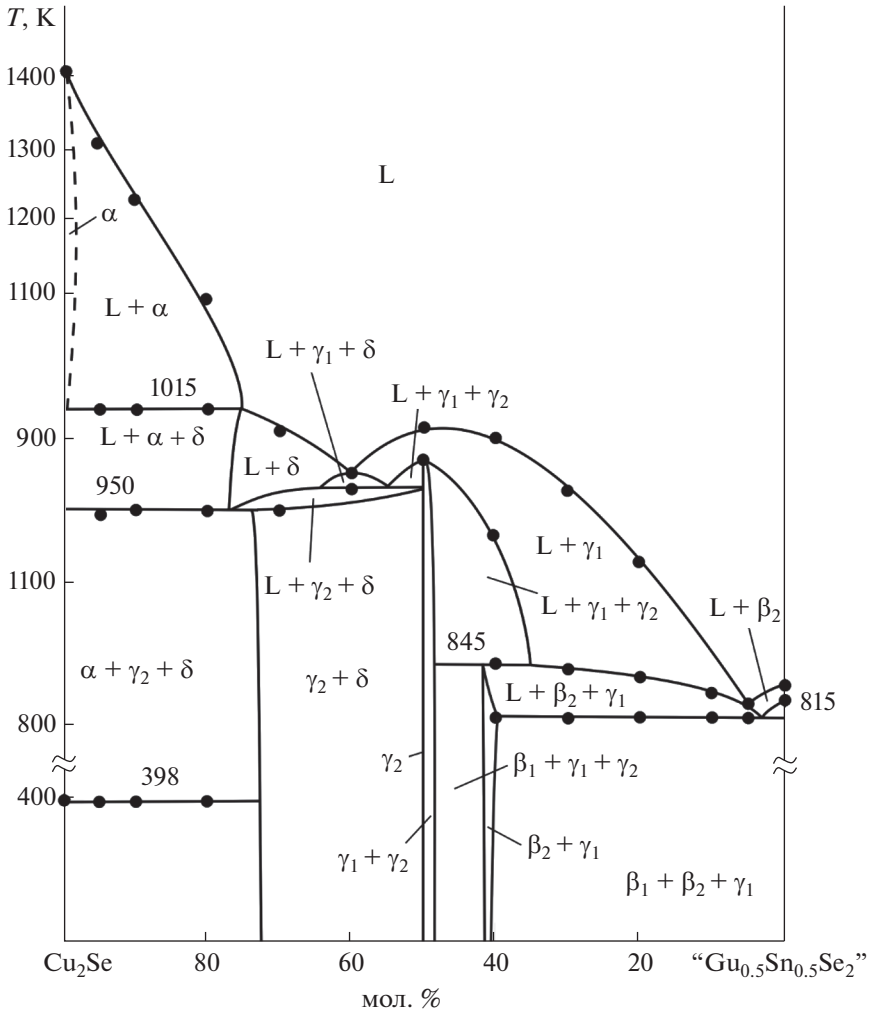


Рис. 12. Политермическое сечение Cu_2Se–$Ge_{0.5}Sn_{0.5}Se_2$.

Ниже ликвидуса наблюдаются моновариантные (e_1E, U_1E, KU_1 и e_4U_1) и нонвариантные (U_1, E) равновесия. При завершении кристаллизации по указанным реакциям образуется ряд двух- и трехфазных смесей.

Разрез Cu_2Se–$Ge_{0.5}Sn_{0.5}Se_2$ (рис. 12) проходит через поля первичной кристаллизации α-, δ-, γ_1- и γ_2-фаз, а в субсолидусе пересекает четыре трехфазные области. Фазовые равновесия по этому разрезу нетрудно установить путем сопоставления рис. 11 с рис. 4 и 6. *T*–*x*-диаграмма этого разреза четко отражает нонвариантные переходные равновесия U_1, U_2, U_3 и E (горизонтали при 845, 965, 950 и 805 K соответственно). Горизонталь при 398 K соответствует полиморфному переходу $\alpha \leftrightarrow$ LT-Cu_2Se.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена полная картина фазовых равновесий в квазитройной системе Cu_2Se–$GeSe_2$–$SnSe_2$, включающая диаграмму твердофазных равновесий при 750 K, проекцию поверхности ликвидуса и ряд политермических сечений фазовой диаграммы. В системе выявлены широкие области твердых растворов по квазибинарному разрезу Cu_2GeSe_3–Cu_2SnSe_3. Определены области первичной кристаллизации и гомогенности фаз, а также характер и температуры нон- и моновариантных равновесий в исследуемой системе. Полученные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные экологически безопасные термоэлектрические материалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики, грант EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanghoon X.L., Tengfei L.J., Zhang L.Y-H.* Chalcogenide: From 3D to 2D and Beyond. Elsevier, 2019. 398 p. https://doi.org/10.1016/C2017-0-03585-1
2. *Chen X., Yang J., Wu T. et al.* // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 15130. https://doi.org/10.1039/C8NR05558K
3. *Peccerillo E., Durose K.* // MRS Energy Sustainability. 2018. V. 5. P. 1. https://doi.org/10.1557/mre.2018.10
4. *Yun B., Zhu H., Yuan J. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. P. 4778. https://doi.org/10.1039/D0TB00182A
5. *Xia Z., Fang H., Zhang X. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 3. P. 1121. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05104
6. *Wei T.R., Qin Y., Deng T. et al.* // Sci. China Mater. 2019. V. 62. P. 8. https://doi.org/10.1007/s40843-018-9314-5
7. *Mikuła A., Mars K., Nieroda P., Rutkowski P.* // Materials. 2021. V. 14. P. 2635. https://doi.org/10.3390/ma14102635
8. *Deng T., Qiu P., Xing T.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 7946. https://doi.org/10.1039/D0TA12042A
9. *Jiang B., Qiu P., Eikeland E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 4. P. 943. https://doi.org/10.1039/c6tc05068a
10. *Siyar M., Cho J.-Y., Youn Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 7. P. 1780. https://doi.org/10.1039/C7TC05180H
11. *Chetty R., Prem-Kumar D.S., Falmbigl M. et al.* // Intermetallics. 2014. V. 54. P.1. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.006
12. *Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
13. *Березин В.М., Вяткин Г.П.* Суперионные полупроводниковые халькогениды. Челябинск, 2001. 135 с.
14. *Liu H., Shi X., Xu F. et al.* // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 422. https://doi.org/10.1038/nmat3273
15. *Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку, 1993. 342 с.
16. *Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B.* // Intechweb. Org. / Ed. Kara S. 2011. P. 57. https://doi.org/10.5772/28934
17. *Liang X.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 133902. https://doi.org/10.1063/1.4997501
18. *Qiu P., Agne M. T., Liu Y. et al.* // Nature Commun. 2018. V. 9. № 2910. https://doi.org/10.1038/s41467-018-05248-8
19. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035
20. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023617130034
21. *Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrazhnov A.Yu.* // Materials Sci.—Adv. Topics. 2013. P. 103. https://doi.org/10.5772/56700
22. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023618130041
23. *Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 255. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251
24. *Mashadiyeva L.F., Gasanova Z.T., Yusibov Yu.A., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 598. [*Машадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 599.] https://doi.org/10.1134/S0036023617050151
25. *Gasanova Z.T., Mashadiyeva L.F., Yusibov Yu.A., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 591. [*Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 592.] https://doi.org/10.1134/S0036023617050126
26. *Mashadieva L.F., Gasanova Z.T., Yusibov Yu.A., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 1. P. 8. [*Машадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 11.] https://doi.org/10.1134/S0020168518010090
27. *Ismailova E.N., Mashadieva L.F., Bakhtiyarly I.B., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 801. [*Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б., Бабанлы М.Б.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 646.] https://doi.org/10.1134/S0036023619060093
28. Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International / Ed. Massalski T.B. Ohio: Materials Park, 1990. P. 3589. https://doi.org/10.1002/adma.19910031215
29. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., 1967. 252 с. [*Abrikosov N.Kh.*. Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. Monographs in Semiconductor Physics. Springer, 2013. 252 p.]. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6373-4
30. *Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A.* // Chem. Met. Alloys. 2011. V. 4. P. 200. https://doi.org/10.30970/cma4.0184
31. *Dittmar G., Schafer H.* // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 2726. https://doi.org/10.1107/s0567740876008704
32. *Tomashik V.* Copper-germanium-selenium // Ternary Alloys. V. 2. 2005. P. 288.
33. *Onoda M., Ishii M., Pattison P. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 355. https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8362
34. *Мороз В.Н.* // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. С. 1830.

35. *Marcano G., Ieves L.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 3. P. 1284. https://doi.org/10.1063/1.372010
36. *Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Ya.E., Piskach L.V.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 329. P. 202. https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01606-1
37. *Lychmanyuk O.S., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. et al.* // Pol. J. Chem. 2007. V. 81. № 3. P. 353.
38. *Sharma B.B.* // Phys. Status Solidi. A. 1970. V. 2. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1002/pssa.19700020125
39. *Rivet J., Laruelle P., Flahaut J.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. V. 5. P. 1667.
40. *Berger L.I., Kotina E.K.* // Inorg. Mater. (Engl. Trans.). 1973. V. 9. № 3. P. 330.
41. *Зотова Т.В., Карагодин Ю.А.* // Сб. научн. трудов по пробл. микроэл. (хим.-технол. серия). 1975. Т. 21. С. 57.
42. *Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Piskach L.V. et al.* Quasi-Ternary Systems of Chalcogenides. Lutsk: Vega Publish, 1999. V. 1. P. 168.
43. *Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Белова Е.К., Атрошченко Л.В.* // Кристаллография. 1961. Т. 6. № 6. С. 960.
44. *Sharma B.B., Ayyar R., Singh H.* // Phys. Status Solidi A. 1977. V. 40. № 2. P. 691. https://doi.org/10.1002/pssa.2210400237
45. *Marcano G., de Chalbaud L.M., Rincon C., Sanchez-Perez G.* // Mater. Lett. 2002. V. 53. P. 151. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00466-9
46. *Караханова М.И., Соколова Л.П., Новоселова А.В.* // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. С. 1221.
47. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. С. 256.
48. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya.* // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 13. P. 2331. https://doi.org/10.1134/S0036024415130245
49. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 13. P. 2593. https://doi.org/10.1134/S0036024417130131

EDN: LPCSFK
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 620–628

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.81'86'24

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДОВ ОЛОВА–СУРЬМЫ[1]

© 2022 г. А. Э. Сеидзаде[a], Э. Н. Оруджлу[a], Д. М. Бабанлы[b], С. З. Имамалиева[a], М. Б. Бабанлы[a, *]

[a] *Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, Az-1143 Азербайджан*

[b] *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджано-французский университет, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, Az-1010 Азербайджан*

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

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.
После доработки 08.10.2021 г.
Принята к публикации 17.10.2021 г.

Методом РФА и измерением ЭДС обратимых концентрационных цепей типа (–) SnTe(тв)|жидкий электролит, Sn^{2+}|(Sn–Sb–Te) (тв) (+) в интервале температур 300–400 K исследована система $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. Построена диаграмма твердофазных равновесий. Установлено, что в системе все теллуридные фазы – тройные соединения $SnSb_2Te_4$ и $SnSb_4Te_7$, а также твердые растворы на основе SnTe (α) и Sb_2Te_3 (β) – образуют конноды с элементарным теллуром. Из данных измерений ЭДС получены уравнения температурных зависимостей ЭДС в гетерогенных фазовых областях β + Te, β + + $SnSb_4Te_7$ + Te, $SnSb_4Te_7$ + $SnSb_2Te_4$ + Te, α + $SnSb_2Te_4$ + Te и α + Te, из которых вычислены парциальные термодинамические функции SnTe в сплавах. Комбинированием полученных данных с термодинамическими функциями SnTe вычислены парциальные молярные функции олова в сплавах. На основании этих данных и диаграммы твердофазных равновесий системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ с использованием соответствующих термодинамических функций Sb_2Te_3 рассчитаны стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартная энтропия соединений $SnSb_2Te_4$, $SnSb_4Te_7$ и твердых растворов на основе Sb_2Te_3 и SnTe.

Ключевые слова: система Sn–Sb–Te, фазовая диаграмма, $SnSb_2Te_4$, $SnSb_4Te_7$, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22050142

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения систем $A^{IV}Te–B^{V}_2Te_3$ (A^{IV} = Ge, Sn, Pb; B^{V} = Sb, Bi), кристаллизующиеся в тетрадимитоподобной слоистой структуре, уже многие годы интенсивно изучаются как перспективные термоэлектрики с низкой теплопроводностью [1–7] и материалы с фазовым переходом [8–10]. Благодаря сложным многослойным структурам они имеют более низкие значения решеточной составляющей теплопроводности по сравнению с исходными бинарными соединениями [1, 2]. Согласно недавним исследованиям, указанные соединения также обладают свойствами трехмерного топологического изолятора и весьма перспективны для использования в разнообразных областях высоких технологий, начиная со спинтроники и квантовых вычислений и заканчивая медициной и системами безопасности [11–19].

Разработка и дизайн новых многокомпонентных материалов базируются на комплексах взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим функциям соответствующих систем [20, 21]. Один из эффективных путей получения подобных комплексов данных заключается в использовании в исследованиях метода электродвижущих сил (**ЭДС**). Различные модификации метода ЭДС с жидкими [22–29] и твердыми [22, 23, 30–32] электролитами успешно применяются при подобных комплексных исследованиях халькогенидных систем.

Фазовые равновесия в системе Sn–Sb–Te изучены в работах [33–36]. Показано, что квазибинарный разрез $SnTe–Sb_2Te_3$ этой системы характеризуется образованием одного промежуточного соединения состава $SnSb_2Te_4$. По данным [34],

[1] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X22050142 для авторизованных пользователей.

оно плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при 879 K (по данным [36] – при 876 K). В работе [37] были определены термодинамические функции этого соединения методом ЭДС.

В работе [38] нами представлена новая уточненная фазовая диаграмма системы $SnTe–Sb_2Te_3$, согласно которой в ней, кроме $SnSb_2Te_4$, существует также соединение состава $SnSb_4Te_7$. Оба соединения плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям при 868 и 866 K соответственно. Индицированием порошковых дифрактограмм установлено, что $SnSb_2Te_4$ и $SnSb_4Te_7$ имеют тетрадимитоподобную слоистую решетку. В системе также выявлены широкие области твердых растворов на основе исходных соединений SnTe (10 мол. %) и Sb_2Te_3 (20 мол. %).

Авторы [20] на основании анализа литературных данных [39–41] по фазовым равновесиям в бинарных и тройных системах, образующих тетрадимитоподобные слоистые фазы, отметили сложность получения равновесных образцов традиционным методом сплавления даже после термического отжига в течение нескольких месяцев. Для получения равновесных сплавов подобных систем в работах [26, 42, 43] был применен новый подход, сущность которого заключается в термическом отжиге образцов, полученных путем закалки от жидкого состояния. Это позволило уточнить фазовые диаграммы некоторых бинарных [26, 42] и тройных [38, 43] систем и выявить новые промежуточные соединения, ранее не нашедшие отражение на фазовых диаграммах.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ с использованием вышеуказанного способа приготовления сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При планировании и проведении экспериментов особое внимание было уделено получению равновесных образцов $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ с учетом новых данных [38] по фазовым равновесиям в квазибинарной системе $SnTe–Sb_2Te_3$. Сплавы были получены совместным сплавлением элементарных олова (CAS № 7440-31-5), сурьмы (CAS № 7647-18-9) и теллура (CAS № 13494-80-9) высокой степени чистоты фирмы Alfa Aesar в вакуумированных кварцевых ампулах. После сплавления расплавы закаляли от 1000 K вбрасыванием ампул в ледяную воду, а затем подвергали ступенчатому отжигу при 650 (1000 ч) и 400 K (100 ч).

По указанной методике были приготовлены сплавы различного состава по разрезу $SnTe–Sb_2Te_3$ с добавлением 5 или 10 ат. % избытка теллура, которые были исследованы методом РФА (дифрактометр Bruker D8, CuK_α-излучение) и измерением ЭДС концентрационных цепей типа

$$(-)SnTe\ (тв)|жидкий\ электролит, Sn^{2+}|(SnTe–Sb_2Te_3–Te)\ (+). \quad (1)$$

Концентрационные цепи относительно оловянного электрода оказались, как и в других подобных системах [23], необратимыми.

Для приготовления электродов цепей типа (1) отожженные сплавы системы по разрезу $SnTe–Sb_2Te_3$ с 5%-ным избытком теллура (правые электроды) и SnTe (электрод сравнения) стирали в порошок и запрессовывали на молибденовые токоотводы в виде таблеток диаметром ~6 мм и толщиной 2–3 мм.

В качестве электролита использовали глицериновый раствор KCl (CAS № 7447-40-7) и $SnCl_2$ (CAS № 7646-78-8). Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите, глицерин (CAS № 56-81-5) тщательно обезвоживали и дегазировали откачкой при температуре ~400 K, использовали безводные KCl и $SnCl_2$.

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС были аналогичны описанным в [22, 23, 27]. Измерения ЭДС проводили в электрохимической ячейке, заполненной азотом, с помощью цифрового мультиметра Keithley 2100 6 1/2 digital в интервале температур 300–400 K.

Первые равновесные значения ЭДС цепей были получены после выдерживания ячейки при ~400 K в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более чем на 0.2 мВ независимо от направления изменения температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА отожженных сплавов построена диаграмма твердофазных равновесий системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ (рис. 1) при 400 K, отражающая характер фазовых равновесий в температурном интервале измерений ЭДС цепей типа (1). Нами установлено, что в данной системе все теллуридные фазы – тройные соединения $SnSb_2Te_4$ и $SnSb_4Te_7$, а также твердые растворы на основе SnTe (α) и Sb_2Te_3 (β) – образуют конноды с элементарным теллуром. Это приводит к формированию на фазовой диаграмме следующих двух- и

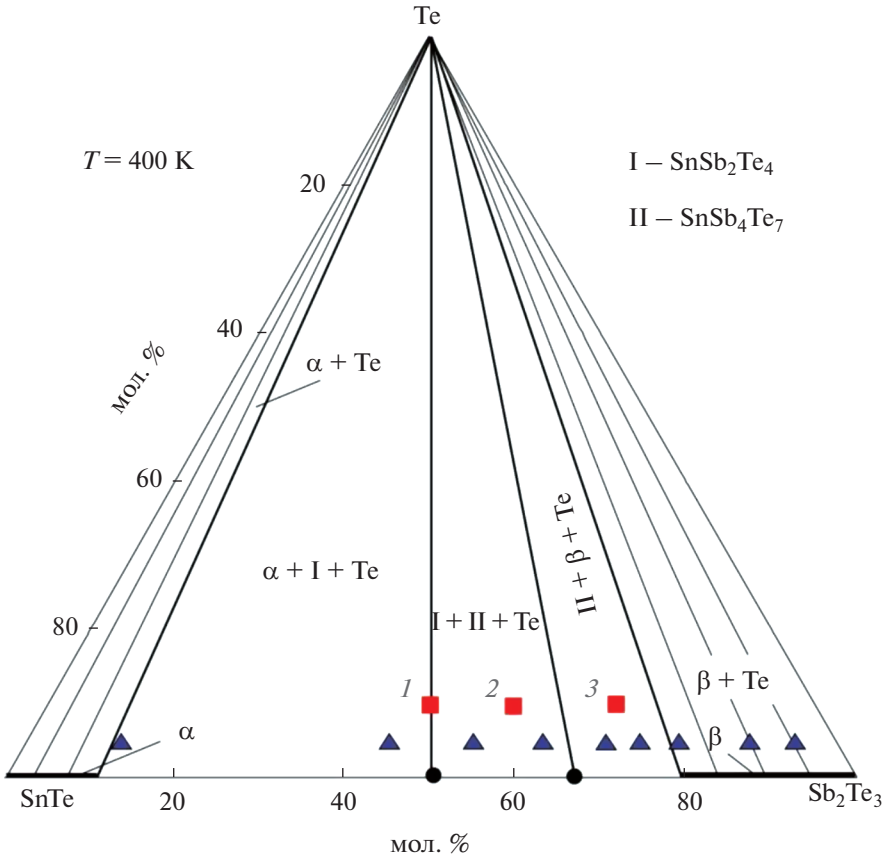


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. Треугольники – сплавы – правые электроды цепей типа (1), квадраты – образцы, порошковые дифрактограммы которых приведены на рис. 2.

трехфазных областей: β + Te, β + $SnSb_4Te_7$ + Te, $SnSb_4Te_7$ + $SnSb_2Te_4$ + Te, α + $SnSb_2Te_4$ + Te и α + + Te. В качестве примера на рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы некоторых выборочных сплавов системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. Видно, что их фазовые составы находятся в полном соответствии с рис. 1.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) хорошо воспроизводятся и находятся в соответствии с фазовой диаграммой системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. На рис. 3 представлен график зависимости ЭДС от состава при 400 K по разрезу $SnTe–Sb_2Te_3$. Из рисунка видно, что изотерма ЭДС состоит из трех горизонталей со значениями 15.4, 140.2 и 155.6 мВ, которые скачкообразно переходят друг в друга при стехиометрических составах соединений $SnSb_2Te_4$ и $SnSb_4Te_7$. В области составов >80 мол. % Sb_2Te_3 ЭДС является непрерывной функцией состава, что подтверждает данные [38] об образовании ~20 мол. % твердых растворов на основе Sb_2Te_3. Кроме того, отличные от нуля значения ЭДС для сплавов состава 12 и 45 мол. % SnTe подтверждают образование ограниченных (~10 мол. %) твердых растворов на основе SnTe.

На рис. 4 представлены температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов из различных фазовых областей системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. Учитывая линейность этих зависимостей, они были обработаны с помощью компьютерной программы Excel методом наименьших квадратов и представлены, согласно рекомендации [22, 23], в виде

$$E = a + bT \pm t\left[\left(S_E^2/n\right) + S_b^2(T - \bar{T})^2\right]^{1/2}. \qquad (2)$$

В уравнении (2) n – число пар значений E (мВ) и T (K); S_E и S_b – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b соответственно; $\bar{T}$ – средняя температура; t – критерий Стьюдента, который при $n \geq 20$ и доверительном уровне 95% имеет значения ≤ 2.

В табл. S1 приведен ход обработки экспериментальных данных пар T и E для сплавов из области $SnSb_4Te_7$ + $SnSb_2Te_4$ + Te, а в табл. 1 – полученные уравнения типа (2).

Из данных табл. 2 по термодинамическим соотношениям

$$\Delta\overline{G}_i = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta\overline{S}_i = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = zFb, \quad (4)$$

$$\Delta\overline{H}_i = -zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\right] = -zFa \quad (5)$$

были рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции SnTe в сплавах при 298 K (табл. 1).

Эти величины являются разностью парциальных молярных величин олова в SnTe ($\overline{\Delta Z}'_{Sn}$) и сплавах системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ ($\overline{\Delta Z}'_{Sn}$):

$$\overline{\Delta Z}_{SnTe} = \overline{\Delta Z}_{Sn} - \overline{\Delta Z}'_{Sn}. \quad (6)$$

Учитывая, что SnTe является единственным соединением в системе Sn–Te [44], для этого соединения справедливо равенство [22]:

$$\overline{\Delta Z}'_{Sn} = \Delta_f Z^0(SnTe). \quad (7)$$

Учитывая выражение (7) в (6), получим

$$\overline{\Delta Z}_{Sn} = \overline{\Delta Z}_{SnTe} + \Delta_f Z^0(SnTe). \quad (8)$$

В табл. 3 представлены значения парциальных молярных функций олова в сплавах, рассчитанные по уравнению (8).

Расчет стандартных термодинамических функций образования β-твердых растворов проводили графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема:

$$\Delta_f Z^0(\beta\text{-фаза}) = (1-x)\int_0^x \frac{\overline{\Delta Z_{SnTe}}}{(1-x)^2}dx + (1-x)\Delta_f Z^0(Sb_2Te_3) + x\Delta_f Z^0(SnTe) \quad (9)$$

по разрезу $SnTe–Sb_2Te_3$ по известной методике [22, 23]. В уравнении (9) x – мольные доли SnTe, $\Delta_f Z^0(Sb_2Te_3)$ и $\Delta_f Z^0(SnTe)$ – стандартные термодинамические функции образования Sb_2Te_3 и SnTe.

Учитывая постоянство составов сосуществующих фаз в трехфазных областях $\beta + SnSb_4Te_7 + Te$, $SnSb_4Te_7 + SnSb_2Te_4 + Te$ и $\alpha + SnSb_2Te_4 + Te$, стандартные интегральные термодинамические свойства соединений $SnSb_4Te_7$, $SnSb_2Te_4$ и предельного состава α-твердых растворов ($Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}$) рассчитывали методом потенциалобразующих реакций [22, 23]. Согласно рис. 1, парциальные молярные функции олова в вышеуказанных трехфазных областях являются термодинамическими функциями следующих виртуальных реакций в цепях типа (1):

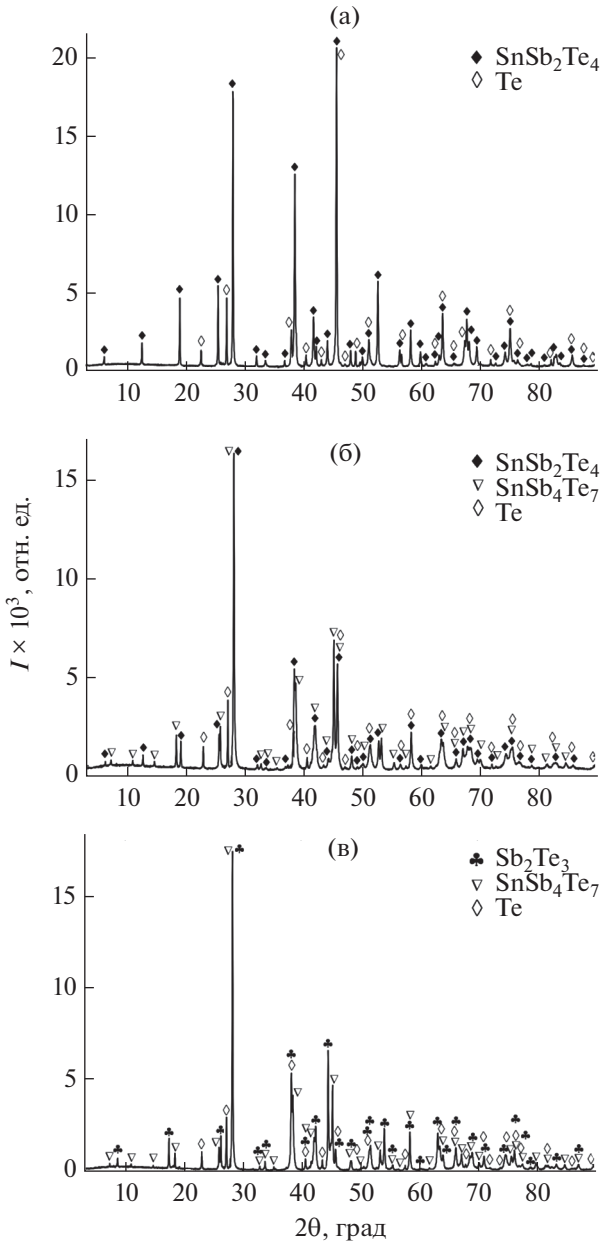


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$, указанных на рис. 1: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3.

$$Sn + 5Sn_{0.2}Sb_{1.6}Te_{2.6} + Te = 2SnSb_4Te_7, \quad (10)$$

$$Sn + SnSb_4Te_7 + Te = 2SnSb_2Te_4, \quad (11)$$

$$Sn + 0.125SnSb_2Te_4 + Te = 1.25Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}. \quad (12)$$

Согласно этим реакциям, стандартные термодинамические функции образования тройных фаз были вычислены по соотношениям:

$$\Delta_f Z^0(SnSb_4Te_7) = 0.5\overline{\Delta Z}_{Sn} + 2.5\Delta_f Z^0(Sn_{0.2}Sb_{1.6}Te_{2.6}), \quad (13)$$

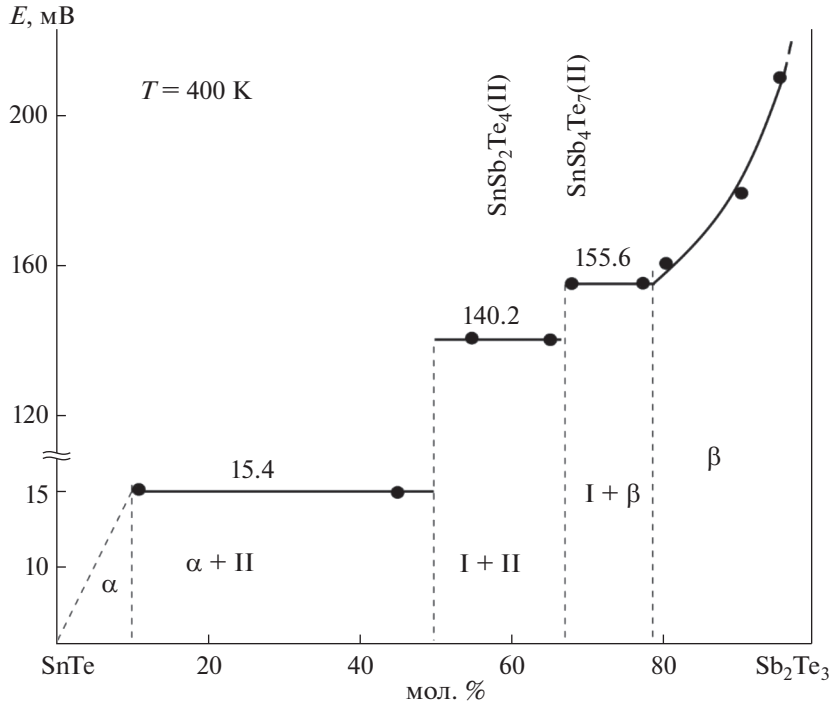


Рис. 3. Зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава при 400 K по разрезу $SnTe–Sb_2Te_3$.

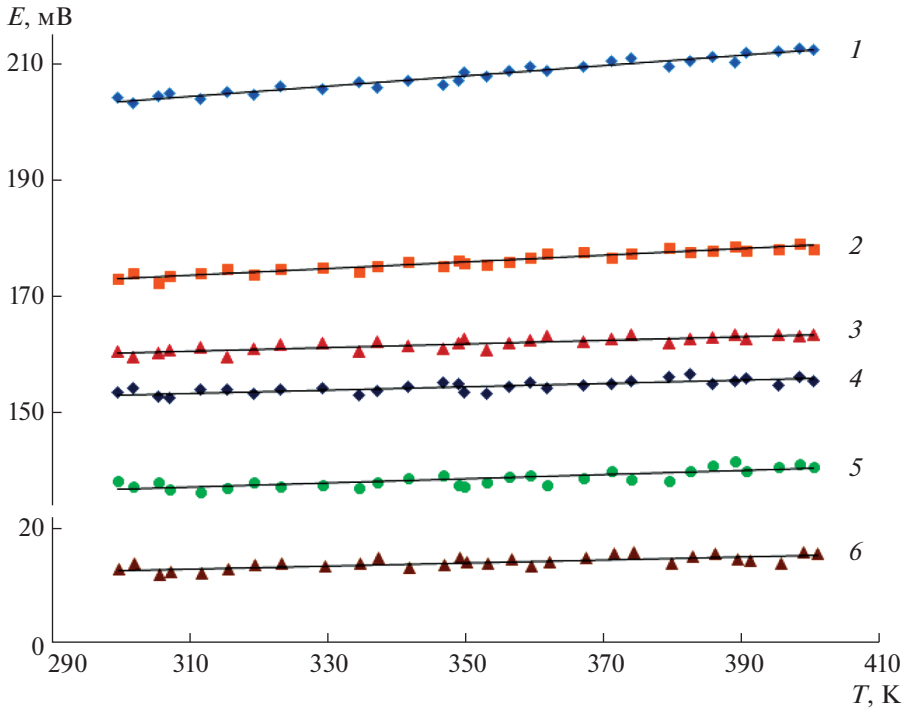


Рис. 4. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. Фазовые области: *1* – $\beta(Sn_{0.05}Sb_{1.9}Te_{2.9})$ + Te; *2* – $\beta(Sn_{0.1}Sb_{1.9}Te_{2.8})$ + Te; *3* – $\beta(Sn_{0.2}Sb_{1.9}Te_{2.6})$ + Te; *4* – $SnSb_4Te_7$ + $\beta(Sn_{0.05}Sb_{1.6}Te_{2.6})$ + Te; *5* – $SnSb_2Te_4$ + $SnSb_4Te_7$ + Te; *6* – $\alpha(Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2})$ + $SnSb_2Te_4$ + Te.

Таблица 1. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$ в интервале температур 300–400 K

Фазовая область на рис. 1	$E = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(t)$
$\beta(Sn_{0.05}Sb_{1.9}Te_{2.9}) + Te$	$177.16 + 0.0881T \pm 2\left[(0.35/30) + 1.2\times10^{-5}(T - 351.4)^2\right]^{1/2}$
$\beta(Sn_{0.1}Sb_{1.9}Te_{2.8}) + Te$	$156.25 + 0.0561T \pm 2\left[(0.28/30) + 9.6\times10^{-6}(T - 351.4)^2\right]^{1/2}$
$\beta(Sn_{0.2}Sb_{1.9}Te_{2.6}) + Te$	$150.46 + 0.0320T \pm 2\left[(0.36/30) + 1.2\times10^{-5}(T - 351.4)^2\right]^{1/2}$
$SnSb_4Te_7 + \beta(Sn_{0.05}Sb_{1.6}Te_{2.6}) + Te$	$144.98 + 0.0265T \pm 2\left[(0.39/30) + 1.3\times10^{-5}(T - 351.4)^2\right]^{1/2}$
$SnSb_2Te_4 + SnSb_4Te_7 + Te$	$125.32 + 0.037T \pm 2\left[(0.68/30) + 2.4\times10^{-5}(T - 351.4)^2\right]^{1/2}$
$\alpha(Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}) + SnSb_2Te_4 + Te$	$5.20 + 0.0256T \pm 2\left[(0.46/30) + 1.6\times10^{-5}(T - 351.4)^2\right]^{1/2}$

Таблица 2. Парциальные термодинамические функции SnTe в сплавах Sn–Sb–Te при 298 K

Фазовая область на рис. 1	$-\overline{\Delta G}_{SnTe}$	$-\overline{\Delta H}_{SnTe}$	$\overline{\Delta S}_{SnTe}$, Дж/(K моль)
	кДж/моль		
$\beta(Sn_{0.05}Sb_{1.9}Te_{2.9}) + Te$	39.26 ± 0.08	34.19 ± 0.48	17.01 ± 1.35
$\beta(Sn_{0.1}Sb_{1.9}Te_{2.8}) + Te$	33.38 ± 0.07	30.15 ± 0.42	10.82 ± 1.19
$\beta(Sn_{0.2}Sb_{1.9}Te_{2.6}) + Te$	30.88 ± 0.08	29.04 ± 0.48	6.18 ± 1.36
$SnSb_4Te_7 + \beta(Sn_{0.05}Sb_{1.6}Te_{2.6}) + Te$	29.51 ± 0.09	27.98 ± 0.50	5.11 ± 1.41
$SnSb_2Te_4 + SnSb_4Te_7 + Te$	26.32 ± 0.12	24.18 ± 0.66	7.16 ± 1.87
$\alpha(Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}) + SnSb_2Te_4 + Te$	2.48 ± 0.09	1.00 ± 0.54	4.95 ± 1.54

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции Sn в сплавах Sn–Sb–Te при 298 K

Фазовая область на рис. 1	$-\overline{\Delta G_{Sn}}$	$-\overline{\Delta H_{Sn}}$	$-\overline{\Delta S_{Sn}}$
	кДж/моль		Дж/(моль K)
$\beta(Sn_{0.05}Sb_{1.9}Te_{2.9}) + Te$	100.06 ± 1.08	94.89 ± 1.28	17.3 ± 3.5
$\beta(Sn_{0.1}Sb_{1.9}Te_{2.8}) + Te$	4.18 ± 1.07	90.85 ± 1.22	11.2 ± 3.4
$\beta(Sn_{0.2}Sb_{1.9}Te_{2.6}) + Te$	91.68 ± 1.08	89.74 ± 1.28	6.5 ± 3.5
$SnSb_4Te_7 + \beta(Sn_{0.05}Sb_{1.6}Te_{2.6}) + Te$	90.31 ± 1.09	88.68 ± 1.30	5.5 ± 3.5
$SnSb_2Te_4 + SnSb_4Te_7 + Te$	87.12 ± 1.12	84.88 ± 1.46	7.5 ± 3.7
$\alpha(Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}) + SnSb_2Te_4 + Te$	63.28 ± 1.09	61.70 ± 1.34	5.3 ± 3.5

$$\Delta_f Z^0(SnSb_2Te_4) = 0.5\overline{\Delta Z}_{Sn} + 0.5\Delta_f Z^0(SnSb_4Te_7), \quad (14)$$

$$\Delta_f Z^0(Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}) = 0.8\overline{\Delta Z}_{Sn} + 0.1\Delta_f Z^0(SnSb_2Te_4) \quad (15)$$

($Z \equiv G, H$), а их стандартные энтропии – по уравнениям:

$$S^0(SnSb_4Te_7) = 0.5\overline{\Delta S}_{Sn} + 0.5S^0(Sn) + 0.5S^0(Te) + 2.5S^0(Sn_{0.2}Sb_{1.6}Te_{2.6}), \quad (16)$$

$$S^0(SnSb_2Te_4) = 0.5\overline{\Delta S}_{Sn} + 0.5S^0(Sn) + 0.5S^0(Te) + 0.5S^0(SnSb_4Te_7), \quad (17)$$

$$S^0(Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}) = 0.8\overline{\Delta S}_{Sn} + 0.8S^0(Sn) + 0.8S^0(Te) + 0.1S^0(SnSb_2Te_4). \quad (18)$$

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$

Фаза	$-\Delta_f G^0$ (298 K)	$-\Delta_f H^0$ (298 K)	$\Delta_f S^0$ (298 K)	S^0 (298 K)
	кДж/моль		Дж/(K моль)	
SnTe [40–43]	60.8 ± 1.0	60.7 ± 0.8	–	101.3 ± 4.2
Sb_2Te_3 [40–43]	58.6 ± 1.0	56.5 ± 0.8	–	246.4 ± 2.1
$(SnTe)_{0.05}(Sb_2Te_3)_{0.95}$	60.7 ± 1.0	58.4 ± 0.9	7.7 ± 3.0	246.9 ± 5.2
$(SnTe)_{0.1}(Sb_2Te_3)_{0.9}$	62.3 ± 1.1	59.9 ± 1.0	8.0 ± 3.0	239.9 ± 5.3
$(SnTe)_{0.2}(Sb_2Te_3)_{0.8}$	65.2 ± 1.1	63.2 ± 1.1	6.7 ± 3.0	224.1 ± 5.4
$SnSb_4Te_7$	208.2 ± 3.3	202.4 ± 3.4	19.5 ± 9.0	613 ± 16
$SnSb_2Te_4$	147.7 ± 2.2	143.6 ± 2.5	13.8 ± 6.0	361.6 ± 11
$(SnTe)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.1}$	65.4 ± 1.1	63.7 ± 1.3	5.7 ± 2.5	121.1 ± 5.7

В расчетах использовали значения стандартных энтропий белого олова (51.55 ± 0.21 Дж/(K моль)) и теллура (49.50 ± 0.21 Дж/(K моль)), приведенные в [45], а также литературные данные по стандартным интегральным термодинамическим функциям SnTe и Sb_2Te_3 (табл. 4). Эти данные являются самосогласованными и вполне надежными. Рекомендованные в фундаментальных справочниках [45–47] и обзорной работе [48] значения стандартных энтальпии образования и энтропии указанных соединений практически совпадают, а их стандартные свободные энергии Гиббса образования, рассчитанные нами из энтальпии и энтропии образования, очень близки к результатам [48–51], полученным методом ЭДС.

При расчетах по уравнениям (9), (13)–(18) погрешности находили методом накопления ошибок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый комплекс данных по твердофазным равновесиям и термодинамическим свойствам системы $SnTe–Sb_2Te_3–Te$. Для получения равновесных сплавов исследуемой системы применена методика синтеза, сущность которой заключается в термическом отжиге образцов, полученных путем закалки от жидкого состояния.

Методом РФА установлено, что элементарный теллур образует коннодные связи со всеми фазами боковой системы $SnTe–Sb_2Te_3$. Из данных измерений ЭДС получены линейные уравнения температурных зависимостей ЭДС в фазовых областях β + Te, β + $SnSb_4Te_7$ + Te, $SnSb_4Te_7$ + + $SnSb_2Te_4$ + Te, α + $SnSb_2Te_4$ + Te исследуемой системы и рассчитаны парциальные термодинамические функции SnTe в сплавах. Комбинированием этих данных с соответствующими термодинамическими функциями SnTe рассчитаны парциальные молярные функции олова в сплавах. Стандартные термодинамические функции образования β-твердых растворов различных составов вычислены графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по разрезу $SnTe–Sb_2Te_3$. Учитывая постоянство составов сосуществующих фаз в вышеуказанных трехфазных областях, стандартные интегральные термодинамические свойства соединений $SnSb_4Te_7$, $SnSb_2Te_4$ и предельного состава α-твердых растворов ($Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}$) рассчитали методом потенциалообразующих реакций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания), и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Экспериментальные значения температур и ЭДС и данные, связанные с расчетами для сплава из фазовой области $SnSb_4Te_7$ + $SnSb_2Te_4$ + Te.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevelkov A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746
2. *Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Konstantinov P.P. et al.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 451. https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000027590.43038.a8
3. *Zhang J., Yan Y., Xie H. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 13. P. 16039. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.119
4. *Hu P., Wei TR., Qiu P. et al.* // ACS Appl. 2019. V. 11. № 37 P. 34046. https://doi.org/10.1021/acsami.9b12854
5. *Lee C., Kim J.N., Tak J.-Y. et al.* // AIP Adv. 2018. V. 8. № 11. P. 115213. https://doi.org/10.1063/1.5047823
6. *Pan L., Li J., Berardan D. et al.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 225. P. 168. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.016
7. *Ma W., Record M.C., Tian J. et al.* // Mater. 2021. V. 14. № 15. P. 4086. https://doi.org/10.3390/ma14154086
8. *Guo P., Sarangan A.M., Agha I.* // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 3. P. 530. https://doi.org/10.3390/app9030530
9. *Wuttig M., Raoux S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 15. P. 2455. https://doi.org/10.1002/zaac.201200448
10. *Tominaga J.* // MRS Bull. 2018. V. 43. № 5. P. 347. https://doi.org/10.1557/mrs.2018.94
11. *Sterzi A., Manzoni G., Crepaldi A. et al.* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2018. V. 225. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.03.004
12. *Wu Z., Liang G., Pang W.K. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 2. P. 1905632. https://doi.org/10.1002/adma.201905632
13. *Mal P., Bera G., Turpu G.R. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 27. P. 15030. https://doi.org/10.1002/adma.20190563210.1039/c9cp01494b
14. *Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. et al.* // Sci. Reports. 2020. V. 10. № 1. P. 7957. https://doi.org/10.1002/adma.20190563210.1038/s41598-020-64742-6
15. *Amaladass E.P., Sharma S., Satya A.T. et al.* // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1951. P. 020015. https://doi.org/10.1063/1.5031723
16. *Nurmamat M., Okamoto K., Zhu S. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. № 7. P. 9059. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04145
17. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 235124. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235124
18. *Pacile D., Eremeev S.V., Caputo M., et al.* // PSS (RRL). 2018. V. 12. № 12. P. 1800341. https://doi.org/10.1002/pssr.201800341
19. *Vilaplana R., Sans J.A., Manjon F.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 962. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.170
20. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023617130034
21. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035
22. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. 2003. М.: ИЦК Академкнига, 2003. 334 с.
23. *Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. С. 306.
24. *Vassiliev V.P., Lysenko V.A.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 222. P. 1770. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075
25. *Vassiliev V., Gong W.* // Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications / Ed. Yan Shao. IntechOpen, 2012. P. 71. https://doi.org/10.5772/39007
26. *Hasanova G.S., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z. et al.* // JOM. 2021. V. 73. № 5. P. 1511. https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1
27. *Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // Thermochim. Acta. 2019. V. 679. P. 178319. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319
28. *Osadchii E.G., Korepanov Ya.I., Zhdanov N.N.* // Instrum. Exper. Techniques. 2016. V. 59. № 2. P. 302. https://doi.org/10.1134/S0020441216010255
29. *Ismailova E.N., Mashadieva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 61. № 1. P. 96. https://doi.org/10.31857/S0044457X21010049
30. *Alverdiev I.J., Abbasova V.A., Yusibov Y.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 2. P. 195. https://doi.org/10.7868/S0424857018020068
31. *Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al.* // Thermochim. Acta. 2021. V. 698. P. 178862. https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178862
32. *Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al.* // Energies. 2021. V. 14. № 5. P. 1314. https://doi.org/10.3390/en14051314
33. *Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И.* Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.: Наука, 1991. 368 с.
34. *Elagina E.I., Abrikosov N.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1959. V. 4. P. 1638.
35. *Hirai T., Takeda Y., Kurata K.* // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. P. 352. https://doi.org/10.1016/0022-5088(67)90143-9
36. *Stegherr A.* // Philips Res. Repts. 1969. V. 24. № 6. P. 72.
37. *Guseinov F.N., Seidzade A.E., Yusibov Y.A., Babanly M.B.* // Inorg Mater. 2017. V. 53. P. 354. https://doi.org/10.7868/S0002337X17040054
38. *Seidzade A.E., Orujlu E.N., Doert T. et al.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2021. V. 42. P. 373. https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8
39. *Abrikosov N.K., Bankina V.F., Poretskaya L.V. et al.* Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. Springer US, 1969. 252 p.
40. *Abrikosov N.K., Bankina V.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1958. V. 3. P. 659.

41. *Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kosyakov V.I. et al.* // J. Struct. Chem. 2000. V. 41. P. 81. https://doi.org/10.1007/BF02684732
42. *Hasanova G.S., Aghazade A.I., Babanly D.M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2021. https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0
43. *Alakbarova T.M., Meyer H.J., Orujlu E.N. et al.* // Phase Transit. 2021. V. 94. № 5. P. 366. https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625
44. *Massalski T.B.* Binary Alloys Phase Diagrams. ASM International. Materials park. Ohio, 1990. 3589 p.
45. База данных термических констант веществ / Под ред. Юнгмана В.С. 2006. http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.
46. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J.* Materials Thermochemistry. 6th edition. Pergamon Press, 1993. 363 p.
47. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. Т. 6. М.: Металлургия, 1974. 312 с.
48. *Мелех Б.Т., Семенкович С.А., Андреев А.А.* Термодинамические свойства соединений непереходных элементов IV и V групп с серой, селеном и теллуром // Термодинамические свойства интерметаллических фаз. Киев: Изд-во ИПМ, 1982. 73 с.
49. *Gerasimov Ya.I., Nikol'skaya A.V.* // Proc. Fourth Semiconductor Mater. 1961. P. 30.
50. *Semenkovich S.A., Melekh B.T.* Chemical Bonds in Solids / Ed. Sirota N.N. N.Y.: Consultants Bureau, 1972. 159 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1686-2_27
51. *McAteer I.H., Seltz H.* // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 2081.

EDN: FCYVNT
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 629–634

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:546.302]

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТ-ИОНОМ[1]

© 2022 г.
В. А. Исаева[a], *, А. С. Молчанов[b], М. В. Шишкин[b], В. А. Шарнин[a]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия*

[b] *Костромской государственный университет, ул. Дзержинского, 17, Кострома, 156005 Россия*

**e-mail: kvol1969@gmail.com*

Поступила в редакцию 02.10.2021 г.
После доработки 19.11.2021 г.
Принята к публикации 19.12.2021 г.

Методом потенциометрического титрования при температуре 298 K и ионной силе растворов 0.1 M на фоне перхлората натрия определены константы устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в растворителе вода–диметилсульфоксид переменного состава. Установлено, что повышение содержания в растворе диметилсульфоксида приводит к росту устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II). С использованием литературных данных проведен расчет изменения энергии Гиббса переноса иона Co^{2+} из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом и дана оценка вкладов пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе в изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината кобальта(II). Показано, что изменение энергии Гиббса пересольватации иона металла в водно-диметилсульфоксидном растворе противодействует росту константы равновесия реакции комплексообразования, а изменение сольватного состояния лиганда и комплексной частицы, напротив, способствует повышению устойчивости комплекса.

Ключевые слова: глицилглицинат кобальта(II), константа устойчивости, диметилсульфоксид

DOI: 10.31857/S0044457X22050087

ВВЕДЕНИЕ

Глицилглицинат-ион ($NH_2CH_2CONHCH_2COO^-$) образует комплексы с большинством *d*-металлов за счет трех потенциально возможных центров координации: азота аминогруппы, кислорода карбоксилатной группы и кислорода или азота пептидной группы. Пептидные комплексы с ионами меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) достаточно хорошо исследованы, это связано во многом с их важностью для бионеорганической химии [1–5]. Превалирующее большинство исследований проведено в водных растворах [6–13]. Изучение реакций комплексообразования в водно-органических средах дает предпосылки для формирования общих закономерностей влияния процессов пересольватации частиц на изменение термодинамических параметров реакций, а также может быть полезно для решения практических задач. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость комплексов, увеличивать эффективность трансдермального переноса биологически активных веществ, оптимизировать условия синтеза комплексных соединений. Трансдермальная доставка пептидов и их металлокомплексов с помощью неводных растворителей и водно-органических смесей находит применение как в фармацевтике, так и в косметологии [14, 15]. Активно ведутся исследования по разработке методик синтеза пептидных комплексов в неводных и смешанных средах [16–20]. Стратегия использования неводных растворителей для решения практических задач предполагает наличие данных о свойствах и структуре комплексных частиц в этих средах.

В работах [21, 22] нами изучена устойчивость глицилглицинатных комплексов меди(II) и никеля(II) в смесях воды с этанолом, диметилсульфоксидом и ацетоном, определены константы устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в водно-этанольных растворах. Авторами [23] представлено значение константы устойчивости глицилглицината кобальта(II) в 20 мас. %-ном этаноле.

[1] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X22050087 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Константы образования глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах, $I = 0.1$ M ($NaClO_4$), $T = 298$ K

ДМСО, мол. д.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6
$\lg K_1 \pm 0.05$	3.48	3.98	4.10	3.95	3.80	3.77
$\lg K_2 \pm 0.07$	2.66	2.94	3.02	3.23	3.21	3.17

Цель настоящей работы – изучить влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом проводили методом потенциометрического титрования с использованием комбинированного электрода ЭСК-10601/7. Измерения ЭДС ($E = \pm 0.1$ мВ) выполняли на иономере И-160.

Внутренний раствор электрода был приготовлен на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика. Измерения проводили при температуре 298 K. В ячейку помещали 50 мл водно-диметилсульфоксидного раствора, содержащего $Co(ClO_4)_2$ (2×10^{-2} моль/л), $HClO_4$ (1×10^{-2} моль/л) и фоновый электролит $NaClO_4$ для создания ионной силы $I = 0.1$ M. Титрантом служил водно-диметилсульфоксидный раствор глицилглицината натрия (8×10^{-1} моль/л). Дозировку титранта осуществляли с помощью микрошприца весовым способом с последующим пересчетом на объем. Объем первой порции титранта был равен ~0.6 мл для создания в ячейке pH не менее 5 с целью минимизировать вероятность образования протонированных комплексов. Средний объем последующих порций титранта составлял ~0.2 мл. Титрование вели до значения pH не более 8.3.

В работе использовали гексагидрат перхлората кобальта (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества ≥99%), глицилглицин (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества ≥99%), гидроксид натрия (х. ч.), хлорную кислоту (х. ч.), диметилсульфоксид (**ДМСО**) (х. ч.) без дополнительной очистки. Перхлорат натрия марки “ч.” очищали перекристаллизацией из водного раствора. Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквимолярных количеств глицилглицина и бескарбонатного насыщенного раствора NaOH. В работе использовали бидистиллированную воду. Для предотвращения возможного окисления Co^{2+}/Co^{3+} молекулярным кислородом воду-бидистиллят деаэрировали, а титрование проводили в среде инертного газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ион двухвалентного кобальта образует с анионом глицилглицина (GG^-) комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2:

$$Co^{2+} + GG^- \leftrightarrow [CoGG]^+,\ \lg K_1, \quad (1)$$

$$[CoGG]^+ + GG^- \leftrightarrow [CoGG_2],\ \lg K_2. \quad (2)$$

Для расчета констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования использовали программу PHMETR [24]. При расчете констант устойчивости комплексов в программе использован алгоритм итеративного поиска при заданных начальных приближениях констант минимума целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^{n} \left(\mathrm{pH}_{\text{расч}} - \mathrm{pH}_{\text{эксп}}\right)^2 \omega_i, \quad (3)$$

где n – число экспериментальных точек, ω_i – весовой множитель, $\mathrm{pH}_{\text{эксп}}$ и $\mathrm{pH}_{\text{расч}}$ – величина pH раствора, измеренная экспериментально и рассчитанная при текущих значениях $\lg K_{\text{уст}}$.

В расчетной схеме программы PHMETR наряду с процессами образования изучаемых комплексов учитывали протекание процессов кислотно-основного взаимодействия глицилглицина, константы равновесий которых в водно-диметилсульфоксидном растворе приведены в [25], а также реакцию автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя, константы которой взяты из работы [26]. Введение в расчетную схему реакции образования гидроксокомплекса кобальта(II) с константой равновесия для водного раствора, взятой из [27], не изменяло значение критериальной функции программы PHMETR [24] и не влияло на значения рассчитываемых констант, что свидетельствовало об отсутствии процесса гидролиза кобальта(II). Погрешность определяемых значений констант равновесных процессов комплексообразования оценивали на основе статистической обработки результатов не менее трех параллельных опытов в каждой точке составов растворителя.

Полученные нами значения констант устойчивости моно- и *бис*-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) для водного раствора находятся в хорошем соответствии с литературными данными [28–31].

В табл. 1 приведены логарифмы констант устойчивости моно- и *бис*-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидном растворителе переменного состава. Данные показывают, что в водно-диметилсульфоксидных смесях рост устойчивости глицилгли-

цинатов кобальта(II) происходит в области низких концентраций ДМСО. При высоком содержании в растворе диметилсульфоксида его дальнейшее повышение не приводит к заметному изменению констант устойчивости. Схожий характер зависимости $\lg K_{уст}$ от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя наблюдается при комплексообразовании глицилглицинат-иона с ионами никеля(II) и меди(II) [21] (рис. 1).

Экстремальный с максимумом вид зависимости $\lg K_{уст} = f(X_{ДМСО})$ характерен для процессов комплексообразования ионов *d*-металлов с аминолигандами (аммиаком, этилендиамином [32]) и не наблюдается для процессов образования комплексов *d*-металлов с лигандами карбоксилатного типа, таких как ацетат- и глицинат-ионы, для которых изменение $\lg K_{уст}$ во всей области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя прямолинейно [21, 33–35]. При сходстве химической структуры глицинат- и глицилглицинат-ионов различие в характере изменения констант устойчивости их комплексов в водно-диметилсульфоксидных смесях обусловлено разным типом координации. Анион глицина образует комплексные частицы с ионами двухвалентных *d*-металлов через атомы азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [36]. Анион глицилглицина образует с ионами *d*-металлов комплексы посредством донорных атомов азота аминогруппы и кислорода пептидной группы [10, 37–41].

При сопоставлении устойчивости глицилглицинатов кобальта(II), никеля(II) [21] и меди(II) [21] можно заметить, что в водно-диметилсульфоксидных смесях соотношение констант устойчивости комплексных частиц соответствует ряду Ирвинга–Уильямса ($Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$). Изменение констант устойчивости глицилглицинатов этих металлов в смешанном растворителе происходит в той же последовательности: наибольший прирост $\lg K_{уст}$ в водно-диметилсульфоксидных растворах наблюдается для комплексов меди(II), наименьший – для комплексов кобальта(II) (рис. 1).

Незначительное увеличение устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) наблюдается также в водно-этанольных растворах [22] (рис. 2). В диапазоне составов смешанного растворителя $X_{EtOH} = 0.0–0.6$ мол. д. прирост $\lg K_1$ глицилглицинатов никеля(II) [13] и меди(II) [21] составляет 2.1 и 2.5 лог. единиц соответственно, для $[CoGG]^+$ рост устойчивости равен 1.2 лог. единицы [22].

Анализ изменения устойчивости глицилглицината кобальта(II), исходя из сольватационного подхода [42], предполагает рассмотрение взаимосвязи изменения термодинамических характеристик реакции комплексообразования и пересольватации реагентов при переходе от воды к водно-

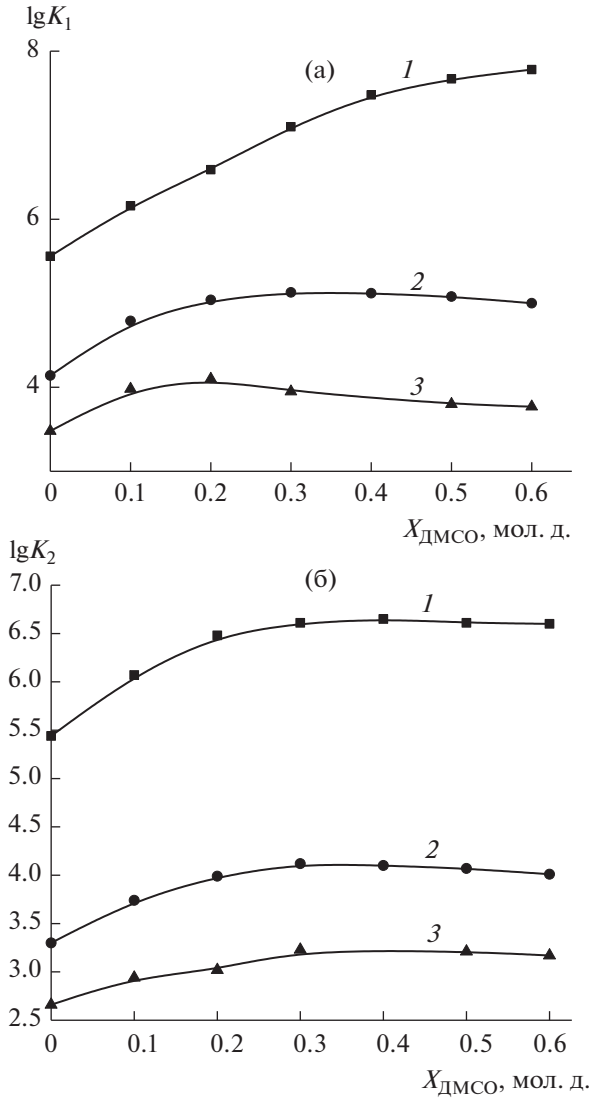


Рис. 1. Изменение констант устойчивости моноглицилглицинатных (а) и *бис*-глицилглицинатных (б) комплексов *d*-металлов ($T = 298$ K, $I = 0.1$ M ($NaClO_4$)): *1* – меди(II), *2* – никеля(II), *3* – кобальта(II).

диметилсульфоксидным смесям с использованием уравнения:

$$\Delta_{tr}G^{\circ}_{r1} = \Delta_{tr}G^{\circ}([CoGG]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}\left(Co^{2+}\right) - \Delta_{tr}G^{\circ}(GG^-). \quad (4)$$

Изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината кобальта(II) ($\Delta_{tr}G^{\circ}_{r1}$) при переносе из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{tr}G_{r1} = -2.303RT\left(\lg K_1^{w+s} - \lg K_1^{w}\right), \quad (5)$$

где $\lg K_1^{w}$ – логарифм константы устойчивости $[CoGG]^+$ в воде, $\lg K_1^{w+s}$ – в водно-диметилсульфоксидном растворителе.

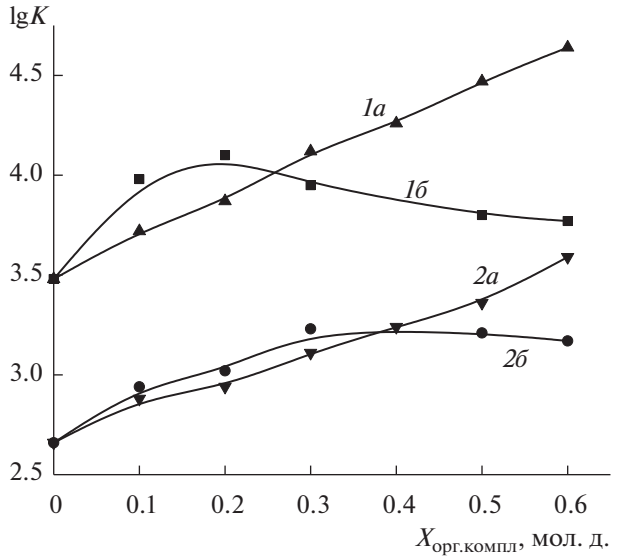


Рис. 2. Изменение констант устойчивости моноглицилглицинатных (*1*) и *бис*-глицилглицинатных (*2*) комплексов кобальта(II) (T = 298 K, I = 0.1 M ($NaClO_4$)) в водных растворах этанола (*а*) и диметилсульфоксида (*б*).

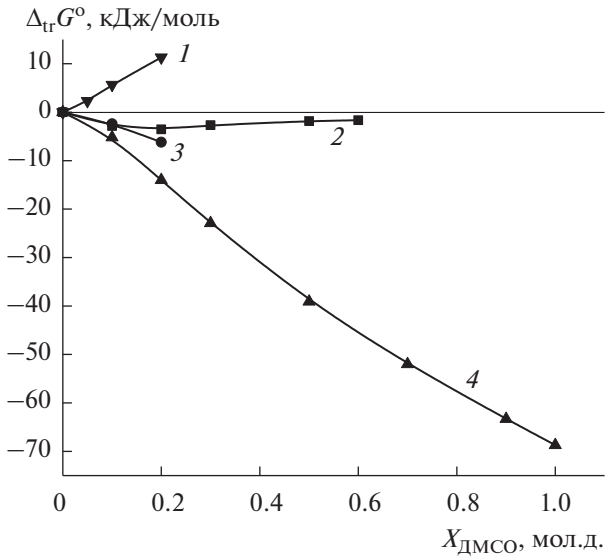


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакции образования моноглицилглицината кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидном растворе и пересольватации реагентов: *1* – $\Delta_{tr}G^\circ(GG^-)$, *2* – $\Delta_{tr}G^\circ_{r1}$, *3* – $\Delta_{tr}G^\circ([CoGG]^+)$, *4* – $\Delta_{tr}G^\circ(Co^{2+})$.

Рассчитанные по уравнению (5) значения $\Delta_{tr}G_{r1}$ при I = 0.1 M использовали в уравнении (4) как стандартные величины.

Значения изменения энергии Гиббса пересольватации глицилглицинат-иона в водно-диметилсульфоксидном растворителе приведены в работе [43].

Данных об изменении энергии Гиббса пересольватации в водно-диметилульфоксидном растворителе иона Co^{2+} в доступной литературе нами не найдено. Однако сведения о растворимости хлорида кобальта(II) в смесях вода–ДМСО, приведенные в работе [44] для 298 K и диапазона составов водно-диметилсульфоксидного растворителя 0.0–1.0 мол. д., позволили рассчитать величины ΔG° пересольватации $CoCl_2$ на основе уравнения:

$$\Delta_{tr}G^\circ = -2.303RT\lg C_{w+s}/C_w, \quad (6)$$

где C_{w+s} и C_w – растворимость $CoCl_2$ (моль/л) в водно-диметилсульфоксидном растворителе и в воде.

Размерность растворимости хлорида кобальта(II) моль/100 моль растворителя [44] пересчитана в единицы измерения моль/л растворителя с учетом плотности водно-диметилсульфоксидных смесей [45]. Сделать пересчет данных [44] в молярную концентрацию не представляется возможным, поэтому в уравнении (6) допускали погрешность, используя величины C_{w+s} и C_w в единицах измерения моль/л растворителя. Полагаем, что при делении (C_{w+s}/C_w) эта погрешность в значительной мере нивелируется.

С использованием значений $\Delta_{tr}G^\circ(CoCl_2)$ и ΔG° переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель, взятых из работы [46], делением на ионные составляющие были рассчитаны значения ΔG° пересольватации иона кобальта(II) в смесях воды с ДМСО. Полученные значения изменения энергии Гиббса пересольватации Co^{2+} в смесях вода–ДМСО (табл. 2) сопоставимы с ΔG° переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель ионов других двухвалентных *d*-металлов [47].

Как показывает рис. 3, значительное упрочнение сольватной оболочки иона кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях не способствует росту устойчивости его комплекса с глицилглицинат-ионом. Согласно [42], изменение энергии

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса пересольватации иона Co^{2+} в водно-диметилсульфоксидном растворителе, T = 298 K

ДМСО, мол. д.	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
$\Delta_{tr}G^\circ(Co^{2+})$, кДж/моль	−5.2	−14.0	−22.9	−39.1	−52.0	−63.3	−68.7

Гиббса реакции комплексообразования в водно-органических растворах определяется двумя вкладами, а именно: сольватационным эффектом ионов ($\Delta_{tr}G°([CoGG]^+) - \Delta_{tr}G°(Co^{2+})$) и сольватационным эффектом лиганда, в нашем случае глицилглицинат-иона ($\Delta_{tr}G°$ (GG^-)). В области малых концентраций ДМСО рост устойчивости глицилглицината кобальта(II) обусловлен значительным ослаблением сольватного состояния лиганда при незначительной компенсации разницы в изменении $\Delta G°$ пересольватации комплексного иона и иона кобальта(II) (рис. 3).

Установлено [42], что монотонный рост устойчивости комплексов во всей области составов смешанного растворителя наблюдается в тех случаях, когда увеличение содержания органического сорастворителя приводит к ослаблению сольватации лиганда, а различие в изменении сольватации центрального и комплексного ионов невелико. Такая ситуация реализуется, например, при образовании комплексов *d*-металлов с лигандами аминного [42] и карбоксилатного типа, в том числе с глицилглицинат-ионом, в растворителе вода–этанол [21]. В смесях с сильнокоординирующими растворителями, такими как диметилсульфоксид, изменение устойчивости комплексов с *d*-металлами зависит от действия двух сольватационных вкладов противоположной направленности. Ослабление сольватации лигандов способствует упрочнению их комплексов с ионами металлов, а стабилизация сольватной оболочки центрального иона в ДМСО дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования. В начальной области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя преобладает действие первого фактора, а при более высоком содержании ДМСО – второго. Такое соотношение сольватационных вкладов реагентов обусловливает экстремальный (с максимумом) характер зависимости констант устойчивости аминных комплексов *d*-металлов от состава растворителя вода–ДМСО [32, 42]. Можно полагать, что для глицилглицинатов кобальта(II), никеля(II) [21] и меди(II) [21] отсутствие роста $\lg K_{уст}$ при высоком содержании ДМСО в растворе также определяется тем, что положительный вклад в изменение устойчивости комплексной частицы от десольватации лиганда нивелируется значительным упрочнением сольватного состояния иона металла в данной области составов растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе данные об устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) в водных растворах диметилсульфоксида могут быть использованы при разработке и оптимизации методик синтеза пептидных комплексов с биометаллами. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса пересольватации иона Co^{2+} в водно-диметилсульфоксидном растворителе могут быть полезны при исследовании равновесных процессов в неводных средах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Результаты титрования при концентрации диметилсульфоксида в растворе $X_{ДМСО} = 0.0$ мол. д. и $X_{ДМСО} = 0.6$ мол. д.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Берлянд А., Ершов Ю., Книжник А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М.: Высш. школа, 2007. 560 с.
2. *Di Natale C., De Benedictis I., De Benedictis A., Marasco D.* // Antibiotics. 2020. V 9. № 6. P. 337. https://doi.org/10.3390/antibiotics9060337
3. *Sun X., Sarteshnizi R.A., Boachie R.T. et al.* // Foods. 2020. V. 9. № 10. P. 1402. https://doi.org/10.3390/foods9101402
4. *Solomon E.I., Szilagyi R.K., Georg S.D.B., Basumallick L.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 419. https://doi.org/10.1021/cr0206317
5. *Errante F., Ledwon P., Latajka R. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 1. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.572923
6. *Vilhena F.S., Felcman J., Szpoganicz B., Miranda F.S.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1127. № 5. P. 226. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.073
7. *Patel R.N., Singh N., Shrivastava R.P. et al.* // J. Chem. Sci. 2002. V. 114. № 2. P. 115. https://doi.org/10.1007/BF02704304
8. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. New York: Plenum Press, 1982. V. 5. P. 91. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6761-5
9. *Кочергина Л.А., Дробилова О.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 6. С. 26.
10. *Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1167. [*Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Frolova K.O.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 8. P. 1549. https://doi.org/10.1134/S0036024420080099] https://doi.org/10.31857/S0044453720080099
11. *Timari S., Kallay C., Osz K. et al.* // Dalton Trans. 2009. № 11. P. 1962. https://doi.org/10.1039/B816498C

12. *Горболетова Г.Г., Метлин А.А.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1382. [*Gorboletova G.G., Metlyn A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 9. P. 1540. https://doi.org/10.1134/S0036024415090125] https://doi.org/10.7868/S0044453715090125
13. *Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 2. С. 21. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6020
14. *Кузнецова Е.Г., Рыжикова В.А., Саломатина Л.А., Севастьянов В.И.* // Вестн. трансплантологии и искусств. органов. 2016. Т. 18. № 2. С. 152. https://doi.org/10.15825/1995-1191-2016-2-152-162
15. *Ledwon P., Errante F., Papini A.M. et al.* // Chem. Biodiversity. 2021. V. 18. e2000833. https://doi.org/10.1002/cbdv.202000833
16. *Ткачева А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слепухин П.А.* // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414. [*Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1816. https://doi.org/10.1134/S1070363219090147] https://doi.org/10.1134/S0044460X19090142
17. *El-Shaffey H.M., Gross E.J., Hall Y.D., Ohata J.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 33. P. 12974. https://doi.org/10.1021/jacs.1c06092
18. *Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208. [*Malinina E.A., Avdeeva V.V., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1343. https://doi.org/10.1134/S0036023620090119] https://doi.org/10.31857/S0044457X20090111
19. *Kuvshinova E.M., Bykova M.A., Vershinina I.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 4. P. 736. https://doi.org/10.1134/S1070363219040169
20. *Monger J.L., Razinkov D., Bjornsson R., Suman S.G.* // Molecules. 2021. V. 26, P. 5169. https://doi.org/10.3390/molecules26175169
21. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Граждан К.В., Кипятков К.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Grazhdan K.V., Kipyatkov K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 7. P. 1350. https://doi.org/10.1134/S0036024421060169] https://doi.org/10.31857/S0044453721060169
22. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 517. [*Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 535. https://doi.org/10.1134/S0036023600040075] https://doi.org/10.31857/S0044457X20040078
23. *Boraei A., Ahmed I.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2002. V. 32. № 6. P. 981. https://doi.org/10.1081/SIM-120005616
24. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
25. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А., Кузина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A., Kuzina E.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 10. P. 1752. https://doi.org/10.1134/S003602441110013X]
26. *Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 349. № 1-3. P. 367. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00191-8
27. *Bolzan J.A., Arvia A.J.* // Electrochim. Acta. 1962. V. 7. № 5. P. 589. https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)85009-9
28. *Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 113. [*Palade D.M., Gannova Yu.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 2. P. 106.]
29. *Harris W.R., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 20. P. 6746. https://doi.org/10.1021/ja00462a044
30. *Biester J., Ruoff P.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 24. P. 6517. https://doi.org/10.1021/ja01533a047
31. *Петров Н.В., Набоков В.С., Жаданов Б.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2208.
32. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
33. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Щербина И.В.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 2. С. 149.
34. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320.
35. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
36. *Shimazaki Y., Takani M., Yamauchi O.* // Dalton Trans. 2009. V. 38. P. 7854. https://doi.org/10.1039/B905871K
37. *Эйхгорн Г.* Неорганическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Вольпина М.Е., Яцимирского К.Б. М.: Мир, 1978. 713 с.
38. *Datta S.P., Rabin B.R.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1117.
39. *Miller A., Matera-Witkiewicz A., Mikolaiczyk A. et al.* // J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 6971. https://doi.org/10.3390/ijms22136971
40. *Koleva B.B., Zareva S., Kolev T., Spiteller M.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 22. P. 3534. https://doi.org/10.1080/00958970802108817
41. *Constantino E., Rimola A., Sodupe M., Rodriguez-Santiago L.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 8883. https://doi.org/10.1021/jp901179t
42. *Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 44.
43. *Наумов В.В., Исаева В.А., Кузина Е.Н., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 1907. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Kuzina E.N., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 12. P. 1773. https://doi.org/10.1134/S0036024412120175]
44. *Gorbunov A.O., Tsyrul'nikov N.A., Tikhomirova A.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 4. P. 771. https://doi.org/10.1134/S1070363216040022
45. *Рошковский Г.В., Овчинникова Р.А.* // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 8. С. 1858.
46. *Muir D.M., Singh P., Kenna C.C., Senanayake G.* // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. № 11. P. 1573. https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87043-4
47. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819. https://doi.org/10.1021/cr980144k

EDN: MJUXJB
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 635–645

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.26:[.822+.62+.881.2]

СИНТЕЗ MAX-ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti_2AlC–V_2AlC КАК ПРЕКУРСОРОВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАКСЕНОВ СОСТАВА $Ti_{2-x}V_xC$

© 2022 г.
Е. П. Симоненко[a], *, Н. П. Симоненко[a], И. А. Нагорнов[a], Т. Л. Симоненко[a], А. С. Мокрушин[a], В. Г. Севастьянов[a], Н. Т. Кузнецов[a]

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

**e-mail: ep_simonenko@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.11.2020 г.
После доработки 30.01.2021 г.
Принята к публикации 31.01.2021 г.

Разработан метод относительно низкотемпературного синтеза в системе Ti_2AlC–V_2AlC под защитным расплавом солей твердых растворов MAX-фаз, перспективных для последующего получения на их основе гетерометаллических максенов $Ti_{2-x}V_xC$. Установлено, что в случае синтеза при 1000°C для составов Ti_1V_1AlC, $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$ и $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ (несмотря на формирование MAX-фаз и систематическое смещение положения рефлекса (002) по мере замены в составе атомов титана на ванадий) характерно присутствие значительного количества посторонних фаз – Al_2O_3 и ванадия (рефлексы частично перекрываются). Увеличение температуры синтеза до 1100°C позволило существенно сократить количество примесей и привело в случае образца Ti_1V_1AlC к уменьшению параметра решетки *a*, который тем не менее сильно превышает расчетные и литературные данные (при соответствии этим данным параметра *c*). С помощью термического анализа в интервале температур 20–1000°C на примере составов Ti_2AlC, Ti_1V_1AlC и V_2AlC показано, что по мере замены в составе MAX-фазы атомов титана на ванадий происходит уменьшение стойкости к окислению. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии исследованы особенности микроструктуры полученных фаз Ti_2AlC и V_2AlC.

Ключевые слова: MAX-фаза, MXene, синтез в расплаве, Ti_2AlC, V_2AlC

DOI: 10.31857/S0044457X2205018X

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на давно установленное существование MAX-фаз в карбидных и нитридных системах (в середине прошлого века при изучении тугоплавких систем [1–5]), в последние годы наблюдается очередная волна научного интереса к ним [6–12]. Ранее эти соединения привлекали внимание как компоненты тугоплавких керамических материалов, способные повысить трещиностойкость и стойкость к термоудару благодаря особенностям своей структуры [13, 14], а именно – слоистости (например, для фаз $M_{2+x}Al(Si)C_x$), обусловленной большими расстояниями между карбидными слоями $M_{2+x}C_x$, связанными прослойками из атомов алюминия; при распространении трещин происходит их отклонение и потеря энергии. Помимо этого аспекта важна и возможность повышения стойкости к окислению и механических свойств ультравысокотемпературных керамических материалов на основе ZrB_2/HfB_2 [15–19], которые являются чрезвычайно перспективными для применения в кислородсодержащих средах при температурах >2000–2500°C [20–25].

Сейчас MAX-фазы нашли свое применение в качестве исходных веществ для получения нового 2D-наноматериала – максенов (MXenes) состава $M_{2+x}C_xT_y$ [6, 7, 26, 27], для которых прогнозируют весьма широкие области использования: например, в качестве компонентов сенсорных материалов [28–33], источников тока и суперконденсаторов [26, 34–36], в различных биомедицинских приложениях [27, 37–39] и др.

В связи с этим возникла задача разработки максимально экономически эффективных и воспроизводимых методов синтеза достаточно крупных партий исходных веществ – MAX-фаз, обладающих заданным соотношением переходных металлов, которое может быть критически важным для свойств максенов на их основе.

Известно, что получение фазово-чистых соединений класса MAX-фаз является непростой задачей, так как в них обычно присутствуют примеси карбидов переходных металлов, их силици-

дов (в случае $M_{2+x}SiC_x$) или интерметаллидов с алюминием (в случае $M_{2+x}AlC_x$), а также оксидов всех металлов конкретных систем. С точки зрения последующего синтеза максенов важным требованием является минимизация содержания в MAX-фазах карбидов индивидуальных металлов и оксидов переходных металлов (удаление которых может повлиять на стехиометрию в плоскостях получаемых максенов $M_{2+x}C_xT_y$).

MAX-фазы синтезируют преимущественно путем горячего прессования или холодного прессования с последующим спеканием при достаточно высоких температурах (~1400–1500°C) [40–42]. Кроме того, в случае горячего прессования или искрового плазменного спекания чаще всего применяются графитовые пресс-формы, из-за которых возможно дополнительное науглероживание системы и, соответственно, формирование или увеличение содержания примесных фаз MC. С этим связано использование в подобных синтезах избытка алюминия и недостатка углерода или карбидов металлов в исходных системах.

Одним из наиболее простых, энергоэффективных и доступных с точки зрения необходимости использования дорогостоящего оборудования является метод синтеза MAX-фаз с использованием защитного расплава солей [43–48]. Он показал достаточную эффективность для получения индивидуальных MAX-фаз, например, Ti_3SiC_2, Ti_2AlN, Ti_3AlC_2, V_2AlC, однако для получения более сложных составов, в которых один переходный металл частично замещается другим, он применяется достаточно редко. Так, в работе [45] описан синтез соединений в системе $(V_{1-x-y}Ti_xCr_y)_2AlC$ в расплаве NaCl и KCl в мольном соотношении 1 : 1 при температуре 1100°C с последующей термической обработкой в аргоне при температуре 1400°C после удаления солей.

Получение MAX-фаз в системе Ti_2AlC–V_2AlC, интересных для последующего синтеза максенов $Ti_{2-x}V_xCT_y$ как компонентов для энергетики и химической газовой сенсорики, в литературе описано очень мало [49–54]. Так, для получения соединения состава $(Ti_{0.5},V_{0.5})_2AlC$ исходные металлические порошки и графит капсулировали в боросиликатные ампулы при температуре 650°C и далее нагревали до 1600°C в условиях горячего изостатического прессования при давлении 100 МПа в течение 8 ч [49, 50]. Для полученного продукта $(Ti_{0.5},V_{0.5})_2AlC$ отмечена большая стойкость к окислению по сравнению с V_2AlC. В исследованиях [51, 52] для синтеза соединения аналогичного состава порошки TiH_2, V, Al и графита смешивали в мольных соотношениях 1 : 1 : (0.9–1.2) : 1, перемешивали в шаровой мельнице с добавлением стеариновой кислоты, прессовали в таблетки и спекали в вакууме при ступенчатом нагреве до температуры 1500°C. В [51] отмечено, что в продукте TiVAlC в качестве примесей присутствуют карбиды металлов и металлический ванадий. В работе [53], посвященной получению гетерометаллического максена состава (TiV)C, в качестве исходного вещества синтезирована MAX-фаза TiVAlC путем горячего прессования при 1450°C (время выдержки 2 ч) смеси порошков титана, ванадия, алюминия и графита в мольном соотношении 1 : 1 : 1.3 : 1. В качестве примесей отмечено достаточно большое количество другой MAX-фазы – Ti_3AlC_2 [53]. В исследовании [54], направленном на получение максенов $(V_x,Ti_{1-x})_2C$ (x = 1, 0.7, 0.5, 0.3, 0), соответствующие алюминийсодержащие MAX-фазы получали путем помола порошков титана, ванадия, алюминия и графита (n(Ti + V) : n(Al) : n(C) = 2 : 1.3 : 1) и термической обработки при температуре 1450°C в течение 2 ч. Судя по виду рентгенограмм [54], для твердых растворов характерно присутствие значимого количества MAX-фазы M_3AlC_2.

Целью настоящей работы является изучение возможности относительно низкотемпературного синтеза с использованием защитного расплава солей MAX-фаз в системе Ti_2AlC–V_2AlC, содержащих минимальное количество примесей, которые относительно легко удаляются при получении максенов соответствующего состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты – порошки металлического титана (99.9%, 0.5–100 мкм), алюминия (99.2%, 30 мкм), ванадия (99.9%, 40–100 мкм), графита (марки МПГ-8), бромид калия (99%, Русхим) – смешивали в мольных соотношениях n(Ti + V) : n(Al) : n(C) = = 2 : 1.2 : 0.8. Данное соотношение несколько отличается от соотношения n(Ti + V) : n(Al) : n(C) = = 2 : 1.1 : 0.9–1, предлагаемого в большинстве работ, поскольку было принято решение пренебречь потерями целевых фаз в пользу формирования примесей, которые далее при синтезе максенов могут быть относительно легко удалены (избыток исходных металлов, алюминиды титана, ванадий, возможно, оксид алюминия). Соотношения титана и ванадия соответствовали формулам: Ti_2AlC, $Ti_{1.8}V_{0.2}AlC$, $Ti_{1.5}V_{0.5}AlC$, Ti_1V_1AlC, $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$, $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$, V_2AlC, т.е. часть атомов титана в процессе синтеза MAX-фаз должна замещаться на атомы ванадия (рис. 1). Далее к полученной смеси порошков добавляли порошок высушенного бромида калия в массовом соотношении 1 : 1 [43, 55]. Гомогенизацию смеси проводили на планетарной шаровой мельнице PM 100 (Retsch) с использованием размольного стакана из ZrO_2 и шаров WC в среде этанола при 300 об/мин в течение 12 ч. После сушки продукта помола при температуре 70–80°C формировали таблетки диаметром

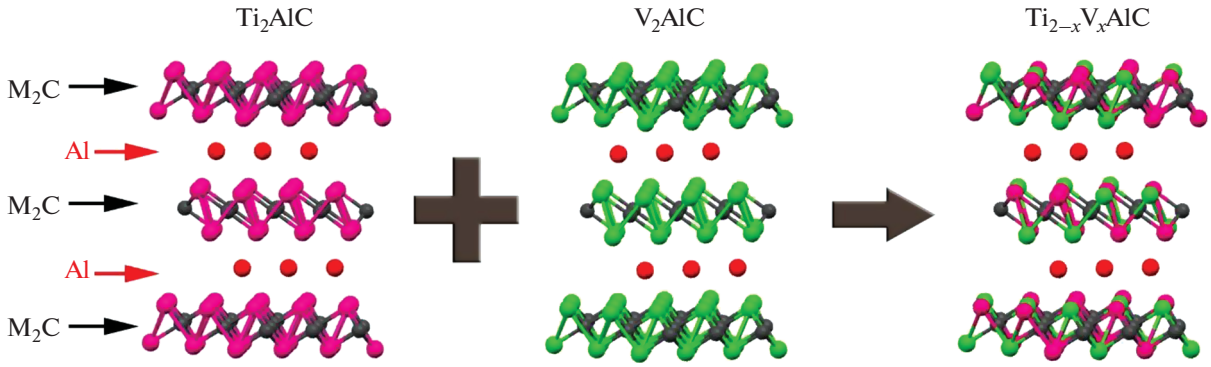


Рис. 1. Схематическое изображение получения MAX-фаз в системе Ti_2AlC–V_2AlC.

2 см и толщиной 1–1.5 см, которые помещали в алундовые тигли и засыпали порошком KBr. Синтез MAX-фаз выполняли в муфельной печи при 1000°C в течение 5 ч (первая серия) и при температуре 1100°C в течение 3 ч (вторая серия). После полного охлаждения образцы промывали горячей водой и сушили при 110–120°C.

Рентгенограммы образцов MAX-фаз записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), база данных Crystallography Open Database (COD), дополненной данными для гексагональных фаз Ti_2AlC и V_2AlC.

Исследование термического поведения полученных порошков MAX-фаз в токе воздуха выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе SDT Q-600 в интервале температур 20–1000°C; скорость нагрева составляла 10 град/мин, скорость потока воздуха – 250 мл/мин.

Микроструктуру полученных фаз Ti_2AlC и V_2AlC изучали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**, прибор Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W). Для фазы Ti_2AlC морфологию полученных частиц дополнительно исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав оценивали в областях размером 45 × 60 мкм с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets X-MAX 80.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА продуктов синтеза при температуре 1000°C (рис. 2) показал, что для всех составов сформировалась MAX-фаза стехиометрии 211 (состав M_2AlC), о чем свидетельствует характерный набор рефлексов, особенно интенсивный рефлекс (002), для которого свойственно систематическое смещение при частичной замене атомов титана на ванадий. Формирования дополнительной MAX-фазы состава M_3AlC_2 в данных условиях не происходит. Содержание индивидуальных фаз Ti_2AlC [1, 56] и V_2AlC [57] превышает 82 и 86% соответственно. Основной примесью является оксид алюминия [58] (8–10%), карбиды титана [59] и ванадия [60] (4 и 1.6%), а также Ti_3Al [61], TiAl и металлический ванадий [62]. Существенно отличается ситуация с фазами промежуточного состава, особенно для составов Ti_1V_1AlC, $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$ и $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$. Вблизи наиболее интенсивного рефлекса смешанной MAX-фазы присутствуют также очень интенсивные рефлексы примесных фаз Al_2O_3 и ванадия, которые частично перекрываются.

Выполненный полнопрофильный анализ с использованием программного обеспечения TOPAS позволил рассчитать средние параметры кристаллической решетки (рис. 3, синяя кривая). Как видно из рисунка, если для параметра c наблюдается лишь некоторое отклонение от закона Вегарда, что может указывать на увеличенное расстояние между карбидными плоскостями в решетке MAX-фазы, то значение параметра a = 3.11 Å для состава Ti_1V_1AlC превышает таковое даже для индивидуального Ti_2AlC (a = 3.04–3.06 Å [1, 56]). Этот факт, по-видимому, может указывать не только на то, что часть ванадия не вошла в структуру образовавшейся MAX-фазы, но и на значительную неупорядоченность в плоскостях M_2C.

Поскольку в литературе имеются данные об образовании однофазного состава Ti_1V_1AlC с параметрами решетки, близкими к расчетным, исходя из аддитивной схемы (a = 2.98, c = 13.42 Å [50]) принято решение о дополнительном эксперименте по синтезу соединений составов Ti_1V_1AlC, $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$ и $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ при температуре 1100°C.

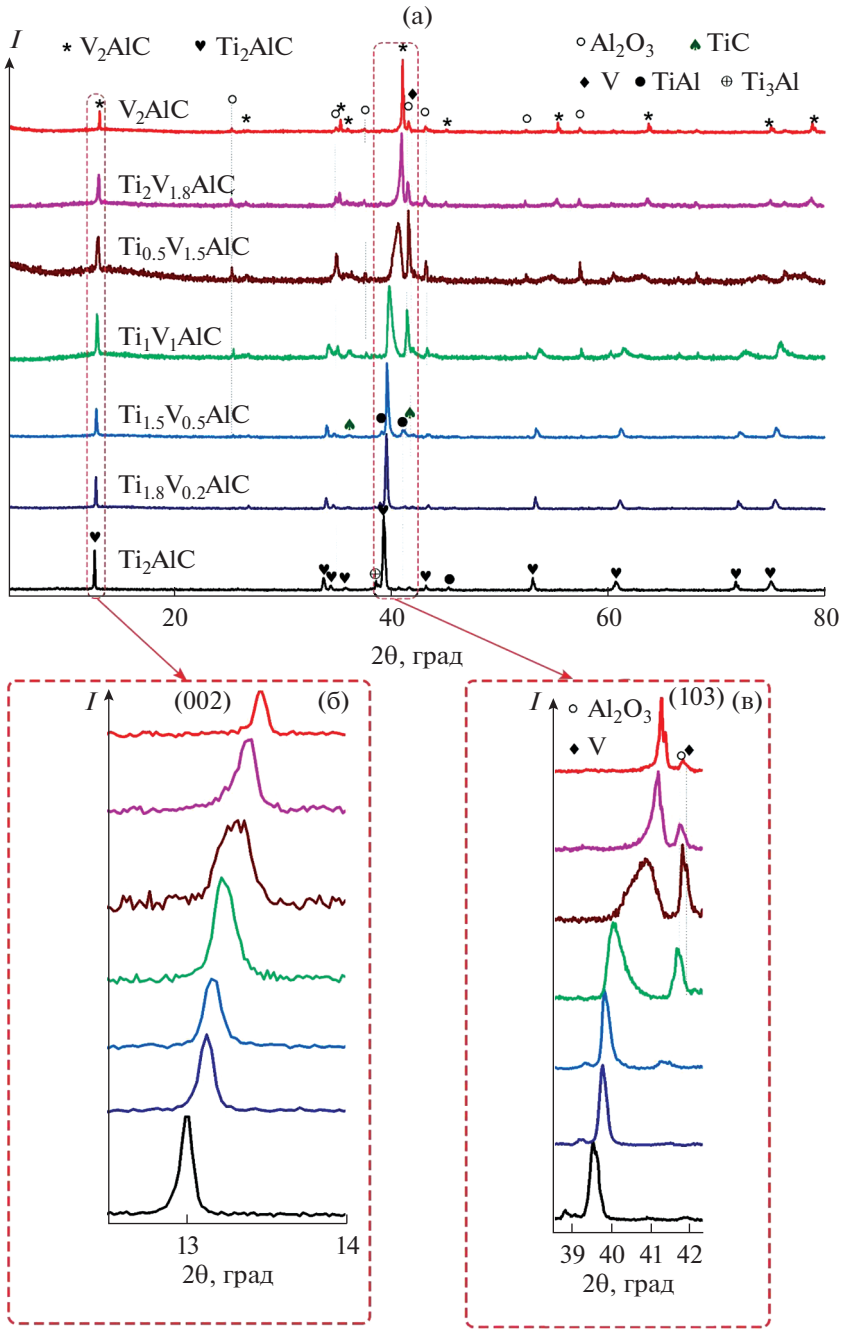


Рис. 2. Рентгенограммы образцов MAX-фаз $Ti_{2-x}V_xAlC$, полученных при температуре синтеза 1000°C (а), и увеличенные фрагменты вблизи рефлексов (002) (б) и (103) (в).

Как видно на рис. 4, увеличение температуры синтеза на 100°C привело к значительному снижению содержания в образцах примесей Al_2O_3 и избыточного ванадия. Несмотря на то, что наименее фазово-чистым образцом, судя по рентгенограммам, является $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$, расчет параметров решетки в результате полнопрофильного анализа показал (рис. 3, розовая кривая), что наибольшее отклонение от линейной зависимости параметра решетки a = 3.07 Å от состава MAX-фазы все также характерно именно для состава Ti_1V_1AlC. Однако очевидна тенденция к приближению параметров решетки к теоретическим значениям по мере повышения температуры синтеза.

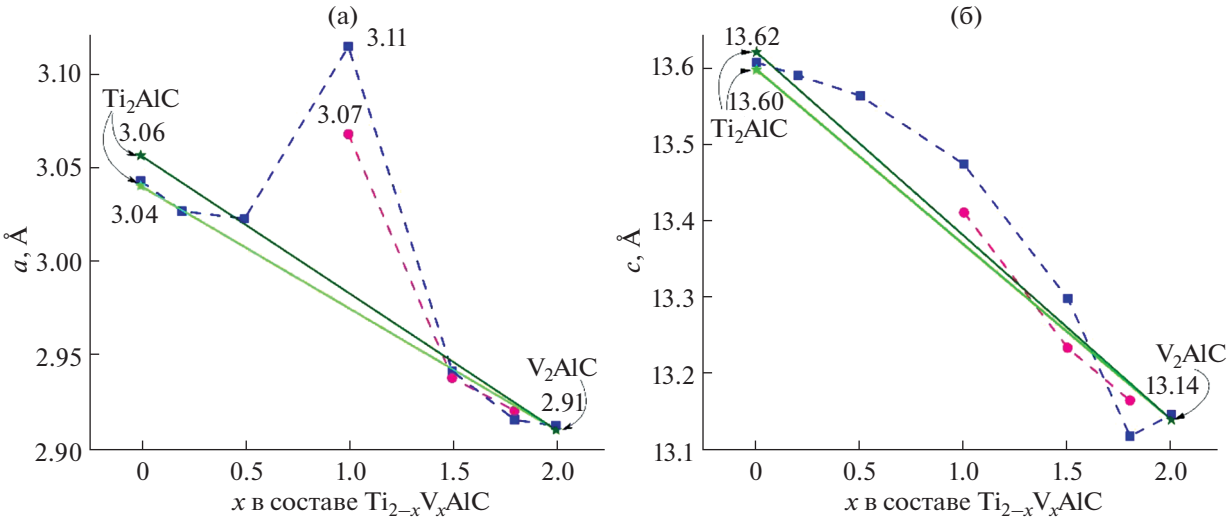


Рис. 3. Изменения параметров решетки *a* (а) и *c* (б) для синтезированных MAX-фаз $Ti_{2-x}V_xAlC$ в зависимости от состава: температура синтеза 1000°C – синяя кривая, 1100°C – розовая кривая, зеленые прямые построены по литературным данным для V_2AlC [57] и Ti_2AlC [1, 56].

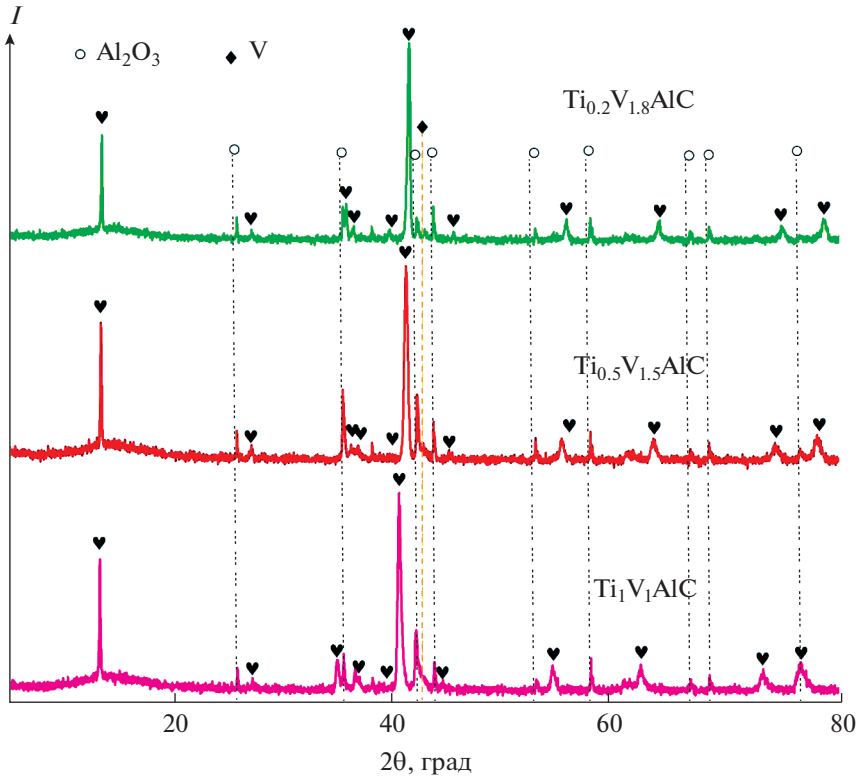


Рис. 4. Рентгенограммы образцов MAX-фаз Ti_1V_1AlC, $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$ и $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$, полученных при температуре синтеза 1100°C.

На основании полученных данных можно предположить, что существенное завышение параметра решетки *a*, характерное для образца Ti_1V_1AlC, полученного как при 1000°C, так и при 1100°C (при фактическом совпадении с расчетным параметром *c*), вероятно, связано с разупорядоченностью в слоях M_2C. В пользу этого вывода говорят также данные теоретической работы [63], в которой систему Ti_2AlC–V_2AlC отнесли к группе систем, для которых переход из неупоря-

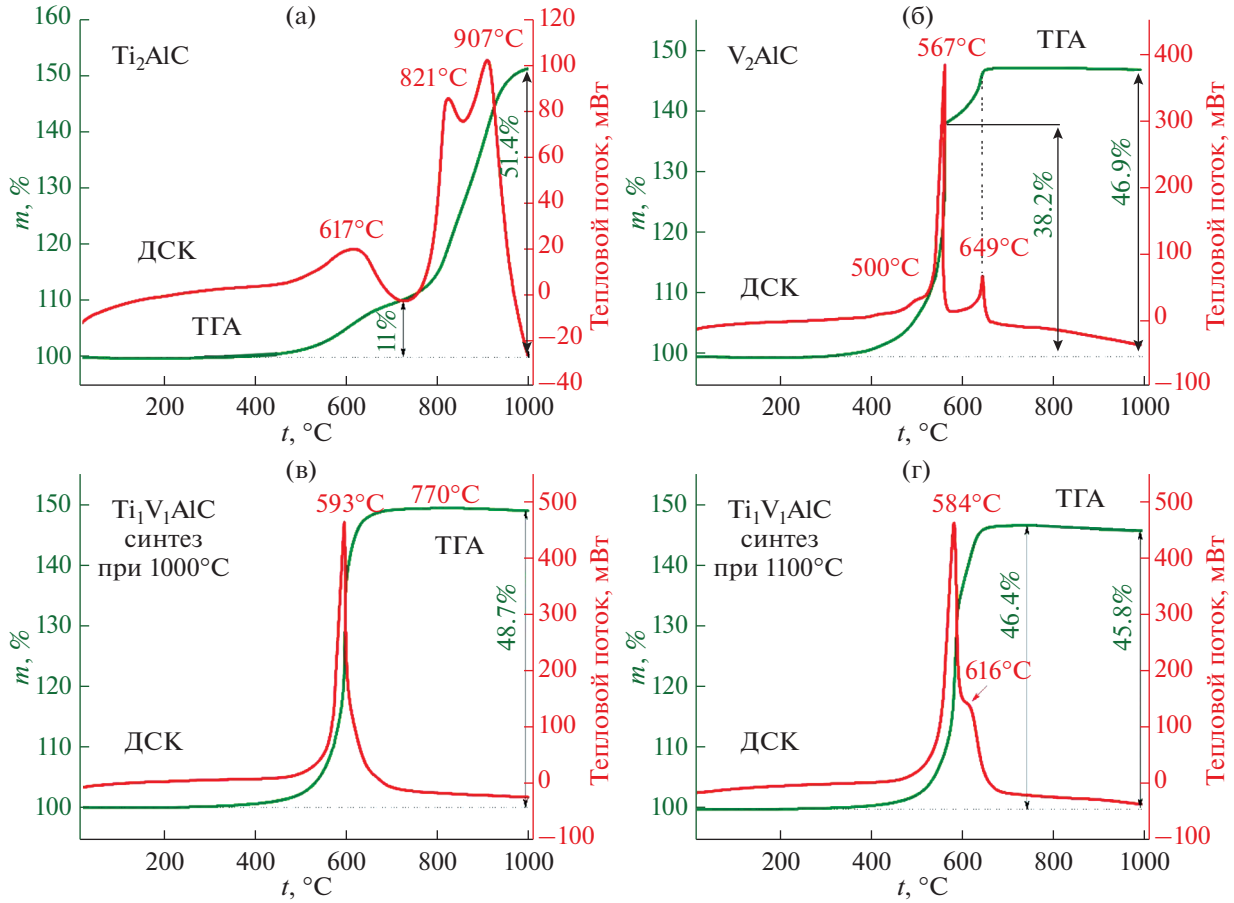


Рис. 5. Кривые ДСК и ТГА образцов Ti_2AlC (а), V_2AlC (б) и Ti_1V_1AlC (в) в токе воздуха, синтезированных при температуре 1000°C, а также образца Ti_1V_1AlC (г), синтезированного при 1100°C.

доченного в упорядоченное состояние требует повышенной температуры (~1500°C). Стоит упомянуть, что в имеющейся литературе твердые растворы вышеуказанной системы получали при температурах 1450–1600°C. В настоящей работе установлено, что применение методики синтеза с защитным расплавом солей позволяет получать твердые растворы MAX-фаз в данной системе (за исключением состава Ti_1V_1AlC) уже при температуре 1000–1100°C.

Для крайних точек – MAX-фаз Ti_2AlC и V_2AlC, а также для образцов Ti_1V_1AlC – изучена стойкость к окислению в токе воздуха (рис. 5). Для всех изученных образцов с повышением температуры наблюдается исключительно рост массы, связанный с окислением полученных гексагональных карбидов и имеющихся в них некоторых примесей. Как видно из рис. 5а, 5б, окислительная устойчивость фазы Ti_2AlC существенно превышает таковую для V_2AlC: видимый прирост массы для Ti_2AlC начинается при температуре ~480°C по сравнению с ~400°C для V_2AlC. При этом для образца Ti_2AlC процесс окисления является ступенчатым, и наибольшее его развитие наблюдается при температурах >800°C (чему соответствуют экзотермические эффекты с максимумами при 821 и 907°C). В то же время для V_2AlC также можно выделить две четкие ступени окисления, но при гораздо меньших температурах: в интервале 500–600°C и при температурах 600–650°C. Следует отметить, что при 700°C прироста массы для образца V_2AlC более не происходит.

Для образцов Ti_1V_1AlC, полученных при температурах 1000 и 1100°C (рис. 5в, 5г соответственно), выделить ярко выраженные ступени окисления на кривых ДСК и ТГА затруднительно. Для обоих образцов прирост массы начинается в интервале температур 440–450°C, что является промежуточным значением по сравнению с образцами Ti_2AlC и V_2AlC. Резкий рост массы происходит в интервале температур 500–700°C, чему соответствует экзотермический эффект с максимумом при 593°C (для образца, полученного при 1000°C). Для образца Ti_1V_1AlC, синтезированного при температуре 1100°C, максимум данного пика смещается в низкотемпературную область до

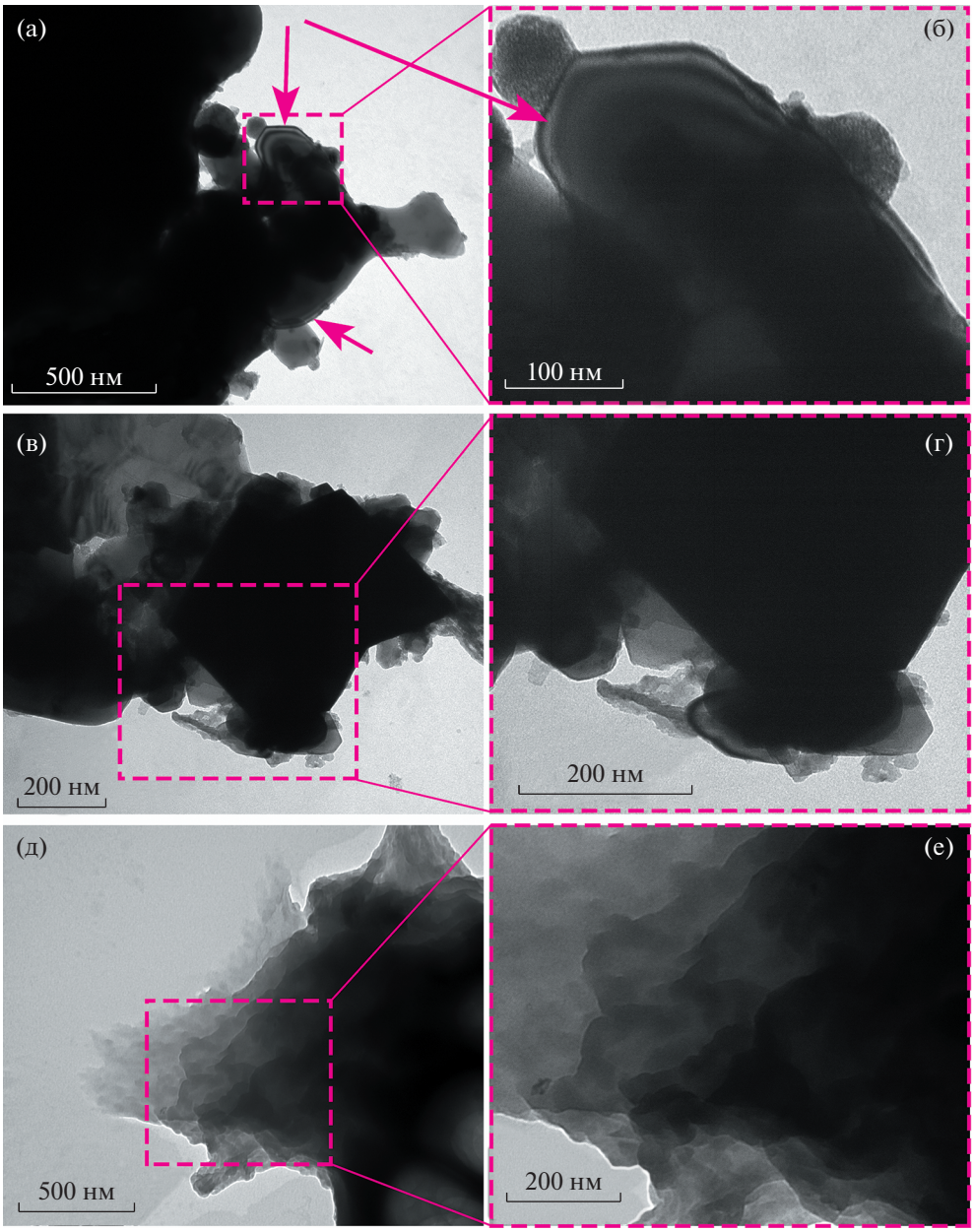


Рис. 6. Микроструктура порошка V_2AlC по данным ПЭМ, стрелки указывают на участки с муаровым узором.

584°C, однако появляется плечо при температуре 616°C. Таким образом, можно констатировать, что по мере замещения в фазе Ti_2AlC атомов титана на ванадий происходит систематическое уменьшение стойкости к окислению.

Исследование микроструктуры порошка V_2AlC методом ПЭМ (рис. 6) показало, что он представляет собой прочные сростки частиц (диаметром от 400 нм), для которых зачастую проявляется гексагональное огранение. Поскольку благодаря своей структуре соединение имеет склонность к расслаиванию, на фотографиях присутствуют участки различной толщины, а на рис. 6д, 6е зафиксирован расслоившийся скол частицы, на котором рельефно заметны ступени плоскостей. Кроме того, стрелками показаны участки частиц, на которых проявился муаровый узор, характерный для слоистых структур.

Аналогичные выводы можно сделать и для образца Ti_2AlC (рис. 7). На микрофотографиях ПЭМ видно, что порошок состоит из сросшихся агрегатов частиц размером от 200–300 нм, муаровые узоры на которых указывают на их слоистую структуру. Кроме того, на рис. 7д, 7е наблюдается пакет расслоившихся плоских частиц, также покрытых муаровым узором.

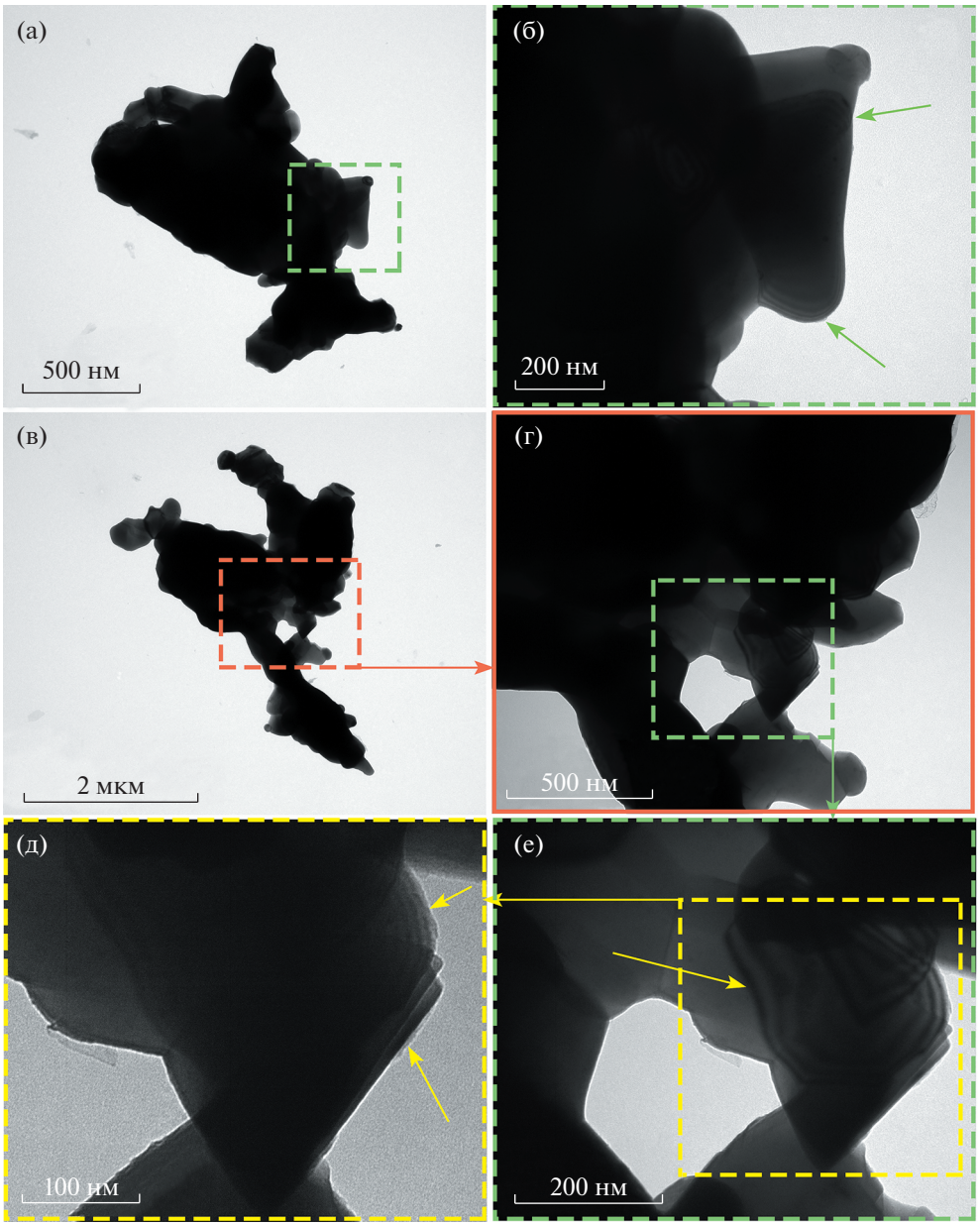


Рис. 7. Микроструктура порошка Ti_2AlC по данным ПЭМ, стрелки указывают на участки с муаровым узором.

Растровая электронная микроскопия (рис. 8) подтвердила, что образец Ti_2AlC состоит из слоистых частиц. На рис. 8а показан скол такого образования и свойственный для MAX-фаз характер распространения трещины с отклонением на отдельных слоях. При этом съемка в режиме контраста по среднему атомному номеру (рис. 8б) свидетельствует о том, что в продукте отсутствуют крупные частицы примесей, возможно их преимущественное распределение на границах зерен и между ними. Энергодисперсионный анализ показал, что мольное отношение n(Ti) : n(C) практически соответствует заданному. Содержание алюминия несколько превышает стехиометрическое соотношение Ti_2AlC, однако его меньше, чем было введено в реакцию, вероятно, вследствие его потерь в ходе синтеза, в том числе в результате окисления при нагреве до формирования защитного слоя расплава бромида калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности относительно низкотемпературного синтеза (при температурах 1000 и 1100°C) под защитным расплавом солей твердых растворов MAX-фаз в системе Ti_2AlC–V_2AlC.

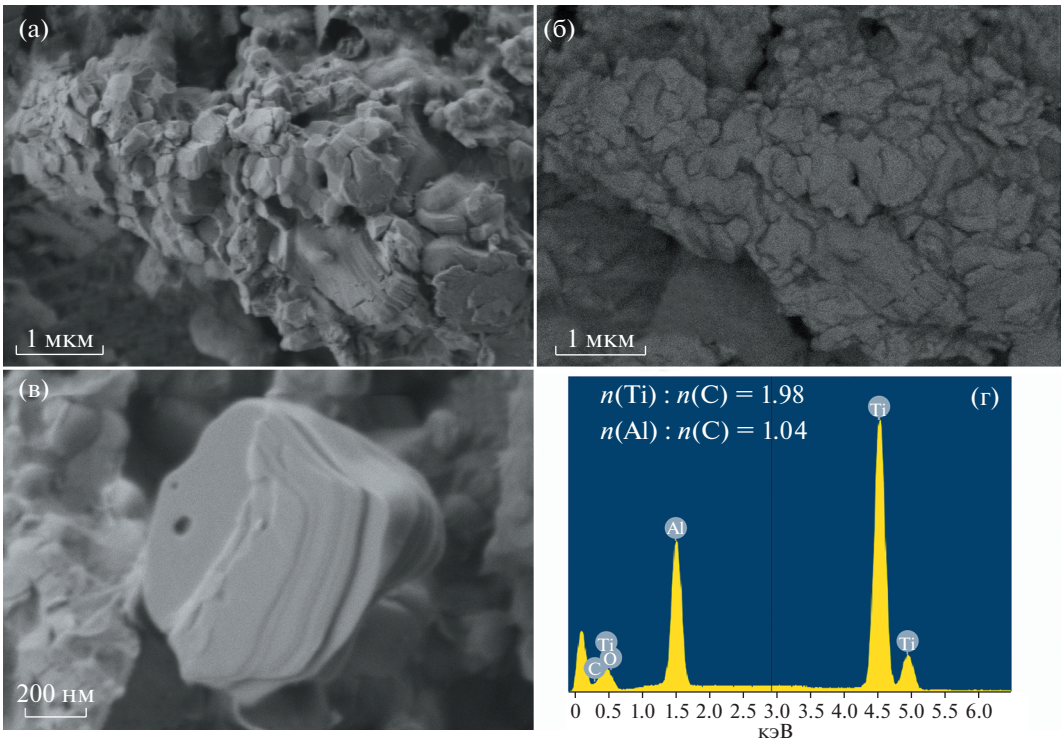


Рис. 8. Микроструктура образца Ti_2AlC (а–в) и данные энергодисперсионного анализа его поверхности (г).

Установлено, что разработанная методика позволяет получать целевые фазы, содержание которых в продукте превышает 82–86%, а также избежать образования большого количества трудноудаляемых в процессе дальнейшего получения максенов примесей, прежде всего высокодисперсных монокарбидов титана и ванадия (их содержание не превышает 1.6–4%). Кроме того, ни для одного полученного образца не наблюдалось примесей других MAX-фаз, например M_3AlC_2, как это отмечалось для сложных MAX-фаз в данной системе в некоторых литературных источниках.

Установлено, что в случае синтеза при температуре 1000°C в образцах составов Ti_1V_1AlC, $Ti_{0.5}V_{1.5}AlC$ и $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$, несмотря на формирование MAX-фаз и систематическое смещение положения рефлекса (002) по мере замены в составе атомов титана на ванадий, присутствуют очень значительные примеси Al_2O_3 и ванадия (рефлексы частично перекрываются). Полнопрофильный анализ показал, что для состава Ti_1V_1AlC параметр решетки *a* превышает таковой даже для индивидуального Ti_2AlC. Увеличение температуры синтеза до 1100°C позволило существенно сократить количество примесей, параметр *a* также уменьшился, однако все так же сильно превышает расчетные и литературные данные [50] (при соответствии с ними параметра *c*). Вероятно, такая ситуация связана не с соотношением *n*(Ti) : *n*(V) в условной плоскости M_2C, а с неупорядоченностью, которую можно нивелировать путем более высокотемпературной обработки [63].

С помощью термического анализа в интервале температур 20–1000°C на примере составов Ti_2AlC, Ti_1V_1AlC и V_2AlC показано, что по мере замены в составе MAX-фазы атомов титана на ванадий происходит уменьшение стойкости к окислению.

С применением ПЭМ и РЭМ исследованы особенности микроструктуры полученных фаз Ti_2AlC и V_2AlC.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251, https://rscf.ru/project/21-73-10251/).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // Monatsh. Chem. 1963. V. 94. № 4. P. 672. https://doi.org/10.1007/BF00913068

2. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // Monatsh. Chem. 1964. V. 95. № 2. P. 431. https://doi.org/10.1007/BF00901306
3. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1963. V. 94. № 6. P. 1198. https://doi.org/10.1007/BF00905710
4. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* // Monatsh. Chem. 1964. V. 95. № 1. P. 156. https://doi.org/10.1007/BF00909261
5. *Nowotny H., Jeitschko W., Benesovsky F.* // Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie. 1964. V. 12. № 1. P. 31.
6. *Zhou A., Liu Y., Li S. et al.* // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. № 6. P. 1194. https://doi.org/10.1007/s40145-021-0535-5
7. *Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 9. P. 6010. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01526
8. *Gonzalez-Julian J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 659. https://doi.org/10.1111/jace.17544
9. *Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 3. P. 1980. https://doi.org/10.1007/s10853-020-05359-y
10. *Lei X., Lin N.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2021. P. 1. https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1966384
11. *Fu L., Xia W.* // Adv. Eng. Mater. 2021. V. 23. № 4. P. 2001191. https://doi.org/10.1002/adem.202001191
12. *Dash A., Malzbender J., Rasinski M. et al.* // Materialia. 2022. V. 21. P. 101295. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101295
13. *Mayer G.* // Am. Ceram. Soc. Bull. 2004. V. 83. № 6. P. E5/1.
14. *Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 19. P. 5887. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77
15. *Kane K.A., Pint B.A., Mitchell D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 13. P. 6130. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.055
16. *Guo Q., Juvencio Da Silva C., Bourgeois B. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2018. V. 126. № 1. P. 16. https://doi.org/10.2109/jcersj2.17027
17. *Guo Q., da Silva C.V.J., Bourgeois B.B. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 16. P. 13047. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.149
18. *Silvestroni L., Melandri C., Gonzalez-Julian J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 6064. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.029
19. *Shahedi Asl M., Nayebi B., Akhlaghi M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 1. P. 817. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.193
20. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001
21. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 1. P. 30. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020
22. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1405. https://doi.org/10.1134/S003602362109014X
23. *Kemp J.W., Diaz A.A., Malek E.C. et al.* // Addit. Manuf. 2021. V. 44. P. 102049. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102049
24. *Thimmappa S.K., Golla B.R., Pitchuka S.B. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 22184. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.241
25. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1596. https://doi.org/10.1134/S0036023620100198
26. *Huo X., Zhong J., Yang Z. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 46. P. 55112. https://doi.org/10.1021/acsami.1c16706
27. *Lu B., Zhu Z., Ma B. et al.* // Small. 2021. V. 17. № 46. P. 2100946. https://doi.org/10.1002/smll.202100946
28. *Li S.-S., Cui X.-H., Li X.-H. et al.* // Vacuum. 2022. V. 196. P. 110774. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110774
29. *Zhang M., Yang Y., Wang Y. et al.* // Food Control. 2022. V. 132. P. 108532. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108532
30. *Xu Q., Zong B., Li Q. et al.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 424. P. 127492. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127492
31. *Pazniak H., Plugin I.A., Loes M.J. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3195. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02223
32. *Pazniak H., Varezhnikov A.S., Kolosov D.A. et al.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. № 52. P. 2104878. https://doi.org/10.1002/adma.202104878
33. *Michael J., Qifeng Z., Danling W.* // Nanomater. Nanotechnol. 2019. V. 9. https://doi.org/10.1177/1847980418824470
34. *Zheng X.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 899. P. 163275. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163275
35. *Liu C., Zhou J., Li X. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 431. P. 133838. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133838
36. *Najam T., Shah S.S.A., Peng L. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 454. P. 214339. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214339
37. *Cao Y., Guo Y., Chen Z. et al.* // Nano Energy. 2022. V. 92. P. 106689. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106689
38. *Li G., Zhong X., Wang X. et al.* // Bioact. Mater. 2022. V. 8. P. 409. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.021
39. *He Q., Hu H., Han J. et al.* // Mater. Lett. 2022. V. 308. P. 131100. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131100
40. *Bao W., Wang X.-G., Ding H. et al.* // Scripta Mater. 2020. V. 183. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.015
41. *Chen X.H., Zhai H.X., Li S.B. et al.* // Adv. Mater. Res. 2010. V. 105–106. P. 83. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.83

42. *Bowden D., Ward J., Middleburgh S. et al.* // Acta Mater. 2020. V. 183. P. 24. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.049
43. *Dash A., Vaßen R., Guillon O. et al.* // Nat. Mater. 2019. V. 18. № 5. P. 465. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0328-1
44. *Liu A., Yang Q., Ren X. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008
45. *Luo W., Liu Y., Wang C. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697. https://doi.org/10.1039/D1TC01338F
46. *Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020
47. *Wang B., Zhou A., Hu Q. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2017. V. 14. № 5. P. 873. https://doi.org/10.1111/ijac.12723
48. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. https://doi.org/10.1111/jace.17582
49. *Gupta S., Barsoum M.W.* // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 2. P. D24.
50. *Manoun B., Zhang F., Saxena S.K. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 24. P. 246215. https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/24/246215
51. *Zou H., Li X., Zhang C. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 6. P. 8338. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.196
52. *Zou H., Li X., Zhang C. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 20. P. 28288. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.245
53. *Yazdanparast S., Soltanmohammad S., Fash-White A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 17. P. 20129. https://doi.org/10.1021/acsami.0c03181
54. *Wang Y., Zheng W., Zhang P. et al.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 18. P. 11991. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03756-6
55. *Bärmann P., Haneke L., Wrogemann J.M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 22. P. 26074. https://doi.org/10.1021/acsami.1c05889
56. *Sridharan S., Nowotny H., Wayne S.F.* // Monatshefte fur Chemie Chem. Mon. 1983. V. 114. № 2. P. 127. https://doi.org/10.1007/BF00798317
57. *Schuster J.C., Nowotny H.* // Z. Metallkd. 1980. V. 71. № 6. P. 341. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q = RN:11558060
58. *Herlinger E.* // Z. Angew. Chem.1929. V. 42. № 30. P. 797. https://doi.org/10.1002/ange.19290423015
59. *Wyckoff R.W.G.* // Structure of Crystals. Second edition., The Chemical Catalog Company. INC. New York, 1931.
60. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
61. *Novoselova T., Malinov S., Sha W. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 371. № 1–2. P. 103. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.015
62. *Hull A.W.* // Phys. Rev. 1922. V. 20. P. 113.
63. *Dahlqvist M., Rosen J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 47. P. 31810. https://doi.org/10.1039/C5CP06021D

EDN: UDSVAD
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 646–652

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478.01+661.571.1

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ СИНТЕЗА ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2022 г.
Д. А. Козлов[a, b], К. А. Артамонов[a], А. О. Ревенко[a], К. М. Хазова[a], Р. Г. Чумаков[c], А. В. Гаршев[a, *]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*
[b] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
[c] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*
**e-mail: garshev@inorg.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.
После доработки 26.11.2021 г.
Принята к публикации 30.11.2021 г.

Материалы на основе графитоподобного нитрида углерода (g-C_3N_4) активно исследуются как перспективные фотокатализаторы различных реакций, в том числе образования пероксида водорода. Исследовано влияние параметров синтеза g-C_3N_4, полученного термолизом меламина, мочевины и тиомочевины, на его состав и фотокаталитическую активность. Фотокаталитическая активность полученных материалов исследована как в окислительной реакции разложения органического красителя, так и восстановления кислорода с образованием пероксида водорода. Показано, что несмотря на результаты исследования, доказывающие неполноту поликонденсации после термолиза, полученные образцы демонстрируют высокие значения фотокаталитической активности. В работе продемонстрировано, что фотокаталитическая активность образцов, полученных при 550°C, в 2–4 раза выше, чем образцов, синтезированных при 500 и 600°C. Показано, что в случае получения g-C_3N_4 из тиомочевины максимальную активность фотокатализатор проявляет при синтезе на воздухе, тогда как в случае меламина и мочевины оптимальной атмосферой синтеза является азот.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, фотокатализ
DOI: 10.31857/S0044457X22050105

ВВЕДЕНИЕ

Графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4) является перспективным полупроводниковым материалом, который активно исследуется в последнее время и может быть использован как эффективный фотокатализатор [1–5], электрокатализатор [6–8], материал для светоизлучающих устройств [9] и суперконденсаторов [10]. g-C_3N_4 удовлетворяет многим требованиям, предъявляемым к фотокатализаторам, а именно: является термически и химически стабильным [11, 12], имеет подходящее расположение валентной зоны и зоны проводимости [13, 14], может быть синтезирован из доступных веществ, таких как меламин, мочевина, тиомочевина, дициандиамид [15, 16], а также имеет небольшую ширину запрещенной зоны, за счет чего поглощает излучение видимого диапазона. Благодаря таким свойствам графитоподобный нитрид углерода рассматривается как перспективный фотокатализатор для разложения воды с образованием газообразных кислорода и водорода, восстановления CO_2 и окисления различных органических загрязнителей.

Одним из перспективных и активно исследуемых в последнее время фотокаталитических процессов является процесс генерации пероксида водорода [17–20]. Будучи безопасным для хранения, пероксид водорода является отличным экологически чистым окислителем, добавляется также в ходе процессов в органическом синтезе, биомедицине, биосенсорике [21–25]. Из-за отсутствия газообразной кислородно-водородной смеси при синтезе фотокаталитический способ получения пероксида водорода является потенциально более выгодным и экологически безопасным. Поскольку фотокаталитическое образование пероксида водорода связано с восстановлением кислорода, требуемые фотокатализаторы должны иметь высокий восстановительный потенциал фотогенерированных электронов. Для этих целей может подходить графитоподобный нитрид углерода вследствие высокого положения

зоны проводимости при небольшой ширине запрещенной зоны. Несмотря на то что материалы на основе графитоподобного нитрида углерода могут показывать высокую активность при фотокаталитическом синтезе пероксида водорода, большинство работ посвящено фотокатализу на композитных материалах, тогда как исследованию влияния параметров синтеза g-C_3N_4 на его свойства уделяется недостаточно внимания.

Исследования образования графитоподобного нитрида углерода показали, что при использовании мочевины и тиомочевины поликонденсация g-C_3N_4 идет через образование меламина с последующим формированием гептазиновых звеньев и их дальнейшим соединением [15]. При этом как состав, так и структура конечного нитрида углерода зависит от полноты поликонденсации гептазиновых звеньев, что определяется условиями синтеза, такими как температура, продолжительность и атмосфера отжига.

В представленной работе изучено влияние некоторых параметров синтеза графитоподобного нитрида углерода на активность получаемых фотокатализаторов при генерации пероксида водорода. Образцы были получены термолизом мочевины, меламина и тиомочевины на воздухе и в атмосфере азота в интервале температур 500–600°C. Поскольку температурный интервал, в котором формируется g-C_3N_4, близок к температуре его разложения (~650°C), особое внимание в представленной работе уделено оценке выхода реакций синтеза образцов, полноте формирования графитоподобной структуры и концентрации функциональных групп на поверхности. Полученные материалы были исследованы с точки зрения состава и структуры, а их фотокаталитическая активность (**ФКА**) была измерена как в реакциях разложения модельного органического красителя, так и в реакциях фотокаталитического образования пероксида водорода в водно-спиртовой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы графитоподобного нитрида углерода были получены методом термического разложения органических прекурсоров с высоким содержанием азота в составе (меламин, мочевина, тиомочевина). Навеску прекурсора массой 5 г помещали в закрытый фарфоровый тигель и отжигали при температуре 500–600°C в течение 1–4 ч в муфельной печи на воздухе или в трубчатой печи в потоке азота. Во всех экспериментах скорость нагрева составляла 5 град/мин. Полученные образцы, содержащие g-C_3N_4, исследовали без дальнейшей очистки.

Исследование методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре с вращающимся анодом D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано) с использованием Cu$K_{\alpha1,2}$-излучения и графитового монохроматора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (**РФЭС**) регистрировали на установке ESCA синхротронной станции NanoPES (Курчатовский источник синхротронного излучения НИЦ Курчатовский институт), оснащенной полусферическим анализатором энергии электронов высокого разрешения SPECS Phoibos 150 с монохроматическим источником рентгеновского излучения (AlK_α, энергия возбуждения 1486.61 эВ, ΔE = 0.2 эВ) [26]. Для измерения порошкообразные образцы запрессовывали в индиевую фольгу и прикрепляли к манипулятору.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Содержание углерода, водорода и азота было измерено при помощи CHN-анализатора EA 1108 (Carlo Erba Instruments, Италия).

Измерения удельной площади поверхности производили методом низкотемпературной сорбции азота при T = 77 K на приборе NOVA 4200e (Quantachrome, США). Предварительную дегазацию образцов проводили при температуре 200°C в вакууме в течение 2 ч. Полученные изотермы адсорбции–десорбции были использованы для определения величины удельной площади поверхности образцов по модели Брунауэра–Эммета–Теллера.

При измерении кинетики фотокаталитического образования пероксида водорода к 2.5 мл водной суспензии фотокатализатора с концентрацией 0.1 мг/мл добавляли 0.2 мл этанола и 0.3 мл 0.1 М раствора фосфатного буфера. Облучение суспензии проводили при помощи УФ-лампы (излучение с длиной волны 366 нм) прибора TLC Visualizer 2 (CAMAG, Швейцария) при перемешивании. Концентрацию выделившегося пероксида водорода определяли по специфической ферментной реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (**ТМБ**) пероскидазой хрена, для этого аликвоты объемом 60 мкл отбирали каждые 5 мин и добавляли в 96-луночный планшет со смесью 204 мкл 0.1 М фосфатного буфера, 6 мкл 5×10^{-5} М раствора пероксидазы хрена и 30 мкл 10^{-3} М спиртового раствора ТМБ. Концентрацию окисленного ТМБ определяли спектрофотометрически с использованием спектрометра SPECTROstar Nano (BMG Labtech, Германия) с точностью ± 0.003 опт. ед.

Измерения фотокаталитических свойств полученных образцов в реакции разложения модельного красителя метиленового синего проводили с использованием ранее описанной измери-

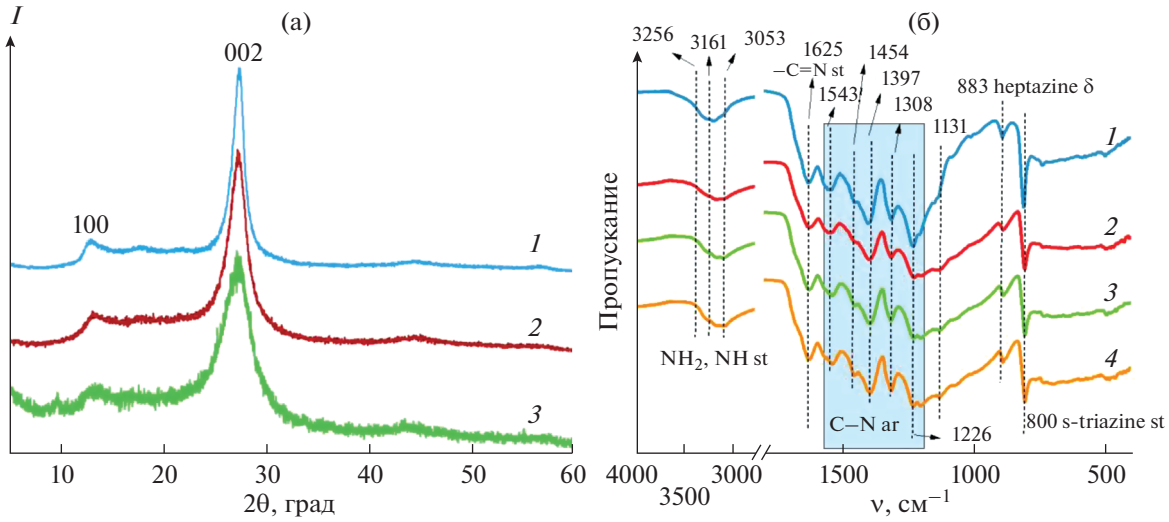


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов g-C_3N_4, полученных полученных отжигом при 550°C в течение 1 ч на воздухе: *1* – меламина, *2* – тиомочевины, *3* – мочевины, *4* – меламина в азоте.

тельной установки проточного типа [27, 28]. Диспергированную навеску фотокатализатора облучали излучением УФ-диапазона с помощью погруженной в реакционную смесь цилиндрической ртутной лампы высокого давления мощностью 5.5 Вт. В качестве модельного красителя использовали метиленовый синий с концентрацией 25 мг/л. Во время эксперимента при помощи перистальтического насоса производился непрерывный отбор проб и перекачивался через U-образную кювету, в которой каждые 3 с измерялся спектр оптического поглощения. Спектры измеряли при помощи ксеноновой лампы HRX-2000 (Ocean Optics, США) мощностью 500 Вт и спектрофотометра QE65000 (Ocean Optics, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов g-C_3N_4 проводили как на воздухе, так и в атмосфере азота при температурах 500–600°C. При этом увеличение продолжительности и температуры отжига приводило к уменьшению выхода продукта для всех прекурсоров.

Таблица 1. Результаты CHN-анализа образцов, полученных отжигом различных прекурсоров при 550°C в атмосфере азота в течение 4 ч

Прекурсор	C	N	H	N/C
	ат. %			
Меламин	35	51	14	1.46
Мочевина	32	43	25	1.35
Тиомочевина	37	54	9	1.46

Использование мочевины в качестве прекурсора в процессе отжига в течение 4 ч при 600°C приводило к ее полному разложению на воздухе, тогда как тиомочевина в данных условиях полностью разлагалась в азоте. Все полученные образцы представляют однофазный нитрид углерода с гептазиновой структурой, типичные дифрактограммы g-C_3N_4 представлены на рис. 1а. По результатам рентгенофазового анализа (**РФА**) образцов, синтезированных из меламина, зарегистрированы пики с меньшими полуширинами, что, вероятно, вызвано увеличением областей когерентного рассеяния и уменьшением количества дефектов в структуре. В случае использования мочевины и тиомочевины в качестве прекурсоров рефлексы на дифрактограмме значительно уширены, что свидетельствует о слабой упорядоченности структуры полученных образцов.

ИК-спектроскопия полученных образцов также подтверждает образование графитоподобного нитрида углерода (рис. 1б). В спектрах всех образцов присутствуют колебания связей –C=N (1625 см$^{-1}$), колебания, соответствующие гептазиновому (883 см$^{-1}$) и триазиновому фрагментам (800 см$^{-1}$), колебания ароматичных колец (1550–1300 см$^{-1}$), а также остатков неконденсированных промежуточных продуктов реакции, содержащих –NH- и –NH_2-группы (3300–3050 см$^{-1}$). Наличие аминогрупп указывает на то, что процесс поликонденсации полностью не завершился.

По результатам CHN-анализа (табл. 1), полученные образцы содержат в составе водород, а доля азота завышена по сравнению с номинальным составом g-C_3N_4 (N/C = 1.33) и лежит в диапазоне 1.35–1.46. Такие значения N/C, как и результаты ИК-спектроскопии, указывают на наличие в

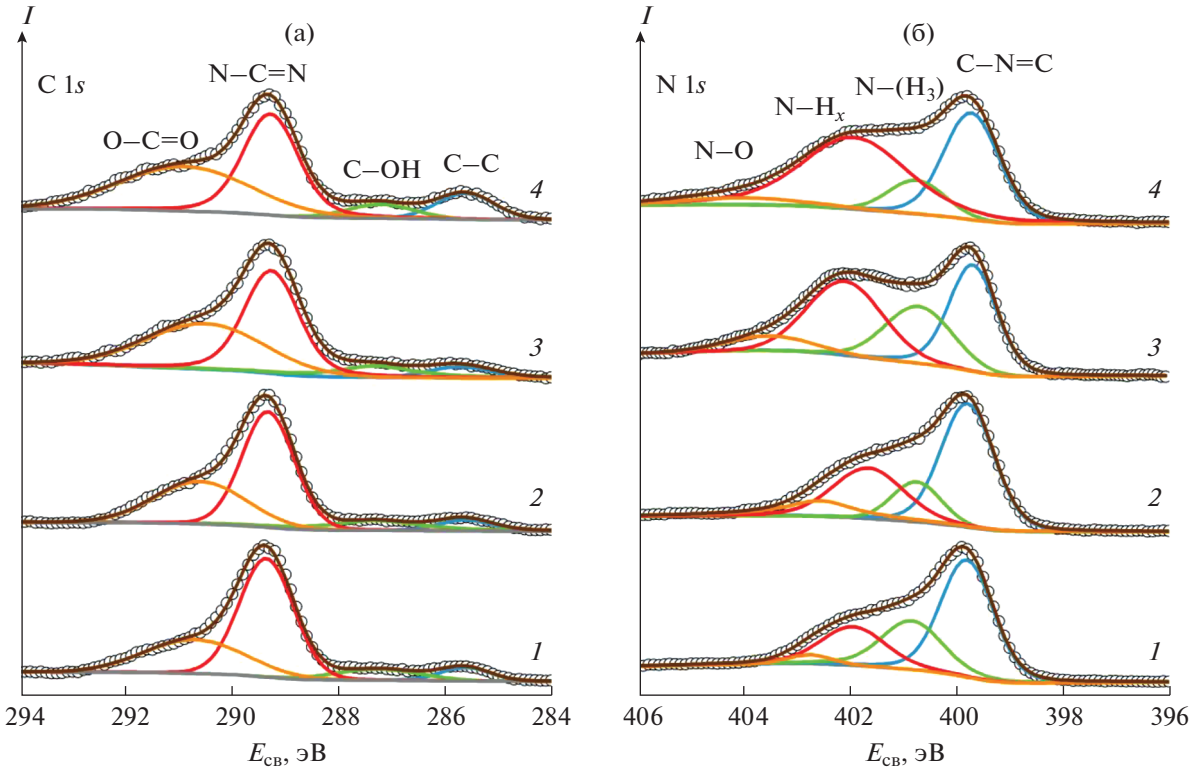


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий C1*s* (а) и N1*s* (б) образцов g-C_3N_4, полученных отжигом при 550°C в течение 1 ч: *1* – мочевины на воздухе, *2* – меламина в азоте, *3* – тиомочевины на воздухе, *4* – тиомочевины в азоте.

структуре g-C_3N_4 неконденсированных фрагментов при термолизе органических прекурсоров. Тем не менее в случае поликонденсированных одномерных цепей гептазиновых звеньев состав близок к $C_6N_9H_4$ (N/C = 1.5), что превышает полученные нами значения и указывает на наличие в структуре двумерных слоев нитрида углерода с гептазиновой структурой.

Неполное соединение поликонденсированных гептазиновых цепей в двумерные слои также подтверждается результатами РФЭС (рис. 2, табл. 2). Так, в спектрах РФЭС в области энергии связи линии C1*s* присутствует основной пик, соответствующий углероду в структуре g-C_3N_4, а именно N–C=N (289.3 эВ), а также пики дополнительных примесей на поверхности: C–C (285.6 эВ), C–OH (287.2 эВ), O–C=O (291 эВ). В спектрах РФЭС в области энергии связи линии N1*s* присутствуют пики, отвечающие атомам азота в графитоподобном нитриде углерода: C–N=C (399.7 эВ) и N–(C_3) (400.7 эВ), а также NH_x (401–402 эВ) и N–O (402–403 эВ), соответствующие азоту в примесях и функциональных группах на поверхности. Таким образом, с учетом результа-

Таблица 2. Результаты количественного анализа РФЭС образцов g-C_3N_4, полученных термолизом различных прекурсоров

Прекурсор, атмосфера отжига	Доля атомов углерода по РФЭС, %				Доля атомов азота по РФЭС, %			
	O–C=O	N–C=N	C–OH	C–C	C–N=C	N–(C_3)	N–H_x	N–O
Мочевина, воздух	29	56	8	6	49	14	27	11
Меламин, азот	32	52	10	5	51	25	21	3
Тиомочевина, воздух	40	46	9	6	34	24	35	8
Тиомочевина, азот	41	42	6	11	36	11	48	5

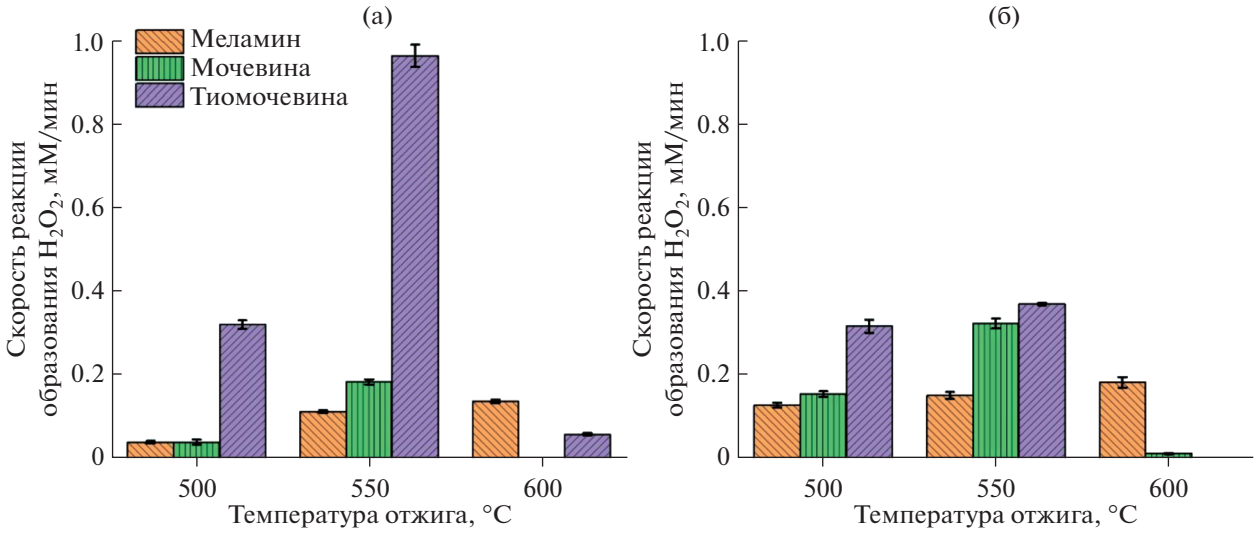


Рис. 3. Зависимости скорости реакции образования пероксида водорода от температуры синтеза g-C_3N_4 на воздухе (а) и в атмосфере азота (б) в течение 4 ч.

тов CHN-анализа, ИК-спектроскопии и РФЭС можно заключить, что в полученных образцах присутствует значительная доля не полностью конденсированных гептазиновых слоев.

Исследование ФКА полученных образцов g-C_3N_4 проводили в реакции разложения модельного красителя метиленового синего и фотокаталитического восстановления кислорода, растворенного в водно-спиртовой смеси, до пероксида водорода. Поскольку положения валентной зоны и зоны проводимости нитрида углерода имеют более отрицательный потенциал по сравнению с оксидными полупроводниками, фотогенерированные электроны могут активно участвовать в реакциях восстановления.

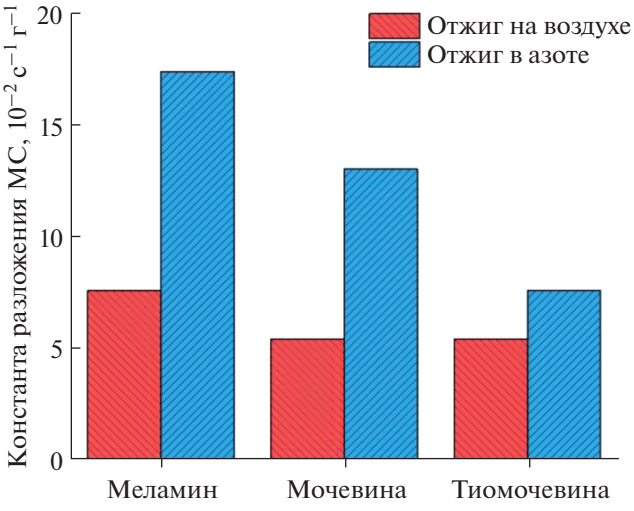


Рис. 4. Константы скорости реакции фотокаталитического разложения метиленового синего в присутствии фотокатализаторов g-C_3N_4, полученных отжигом в различной атмосфере при 550°С в течение 1 ч.

На рис. 3 показаны значения констант скоростей фотокаталитического образования пероксида водорода в присутствии катализаторов, полученных отжигом на воздухе и в азоте в течение 4 ч. В случае образцов g-C_3N_4, полученных отжигом мочевины, большие значения скоростей реакции наблюдаются при синтезе в атмосфере азота. Это может быть связано с меньшей стабильностью полученных образцов к окислению и дальнейшему разложению в процессе синтеза, что также подтверждается низкими выходами реакций образования g-C_3N_4 из мочевины на воздухе по сравнению с атмосферой азота. Образцы, полученные из тиомочевины, напротив, имеют бóльшую активность после синтеза в атмосфере азота. Сравнение спектров РФЭС показало, что при синтезе в атмосфере азота образцы g-C_3N_4 из тиомочевины имеют в составе значительно больше аминогрупп, что указывает на меньшую поликонденсацию по сравнению с образцами из тиомочевины, полученными на воздухе.

Полученные из меламина образцы g-C_3N_4 демонстрируют меньшие значения константы образования H_2O_2 по сравнению с образцами, полученными из других прекурсоров. Несмотря на бóльшую, по данным РФА, кристалличность образцов, полученных термолизом меламина, они имеют сравнительно низкую активность, что можно объяснить малой удельной площадью поверхности. Так, по данным низкотемпературной

сорбции азота, образец g-C_3N_4, полученный термолизом меламина при 550°C в течение 4 ч в атмосфере азота, имеет удельную площадь поверхности ~8 м^2/г, тогда как полученные в аналогичных условиях из мочевины и тиомочевины образцы g-C_3N_4 – 26 и 23 м^2/г соответственно.

Исследование фотокаталитической активности полученных образцов g-C_3N_4 в реакции разложения модельного красителя метиленового синего (рис. 4) показало, что для образцов, полученных в азоте, характерны бóльшие значения константы разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние параметров синтеза графитоподобного нитрида углерода, полученного из различных прекурсоров, на его фотокаталитическую активность. Показано, что выбранные условия синтеза не обеспечивают полноту поликонденсации графитоподобной структуры: во всех представленных образцах присутствует значительная доля аминогрупп на поверхности. Тем не менее полученные образцы обладают высокой фотокаталитической активностью в реакциях образования пероксида водорода (до 1 мМ/мин) и разложения метиленового синего (1.8×10^{-1} г$^{-1}$ с$^{-1}$), а ключевыми параметрами, определяющими ФКА g-C_3N_4, являются температура и атмосфера синтеза. В случае образцов, полученных из меламина и мочевины, бóльшую активность проявляют продукты, синтезированные в атмосфере азота, тогда как при использовании тиомочевины в качестве прекурсора максимальная активность наблюдается при синтезе на воздухе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90333. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ им. М.В. Ломоносова по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука” и в рамках Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang Y.M., An C.W., Zhang D.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 679. https://doi.org/10.1134/S0036023621050223
2. *Zhu J., Xiao P., Li H. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 19. P. 16449. https://doi.org/10.1021/am502925j
3. *Cao S., Low J., Yu J. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 13. P. 2150. https://doi.org/10.1002/adma.201500033
4. *Wang X., Blechert S., Antonietti M.* // ACS Catal. 2012. V. 2. № 8. P. 1596. https://doi.org/10.1021/cs300240x
5. *Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Popkov V.I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 4. P. 494. https://doi.org/10.1134/S1070427220040035
6. *Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Lobinsky A.A. et al.* // Semiconductors. 2019. V. 53. № 16. P. 2072. https://doi.org/10.1134/S106378261912008X
7. *Wang L., Daoud W.A.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 324. P. 532. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.110
8. *Shinde S.S., Sami A., Lee J.-H.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 23. P. 3873. https://doi.org/10.1002/cctc.201500701
9. *He L., Fei M., Chen J. et al.* // Mater. Today. 2019. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.06.008
10. *Zhou S.-X., Tao X.-Y., Ma J. et al.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.019
11. *Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G.* // Langmuir. 2009. V. 25. № 17. P. 10397. https://doi.org/10.1021/la900923z
12. *Gillan E.G.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 12. P. 3906. https://doi.org/10.1021/cm000570y
13. *Zheng Y., Lin L., Wang B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 44. P. 12868. https://doi.org/10.1002/anie.201501788
14. *Li X., Yu J., Low J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 6. P. 2485. https://doi.org/10.1039/C4TA04461D
15. *Papailias I., Giannakopoulou T., Todorova N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 358. P. 278. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097
16. *Zhao Z., Sun Y., Luo Q. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 14643. https://doi.org/10.1038/srep14643
17. *Hou H., Zeng X., Zhang X.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 40. P. 17356. https://doi.org/10.1002/anie.201911609
18. *Chu C., Huang D., Zhu Q. et al.* // ACS Catal. 2019. V. 9. № 1. P. 626. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03738
19. *Shiraishi Y., Kanazawa S., Kofuji Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 49. P. 13454. https://doi.org/10.1002/anie.201407938

20. *Sahel K., Elsellami L., Mirali I. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2016. V. 188. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.044

21. *Dong H., Guan X., Wang D. et al.* // Chemosphere. 2011. V. 85. № 7. P. 1115. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.029

22. *Baciocchi R., Boni M.R., D'Aprile L.* // J. Hazard. Mater. 2004. V. 107. № 3. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.09.008

23. *Jóźwiakowski K., Marzec M., Fiedurek J. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 173. P. 357. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.047

24. *Wang T., Yang L., Zhang B. et al.* // Colloids Surf., B: Biointerfaces. 2010. V. 80. № 1. P. 94. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.041

25. *Simonova O.R., Zdanovich S.A., Zaitseva S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1006. https://doi.org/10.1134/S0036023620070207

26. *Lebedev A.M., Menshikov K.A., Nazin V.G. et al.* // J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 5. P. 1039. https://doi.org/10.1134/S1027451021050335

27. *Lebedev V.A., Sudin V. V., Kozlov D.A. et al.* // Nanotechnologies Russ. 2016. V. 11. № 1–2. P. 20. https://doi.org/10.1134/S1995078016010092

28. *Kozlov D.A., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // Molecules. 2019. V. 25. № 1. P. 154. https://doi.org/10.3390/molecules25010154

EDN: GTOHHV
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 5, с. 653–660

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-31+666-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г.
О. Н. Доронин[a], Н. И. Артеменко[a], П. А. Стехов[a, *], П. С. Мараховский[a], В. Л. Столярова[b], В. А. Ворожцов[b]

[a] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – ВИАМ, ул. Радио, Москва, 105005 Россия*
[b] *Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*
**e-mail: o-doronin@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.
После доработки 29.11.2021 г.
Принята к публикации 04.12.2021 г.

В продолжение изучения потенциальных возможностей разработки высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, в настоящей работе обсуждаются результаты исследования влияния компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2. Показано, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в трехкомпонентной системе Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2. При равном содержании оксидов гадолиния и гафния (от 10 до 15 мол. %) и содержании оксида циркония не менее 70 мол. % термический коэффициент линейного расширения (α_L) керамических материалов системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 изменяется от 7.4×10^{-6} до 10.5×10^{-6} при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности (0.98–1.35 Вт/(м K)).

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, оксид гадолиния, оксид циркония, оксид гафния
DOI: 10.31857/S0044457X22050063

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективным средством защиты рабочих газотурбинных двигателей (**ГТД**) от воздействия высокотемпературных продуктов сгорания топлива являются теплозащитные покрытия (**ТЗП**), применение которых позволяет предотвратить прямое действие высокотемпературных газовых потоков непосредственно на поверхность охлаждаемых рабочих лопаток ГТД. ТЗП состоит из внешнего керамического слоя и внутреннего жаростойкого соединительного слоя. В основном в качестве материала керамического слоя в России и за рубежом применяют диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. Диоксид циркония в сравнении с другими оксидами имеет низкую теплопроводность (<3 Вт/(м K)) и относительно высокий коэффициент термического линейного расширения (**ТКЛР**), достигающий значений до 12×10^{-6}, что обеспечивает высокий теплозащитный эффект покрытия и удовлетворительную совместимость с металлической подложкой [1, 2].

Из-за низкой теплопроводности на уровне $\lambda = 1.95$–2.44 Вт/(м K) вышеуказанную керамику используют в составе ТЗП [3]. Существует также предел эксплуатации циркониевой керамики в составе ТЗП на лопатках турбины газотурбинного двигателя, ограниченный температурой 1200°C [4]. При превышении данной температуры керамический слой начинает скалываться вследствие фазовых переходов. Современные ГТД двойного назначения функционируют при рабочих температурах около 1200°C, и для повышения их рабочих характеристик необходимо преодолеть указанный порог рабочих температур [5–11].

В связи с этим в настоящее время ведется поиск альтернативного варианта для замены диоксида циркония в составе ТЗП с рабочей температурой, превышающей 1250°C. Поскольку коэффициент теплопроводности многих оксидов металлов не превышает 2–4 Вт/(м K), основной проблемой является обеспечение высоких ($\alpha_L > 8 \times 10^{-6}$ 1/K) и стабильных значений ТКЛР во всем температурном диапазоне [1, 3].

Одним из перспективных направлений решения проблемы ограничения максимальной рабо-

чей температуры керамического слоя ТЗП на основе оксида циркония является стабилизация его при помощи добавления оксидов самария, гадолиния, гольмия, гафния, лантана и иных редкоземельных металлов [12–17]. Очень перспективным является цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, у которого наблюдается структурная и фазовая стабильность при температурах выше 1300°C и низкая теплопроводность (~1.0 Вт/(м K)). Однако данное соединение имеет низкий ТКЛР $\alpha = (6–8) \times 10^{-6}$ 1/K [1, 18–20], что несовместимо с соединительным слоем, состоящим из сплавов системы NiCrAlY и имеющим ТКЛР $\alpha > 12 \times 10^{-6}$ 1/K.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что исследование свойств трехкомпонентных систем керамики, в частности на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, представляет перспективное научное направление и, возможно, позволит увеличить технические характеристики ГТД [1, 21].

Таким образом, настоящая работа является продолжением цикла фундаментальных и прикладных исследований, начатых ранее [1, 21], для изучения возможности создания высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Керамика на основе оксида гафния обладает фазовой и структурной стабильностью до 1700°C и имеет низкий коэффициент теплопроводности при температурах выше 1100°C ($\lambda \leq 1.8–2.9$ Вт/(м K)) [1, 4]. Однако низкое значение ТКЛР ($(6.1–7.06) \times \times 10^{-6}$ 1/K) не позволяет использовать оксид гафния без введения компонентов, повышающих эту величину до значений, близких к металлам.

Анализ физических и химических свойств оксидов циркония и гафния позволил предположить, что варьирование ТКЛР в указанной системе возможно в той или иной мере за счет изменения соотношения указанных компонентов. При этом диаграмма состояния бинарной системы ZrO_2–HfO_2 демонстрирует достаточно хорошую совместимость этих оксидов [22]. По этой причине можно ожидать бóльшую стабильность системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 по сравнению с исследованной ранее системой Sm_2O_3–Y_2O_3–HfO_2 [1].

Из анализа диаграмм состояния бинарных систем Gd_2O_3–ZrO_2 [23, 24] и Gd_2O_3–HfO_2 [25] следует, что указанные оксидные системы характеризуются высоким уровнем нестабильности при изменении состава, связанным с образованием большого количества фаз, включая фазы пирохлора, флюорита, а также кубическую, гексагональную, тетрагональную и моноклинную фазы. В связи с этим крайне затруднителен аналитический выбор наиболее перспективных составов этой системы для достижения указанных целей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 использовали порошки соответствующих оксидов. Содержание основного оксида в порошке – Gd_2O_3 марки ГдО-Г– составляло 99.99 мас. %, ZrO_2 марки ЦрО-1 – 99.95 мас. %, HfO_2 марки ГФО-1 – 99.8 мас. %.

Для формирования керамических цилиндрических штабиков высотой 30 ± 5 мм и диаметром 32 ± 3 мм часть исходного порошка измельчали до фракции <5 мкм, оставшуюся крупную фракцию отсеивали. Затем исходные оксиды смешивали в следующей пропорции: ~80% фракции 5–100 мкм, ~20% фракции 0–5 мкм. Взвешивание исходных компонентов проводили на лабораторных весах SartoriusBP 221S с точностью до 0.0001 г. В полученную смесь добавляли от 3 до 10% поливинилового спирта.

Диаграмма состояния системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, на которой отмечены выбранные составы, представлена на рис. 1.

Далее проводили двухстадийную термообработку полученных штабиков. Первая, низкотемпературная (350°C) стадия предназначена для удаления из штабика органической связки, вторая, высокотемпературная (>1600°C) – для проведения твердофазного синтеза и снижения пористости.

Для определения состава полученных штабиков после твердофазного синтеза были выполнены металлофизические и металлографические исследования на растровом электронном микроскопе QuantaInspect F50 фирмы FEI (Голландия) с использованием энергодисперсионного анализатора EDS фирмы Edax (США). Для подтверждения соответствия состава полученных образцов расчетным составам (“по синтезу”) было найдено по области 800 × 800 мкм среднеинтегральное значение массовой доли основных элементов (Gd, Zr и Hf) в образцах. Результаты определения содержания основных элементов в составе синтезированных образцов приведены в табл. 1 в строках “по анализу”. В среднем отклонение расчетного состава от полученного не превышает 7%, что обусловлено погрешностью метода МРСА.

Исследование теплофизических свойств синтезированных образцов выполнено в температурном интервале 20–1400°C по разработанным ранее методикам. Определение теплоемкости образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 26] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия). Температуропроводность образцов определяли методом лазерной вспышки по методике [1,

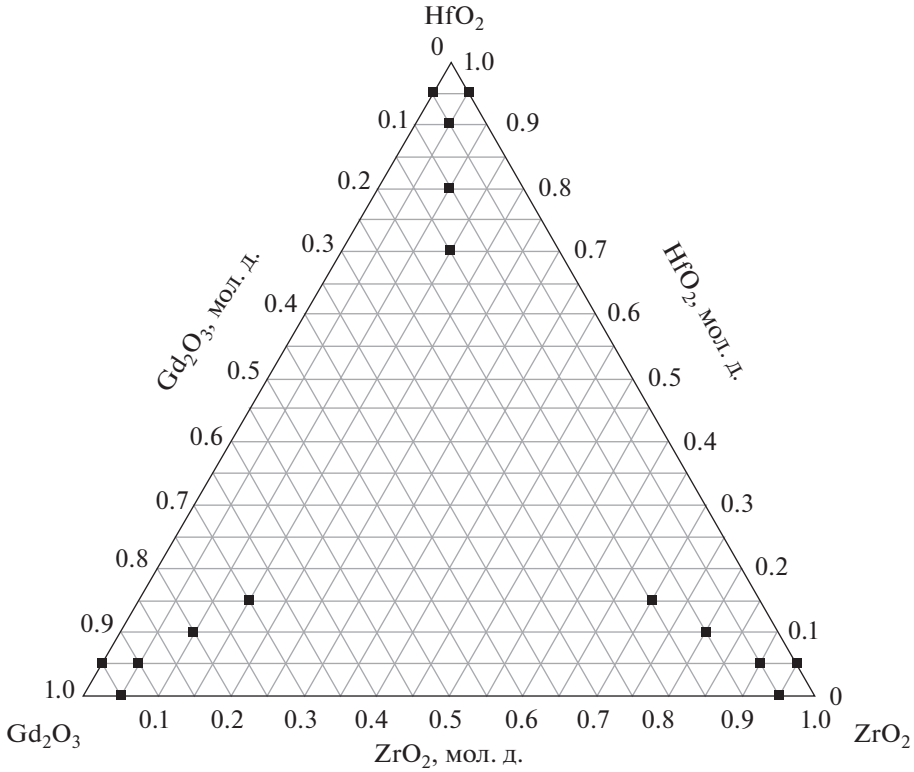


Рис. 1. Диаграмма Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2.

27] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия). Плотность рассматриваемой керамики была получена методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония). ТКЛР изученных образцов определены дилатометрическим методом согласно [1, 28, 29] на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия).

Следует отметить, что для исследования физико-химических свойств было синтезировано по три образца каждого состава, причем при наличии существенных (>15%) отклонений в значениях физико-химических свойств проводили дополнительный синтез образца такого же состава. В дальнейших расчетах учитывали результаты для трех наиболее близких по физико-химическим свойствам образцов.

На основании полученных данных проводили расчет коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$ образца исследуемого состава по формуле [1, 30]:

$$\lambda(T) = \alpha(T)\rho(T)C_p(T), \quad (1)$$

где $\alpha(T)$ – коэффициент температуропроводности, м^2/с; $\rho(T)$ – плотность, кг/м^3; $C_p(T)$ – удельная теплоемкость, Дж/(кг K).

При проектировании керамических слоев ТЗП наиболее важными требованиями являются:

– снижение коэффициента теплопроводности λ;

– увеличение ТКЛР более 8×10^{-6} 1/K;

– уменьшение отклонений ТКЛР $\Delta\alpha_L$ (разность максимального и минимального значений ТКЛР). Для совокупной оценки основных теплофизических физико-механических характеристик исследованных керамических материалов введена характеристическая функция керамического слоя ТЗП Ω, которая рассчитывается по формуле:

$$\Omega = \frac{\alpha_L}{\lambda\Delta\alpha_L}, \quad (2)$$

где λ – коэффициент теплопроводности при максимальной температуре 1400°C, α_L – максимальное значение ТКЛР в диапазоне 200–1400°C, $\Delta\alpha_L$ – разница максимального и минимального значений α_L в интервале температур 200–1400°C.

Проведено измерение ТКЛР 15 образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур 200–1400°C. Результаты измерений приведены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные позволили установить, что в образцах 2–5, 9, 10, 12–15 наблюдается монотонное увеличение значения ТКЛР в заданном интервале температур. Зависимости ТКЛР образца 1 имеют аналогичный монотонный характер до температуры 1200°C, после этой температуры значение ТКЛР монотонно уменьшается. Необходимо отметить резкий ска-

Таблица 1. Состав керамических материалов на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2

№ состава	Состав*	Мольные доли, мол. %			Массовые доли металла, %		
		Gd_2O_3	ZrO_2	HfO_2	Gd	Zr	Hf
1	По синтезу	95.0	0.0	5.0	97.04	0.00	2.96
	По анализу				97.00 ± 4.23	0.00	3.00 ± 0.14
2	По синтезу	95.0	5.0	0.0	98.24	1.76	0.00
	По анализу				98.26 ± 4.28	1.74 ± 0.07	0.00
3	По синтезу	90.0	5.0	5.0	95.14	1.80	3.06
	По анализу				95.12 ± 4.34	1.78 ± 0.08	3.1 ± 0.12
4	По синтезу	80.0	10.0	10.0	89.68	3.82	6.50
	По анализу				89.64 ± 3.63	3.76 ± 0.14	6.60 ± 0.22
5	По синтезу	70.0	15.0	15.0	83.52	6.08	10.40
	По анализу				83.46 ± 3.75	6.02 ± 0.15	10.52 ± 0.44
6	По синтезу	0.0	95.0	5.0	0.00	91.76	8.24
	По анализу				0.00	91.68 ± 3.02	8.32 ± 0.21
7	По синтезу	5.0	95.0	0.0	13.40	86.6	0.00
	По анализу				13.60 ± 0.45	86.4 ± 3.42	0.00
8	По синтезу	5.0	90.0	5.0	12.98	79.48	7.54
	По анализу				13.12 ± 0.59	79.20 ± 3.47	7.68 ± 0.34
9	По синтезу	10.0	80.0	10.0	23.26	63.24	13.5
	По анализу				23.66 ± 1.04	62.7 ± 2.59	13.64 ± 0.34
10	По синтезу	15.0	70.0	15.0	31.58	50.08	18.34
	По анализу				31.92 ± 1.06	49.4 ± 1.23	18.68 ± 0.75
11	По синтезу	0.0	5.0	95.0	0.00	2.98	97.02
	По анализу				0.00	2.92 ± 0.07	97.08 ± 4.20
12	По синтезу	5.0	0.0	95.0	8.32	0.00	91.52
	По анализу				8.48 ± 0.28	0.00	91.52 ± 4.06
13	По синтезу	5.0	5.0	90.0	8.48	2.88	88.64
	По анализу				8.60 ± 0.34	2.84 ± 0.09	88.56 ± 4.03
14	По синтезу	10.0	10.0	80.0	16.70	5.68	77.62
	По анализу				16.98 ± 0.71	5.62 ± 0.19	77.4 ± 3.16
15	По синтезу	15.0	15.0	70.0	24.70	8.40	66.90
	По анализу				24.96 ± 0.94	8.28 ± 0.36	66.76 ± 2.83

* По синтезу – состав исходной шихты для твердофазного синтеза, по анализу – среднеинтегральное содержание (массовая доля) основного компонента в синтезированном материале.

чок значений ТКЛР для составов 7, 8 в интервале температур 300–800°C. Образцы состава 6 разрушились при температуре 1150°C. Состав 11 продемонстрировал низкие значения ТКЛР (~4×10^{-6} 1/K) во всем интервале температур 50–1400°C.

Измерена удельная теплоемкость 15 образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур 20–1400°C. Результаты измерений представлены на рис. 3. Установлено, что удельная теплоемкость всех изученных образцов монотонно возрастает с ростом температуры. Наименьшие значения удельной теплоемкости в области высоких температур (≥300°C) показали образцы 2 и 11. Как следует из значений, приведенных на рис. 3, для образцов 1, 5, 12–15 с содержанием оксида циркония <15 мол. % наблюдается аналогичная тенденция – интенсивный рост указанных величин в интервале температур 0–600°C. Наибольшие значения удельной теплоемкости показали образцы 6–8.

Проведены измерения плотности исследуемых образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2. С учетом величин ТКЛР получены значения плотности в интервале температур 20–1400°C (рис. 4).

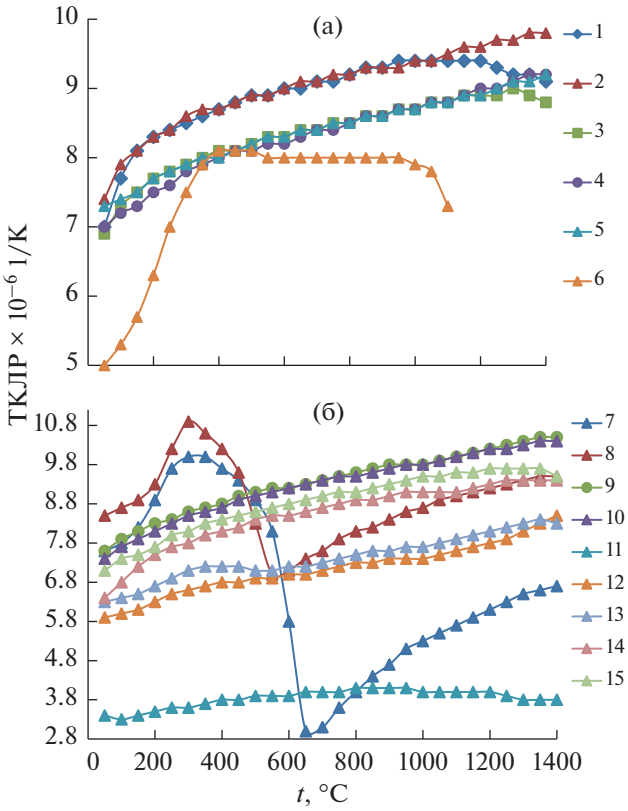


Рис. 2. Результаты измерения ТКЛР синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 (табл. 1) дилатометрическим методом по методике [1, 28] на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов, мол. %, по синтезу): 1 – 95% Gd_2O_3–5% HfO_2, 2 – 95% Gd_2O_3–5% ZrO_2, 3 – 90% Gd_2O_3–5% ZrO_2–5% HfO_2, 4 – 80% Gd_2O_3–10% ZrO_2–10% HfO_2, 5 – 70% Gd_2O_3–15% ZrO_2–15% HfO_2, 6 – 95% ZrO_2–5% HfO_2, 7 – 5% Gd_2O_3–95% ZrO_2, 8 – 5% Gd_2O_3–90% ZrO_2–5% HfO_2, 9 – 10% Gd_2O_3–80% ZrO_2–10% HfO_2, 10 – 15% Gd_2O_3–70% ZrO_2–15% HfO_2, 11 – 5% ZrO_2–95% HfO_2, 12 – 5% Gd_2O_3–95% HfO_2, 13 – 5% Gd_2O_3–5% ZrO_2–90% HfO_2, 14 – 10% Gd_2O_3–10% ZrO_2–80%HfO_2, 15 – 15% Gd_2O_3–15% ZrO_2–70% HfO_2.

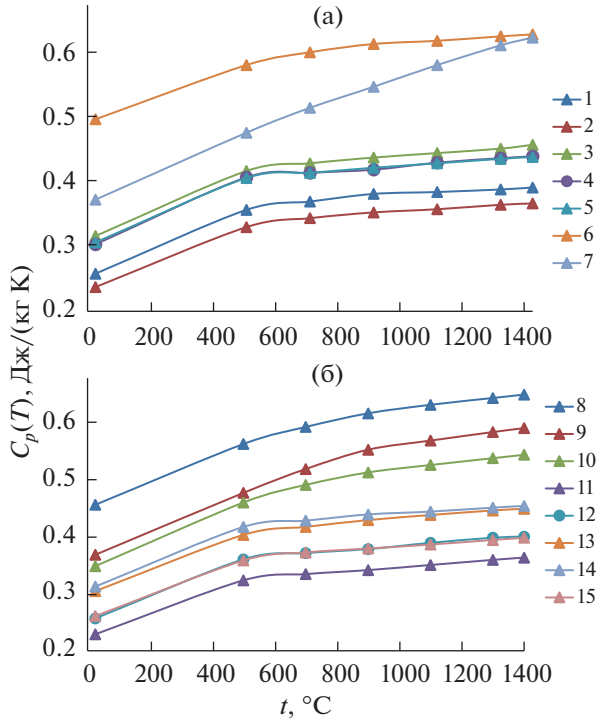


Рис. 3. Результаты измерения удельной теплоемкости синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 (табл. 1) методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 26] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов, мол. %, по синтезу). 1 – 95% Gd_2O_3–5% HfO_2, 2 – 95% Gd_2O_3–5% ZrO_2, 3 – 90% Gd_2O_3–5% ZrO_2–5% HfO_2, 4 – 80% Gd_2O_3–10% ZrO_2–10% HfO_2, 5 – 70% Gd_2O_3–15% ZrO_2–15% HfO_2, 6 – 95% ZrO_2–5% HfO_2, 7 – 5% Gd_2O_3–95% ZrO_2, 8 – 5% Gd_2O_3–90% ZrO_2–5% HfO_2, 9 – 10% Gd_2O_3–80% ZrO_2–10% HfO_2, 10 – 15% Gd_2O_3–70% ZrO_2–15% HfO_2, 11 – 5% ZrO_2–95% HfO_2, 12 – 5%Gd_2O_3–95% HfO_2, 13 – 5% Gd_2O_3–5% ZrO_2–90% HfO_2, 14 – 10% Gd_2O_3–10% ZrO_2–80%HfO_2, 15 – 15% Gd_2O_3–15% ZrO_2–70% HfO_2.

На основании выполненных измерений установлено, что значения плотности образцов при комнатной температуре находятся в диапазоне 4920–8800 кг/м^3 и практически не изменяются в исследуемом интервале температур, в отличие от образцов системы Sm_2O_3–Y_2O_3–HfO_2, исследованных ранее [1]. По сравнению с образцами системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, изученными в настоящей работе, в образцах системы Sm_2O_3–Y_2O_3–HfO_2 для ряда составов наблюдался резкий скачок плотности и понижение ТКЛР при температуре выше 1300°C, что было следствием полиморфных превращений.

Учитывая плотность индивидуальных оксидов гадолиния, циркония и гафния, равную соответственно 7410, 5680 и 9680 кг/м^3 [1, 3], можно сделать вывод, что спеченные штабики имеют пористость на уровне 15–35%, которая соответствует пористости керамических слоев ТЗП, полученных методом атмосферного плазменного напыления [1, 11].

В интервале температур 20–1400°C проведено измерение коэффициента температуропроводности образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2. Результаты измерений представлены на рис. 5.

Установлено, что коэффициент температуропроводности практически всех образцов имеет минимальные значения в интервале 750–900°C. При дальнейшем повышении температуры температуропроводность изученных образцов начинает увеличиваться. Необходимо отметить резкое изменение значений коэффициента температуропроводности образцов 1–4, содержащих >80 мол. % Gd_2O_3, в интервале температур 0–600°C.

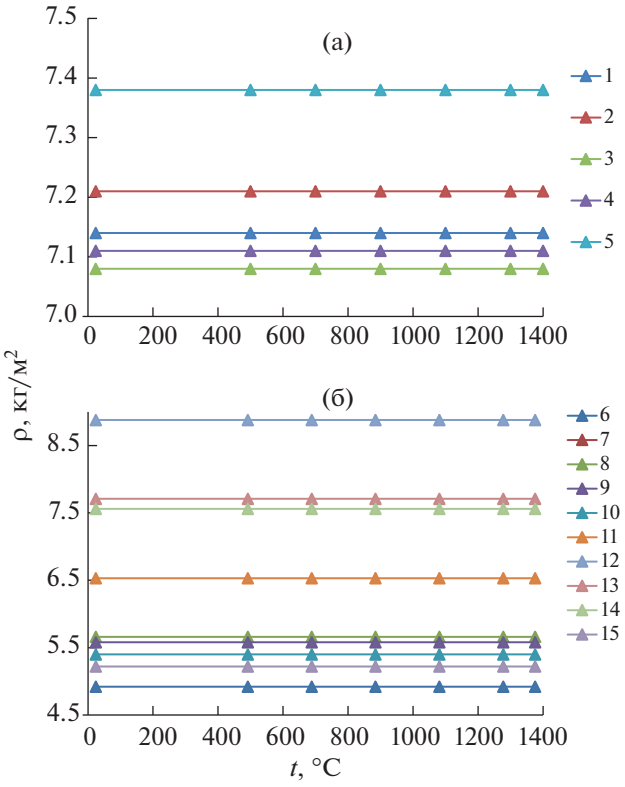


Рис. 4. Результаты измерения плотности синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 (табл. 1) методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония) (содержание оксидов мол. % по синтезу). 1 – 95% Gd_2O_3–5% HfO_2, 2 – 95% Gd_2O_3–5% ZrO_2, 3 – 90% Gd_2O_3–5% ZrO_2–5% HfO_2, 4 – 80% Gd_2O_3–10% ZrO_2–10% HfO_2, 5 – 70% Gd_2O_3–15% ZrO_2–15% HfO_2, 6 – 95% ZrO_2–5% HfO_2, 7 – 5% Gd_2O_3–95% ZrO_2, 8 – 5% Gd_2O_3–90% ZrO_2–5% HfO_2, 9 – 10% Gd_2O_3–80% ZrO_2–10% HfO_2, 10 – 15% Gd_2O_3–70%ZrO_2–15% HfO_2, 11 – 5% ZrO_2–95% HfO_2, 12 – 5% Gd_2O_3–95% HfO_2, 13 – 5% Gd_2O_3–5%ZrO_2–90% HfO_2, 14 – 10% Gd_2O_3–10% ZrO_2–80% HfO_2, 15 – 15% Gd_2O_3–15% ZrO_2–70% HfO_2.

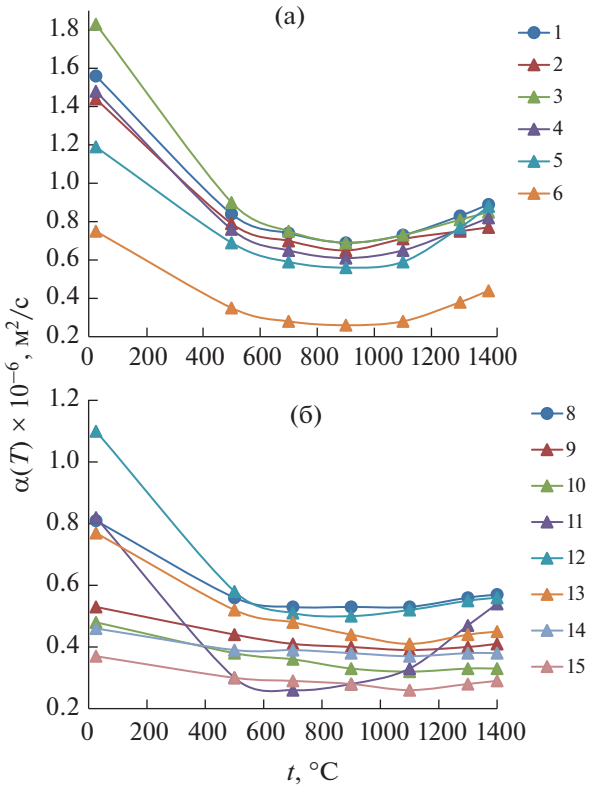


Рис. 5. Результаты измерения коэффициента температуропроводности синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 (табл. 1) методом лазерной вспышки по методике [1, 27] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов мол. % по синтезу). 1 – 95% Gd_2O_3–5% HfO_2, 2 – 95% Gd_2O_3–5% ZrO_2, 3 – 90% Gd_2O_3–5% ZrO_2–5% HfO_2, 4 – 80% Gd_2O_3–10%ZrO_2–10% HfO_2, 5 – 70% Gd_2O_3–15% ZrO_2–15% HfO_2, 6 – 95% ZrO_2–5% HfO_2, 7 – 5% Gd_2O_3–95% ZrO_2, 8 – 5% Gd_2O_3–90% ZrO_2–5% HfO_2, 9 – 10%Gd_2O_3–80% ZrO_2–10% HfO_2, 10 – 15% Gd_2O_3–70% ZrO_2–15% HfO_2, 11 – 5% ZrO_2–95% HfO_2, 12 – 5% Gd_2O_3–95% HfO_2, 13 – 5% Gd_2O_3–5% ZrO_2–90% HfO_2, 14 – 10%Gd_2O_3–10% ZrO_2–80% HfO_2, 15 – 15% Gd_2O_3–15% ZrO_2–70% HfO_2.

По результатам измерений удельной теплоемкости, плотности и коэффициента температуропроводности по формуле (1) рассчитаны значения коэффициента теплопроводности десяти образцов системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2. Полученные результаты приведены на рис. 6.

Для общей оценки свойств исследованных керамических материалов проведен расчет характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП Ω по формуле (2). Результаты расчета даны в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Резкое изменение значений ТКЛР образцов керамики 7, 8 в системе Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 в интервале температур 300–700°C имеет общий характер: резкое падение при нагревании от 300°C с последующим ростом ТКЛР при 700°C. С учетом того, что образцы 7 и 8 содержат 5 мол. % Gd_2O_3, можно сделать вывод, что обнаруженное явление связано с образованием фаз с низким ТКЛР. Образец керамики 7 в бинарной системе Gd_2O_3–HfO_2 в ряде испытаний разрушился при незначительных колебаниях температуры.

Наиболее высокие значения ТКЛР ((10.0–10.9) × × 10^{-6} 1/K) были получены для образцов 7–10 с содержанием оксида циркония >70 мол. %. С увеличением содержания оксидов гафния и гадолиния ТКЛР существенно снижается вплоть до 4.1 × × 10^{-6} 1/K, что неприемлемо для применения в составе теплозащитных покрытий для никелевых жаропрочных сплавов.

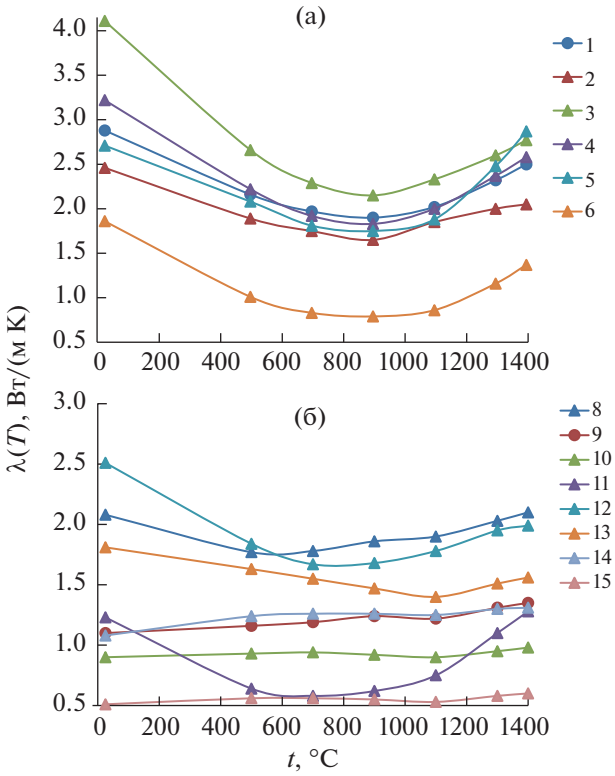


Рис. 6. Расчетный коэффициент теплопроводности синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 (табл. 1) (содержание оксидов, мол. %, по синтезу). 1 – 95% Gd_2O_3–5% HfO_2, 2 – 95% Gd_2O_3–5% ZrO_2, 3 – 90% Gd_2O_3–5% ZrO_2–5% HfO_2, 4 – 80% Gd_2O_3–10% ZrO_2–10% HfO_2, 5 – 70% Gd_2O_3–15% ZrO_2–15% HfO_2, 6 – 95% ZrO_2–5% HfO_2, 7 – 5% Gd_2O_3–95% ZrO_2, 8 – 5% Gd_2O_3–90% ZrO_2–5% HfO_2, 9 – 10% Gd_2O_3–80% ZrO_2–10% HfO_2, 10 – 15% Gd_2O_3–70% ZrO_2–15% HfO_2, 11 – 5% ZrO_2–95% HfO_2, 12 – 5% Gd_2O_3–95% HfO_2, 13 – 5% Gd_2O_3–5% ZrO_2–90% HfO_2, 14 – 10% Gd_2O_3–10% ZrO_2–80% HfO_2, 15 – 15% Gd_2O_3–15%ZrO_2–70% HfO_2.

Анализ полученных результатов для всех изученных образцов керамики в системе Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 позволяет утверждать, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют исследованную тройную систему при содержании в ней оксида циркония до 70 мол. %, при этом характер изменения ТКЛР становится более плавным, резких скачков и отклонений в значениях ТКЛР при изменении температуры не обнаружено.

Образцы керамики 6–8 с высоким содержанием оксида циркония при температурах 0–1400°C продемонстрировали наиболее резкое изменение удельной теплоемкости.

По результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП Ω по формуле (2) можно сделать вывод, что самые низкие и стабильные значения коэффициента теплопроводности (0.6–1.0 Вт/(м K)) в интервале температур 20–1400°C наблюдались для образцов керамики 9, 10, 15 трехкомпонентной системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, которые также показывают достаточно высокие значения ТКЛР: $\alpha_L = 9.7 \times 10^{-6}$–$10.5 \times 10^{-6}$, но стабильность ТКЛР в исследованном интервале температур составляет $\Delta\alpha_L \sim 2.0 \times 10^{-6}$. Таким образом, по результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП Ω образцы керамики 9, 10, 15 можно рекомендовать к опробованию в составе ТЗП.

Важно отметить ярко выраженный минимум ТКЛР образца 11, содержащего 95% HfO_2, но при этом значение характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП является одним из самых высоких среди исследованных. По этой причине вызывает сомнение возможность создания керамических слоев ТЗП с низкой теплопроводностью при высоких температурах на основе HfO_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенного исследования можно заключить, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в изученной трехкомпонентной системе Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2. При равном содержании оксидов гадолиния и гафния (от 10 до 15 мол. %) и содержании оксида циркония не менее 70 мол. % термический коэффици-

Таблица 2. Результаты расчета характеристической функции физических свойств керамического слоя ТЗП для образцов керамики 1–12 в системе Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2, приведенных в табл. 1

Параметр	№ образца согласно табл. 1														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
λ, Вт/(м K)	2.50	2.05	2.77	2.58	2.87	1.37	–*	2.10	1.35	0.98	1.28	1.99	1.56	1.31	0.60
$\alpha_L \times 10^6$, 1/K	9.4	9.8	9.0	9.2	9.2	8.1	10.0	10.9	10.5	10.4	4.1	8.5	8.4	9.4	9.7
$\Delta\alpha_L \times 10^6$, 1/K	2.4	2.4	2.1	2.2	1.9	3.1	7	3.9	2.9	3	0.8	2.6	2.1	3	2.6
Ω	1.57	1.99	1.55	1.62	1.69	1.91	–	1.33	2.68	3.54	4.00	1.64	2.56	2.39	6.22

* Образец разрушился.

ент линейного расширения керамических материалов системы Gd_2O_3–ZrO_2–HfO_2 может достигать $\alpha_L = 10.5 \times 10^{-6}$ при колебании значений на уровне $\Delta\alpha_L = 3.0 \times 10^{-6}$ и приемлемых значениях коэффициента теплопроводности, равных 0.98–1.35 Вт/(м K).

Совокупная оценка колебаний термического коэффициента линейного расширения и коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержащие в мол. %: 10% Gd_2O_3–80% ZrO_2–10% HfO_2, 15% Gd_2O_3–70% ZrO_2–15% HfO_2 и 15% Gd_2O_3–15% ZrO_2–70% HfO_2.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00721).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65 № 6. С. 846. https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070
2. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66 № 5. С. 695. https://doi.org/10.31857/S0044457X21050032
3. *Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др.* Физико-химические свойства оксидов. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
4. *Будиновский С.А., Доронин О.Н., Косьмин А.А. и др.* // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-техн. журн. 2021. № 2. С. 9. https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-2-85-92
5. *Каблов Е.Н.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
6. *Кашин Д.С., Стехов П.А.* // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 2. С. 10. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10
7. *Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А. и др.* // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1. С. 20. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23
8. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л.* // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 3. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14
9. *Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А.* // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. № 3. С. 1. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12
10. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. и др.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 14. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25
11. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // J. Mater. Sci. 2001. № 36. P. 3003.
12. *Чубаров Д.А., Матвеев П.В.* // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 4. С. 43.
13. *Kazuhide Matsumoto*, *YoshiyasuItoh, Tsuneju Kameda* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. № 4. P. 153.
14. *Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др.* // Міжвузівськийзбірник “Науковінотатки”. 2011. № 31. P. 92.
15. *Gurrappa I., Sambasiva Rao A.* // Surf. Coat. Technol. 2006. № 201. P. 3016.
16. *Ramana C.V., Choudhuri A.R.* UTSR Workshop, 2012. Oct. 3–5.
17. *Moscal G., Swadzba L. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 9. P. 2025.
18. *Hengbei Zhao, Matthew R. Begley, Arthur Heuer et al.* // Surf. Coat. Technol. 2011. № 205. P. 4355.
19. *Didnik E.V., Lakiza S.N. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. № 5–6. P. 301.
20. Thermal Spray Materials Guide [электронный ресурс]: https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_BRO-0001.17_TS_MaterialGuide_EN.pdf (дата обращения 07.11.2021).
21. *Kablov E., Stolyarova V., Vorozhtcov V. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2020. V. 34. P. e8693. https://doi.org/10.1002/rcm.8693
22. *Kim D.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 8. P. 1415.
23. *Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 5. С. 771.
24. *Foex M., Traverse J.P.* // Rev. Int. Hautes Temperatures Refractories. 1966. V. 3. P. 429.
25. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1530.
26. МИ 1.2.030 “Методика измерений теплоемкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20°C до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10648.
27. МИ 1.2.031 “Методика измерений тепло- и температуропроводности материала на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20°C до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10649.
28. МИ 1.2.029 “Методика измерений термического коэффициента линейного расширения материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20°C до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10647.
29. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1862.
30. *Михеев М.А., Михеева И.М.* Физические основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.