СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 12, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений

Ортофосфаты церия(IV) (обзор)
Т. О. Козлова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов 1647

Формирование анизотропных наноструктур $NiMoO_4$ в гидротермальных условиях
Т. Л. Симоненко, В. А. Бочарова, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 1666

Твердый раствор $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ со структурой анатаза
М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Е. Никифорова, А. Д. Япрынцев, Г. Д. Нипан 1672

Исследование процесса протонирования монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$
И. Н. Клюкин, А. В. Колбунова, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1679

Синтез текстурированных пленок гексаферрита бария на кремниевых подложках с барьерными слоями из оксидов алюминия и титана
В. Г. Костишин, А. Ю. Миронович, А. В. Тимофеев, Р. И. Шакирзянов, И. М. Исаев, А. В. Сорокин, А. И. Риль 1684

Синтез наноразмерного WO_3 методом химического осаждения с использованием щавелевой кислоты
Ф. Ю. Горобцов, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 1693

Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства $CuSm_2Ge_2O_8$
Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Ю. Ф. Каргин, Л. А. Иртюго, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов 1700

Синтез и свойства пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ на сегнетоэлектрических керамических подложках $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$
А. И. Стогний, А. И. Серокурова, М. Н. Смирнова, Н. Н. Новицкий, С. А. Шарко, В. А. Кецко 1706

Координационные соединения

Строение координационных полимеров трифторацетатов цинка, кобальта(II) и марганца(II) с 4,4'-дипиридилом
М. А. Уварова, С. Е. Нефедов 1713

Комплексообразующие свойства 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (H_3L). Кристаллическая структура и анальгетическая активность $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$
И. С. Иванова, Г. С. Цебрикова, Ю. И. Рогачева, А. Б. Илюхин, В. П. Соловьев, Е. Н. Пятова, В. Е. Баулин 1723

Синтез и строение комплексов диоксомолибдена(VI) с гидразонами β-дикарбонильных соединений. Кристаллическая структура сольватокомплексов $MoO_2L^1 \cdot MeOH$ (H_2L^1 – изоникотиноилгидразон ацетилацетона) и $MoO_2L^2 \cdot Me_2SO$ (H_2L^2 – бензоилгидразон бензоилацетона)
В. С. Сергиенко, В. Л. Абраменко, А. В. Чураков, М. Д. Суражская 1732

Теоретическая неорганическая химия

Теоретическое моделирование реакций экзо- и эндоэндрального гидрирования допированного магниевого кластера $Mg_{17}Ni$
А. П. Мальцев, О. П. Чаркин 1739

Влияние поправки на кулоновское самодействие 3*d*-электронов переходных металлов на электронные и магнитные свойства соединений $CoGeN_2$, $CrGeN_2$, $MnSiN_2$ и $MnGeN_2$
В. Б. Кольцов, М. С. Михайлова 1748

Физико-химический анализ неорганических систем

Термодинамические характеристики ниобатов цинка $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_{34}O_{87}$. *p–x*-сечение фазовой диаграммы $ZnO–Nb_2O_5$
Н. А. Грибченкова, А. С. Смирнов, К. Г. Сморчков, Е. В. Белова, А. С. Алиханян 1754

Неорганические материалы и наноматериалы

Влияние на реакционное искровое плазменное спекание системы $Ta_2O_5–C$ недостатка углерода и допирования оксидом гафния
Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, И. А. Нагорнов, О. О. Шичалин, А. А. Белов, Д. Х. Шлык, Е. К. Папынов, А. С. Мокрушин, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 1762

Исследование условий глицин-нитратного синтеза шпинели $NiCo_2O_4$
В. Д. Журавлев, А. В. Дмитриев, Е. В. Владимирова, И. М. Гиниятуллин, Д. И. Переверзев, Е. А. Шерстобитова 1770

Минерализация карбоната кальция в композитах поликапролактона с нанокристаллической целлюлозой: структура, морфология и сорбционные свойства
М. И. Воронова, О. В. Суров, Е. О. Лебедева, Н. В. Рублева, А. В. Афинеевский, А. Г. Захаров 1779

Кристаллохимия и магнитные свойства поликристаллических ферритов-шпинелей $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$
И. М. Исаев, В. Г. Костишин, В. В. Коровушкин, М. Н. Шипко, А. В. Тимофеев, А. Ю. Миронович, Д. В. Салогуб, Р. И. Шакирзянов 1792

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1647–1665

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV) (ОБЗОР)

© 2021 г. Т. О. Козлова[a], А. Е. Баранчиков[a], В. К. Иванов[a, *]

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

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

Поступила в редакцию 14.06.2021 г.
После доработки 05.07.2021 г.
Принята к публикации 06.07.2021 г.

Обзор посвящен анализу сведений о составе, структуре и свойствах аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), опубликованных в период с 1882 по 2020 гг. Обзор включает в себя информацию о комплексообразовании Ce(IV) в водных растворах, условиях формирования и характеристиках аморфных неорганических и органо-неорганических гидроортофосфатов церия(IV), структурном разнообразии кристаллических ортофосфатов церия(IV). Впервые проведено сопоставление строения и условий формирования ближайших химических аналогов ортофосфатов церия(IV) – ортофосфатов металлов IV группы и актинидов (тория и урана), на основании которого проанализированы возможности получения еще не описанных изоструктурных соединений церия(IV).

Ключевые слова: редкоземельные элементы, фосфаты, кристаллическая структура, аморфные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X21120102

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (**РЗЭ**) представляют собой группу из 17 элементов, включающую лантаниды La–Lu, Sc и Y. Ввиду схожего электронного строения и близости ионных радиусов химические свойства РЗЭ во многом совпадают. Все РЗЭ могут существовать в степени окисления +3, однако для некоторых элементов также характерны степени окисления +2 (Sm, Eu, Yb) и +4 (Ce, Pr, Tb) [1–5]. Редкоземельные элементы в степени окисления +3 легко образуют соединения с ортофосфат-анионами; в зависимости от радиуса катиона эти соединения могут кристаллизоваться в четырех структурных типах: монацит или рабдофан (характерны для легких лантанидов), ксенотим или черчит (характерны для тяжелых лантанидов) [6]. Примечательно, что одним из основных промышленных источников РЗЭ являются именно фосфатсодержащие соединения – монацитовые руды $(Ln,Th)PO_4$ и ксенотим YPO_4 [7, 8]. Ортофосфаты РЗЭ обладают рядом практически значимых свойств, в том числе высокой термической стабильностью (температура плавления ~2300°C), низкой теплопроводностью, высокими показателями преломления, высоким квантовым выходом люминесценции [9]. В связи с этим они находят применение в качестве люминофоров, сенсоров, катализаторов [10–14], матриц для захоронения радиоактивных ядерных отходов, а также термостойких керамических материалов [15]. Среди ортофосфатов РЗЭ особое положение занимают соединения церия, включая монацит ($CePO_4$) и рабдофан ($CePO_4 \cdot xH_2O$), которые встречаются в природе в виде минералов, а также могут быть получены синтетическим путем [16–21]. Сведения об особенностях их структуры [22–25] и практически значимых свойствах [26–29] подробно освещены в многочисленных научных публикациях.

Помимо ортофосфатов трехвалентного церия известны и ортофосфаты церия(IV) [30]. Несмотря на то, что электронная конфигурация Ce^{4+} ([Xe]) является более устойчивой по сравнению с Ce^{3+} ([Xe]$4f^1$), в природе ортофосфаты церия(IV) в составе минералов не встречаются. Узкий диапазон условий образования ортофосфатов церия(IV) обусловлен склонностью Ce(IV) к восстановлению до Ce(III) [31], а также высокой скоростью гидролиза Ce(IV) в водных средах с образованием чрезвычайно стабильного диоксида церия [32].

В настоящем обзоре впервые систематически рассмотрены сведения о составе, структуре и свойствах ортофосфатов церия(IV), охватывающие более чем вековой период развития химии этих соединений. Основные разделы обзора посвящены описанию представителей семейства ортофосфатов церия(IV), известных к настояще-

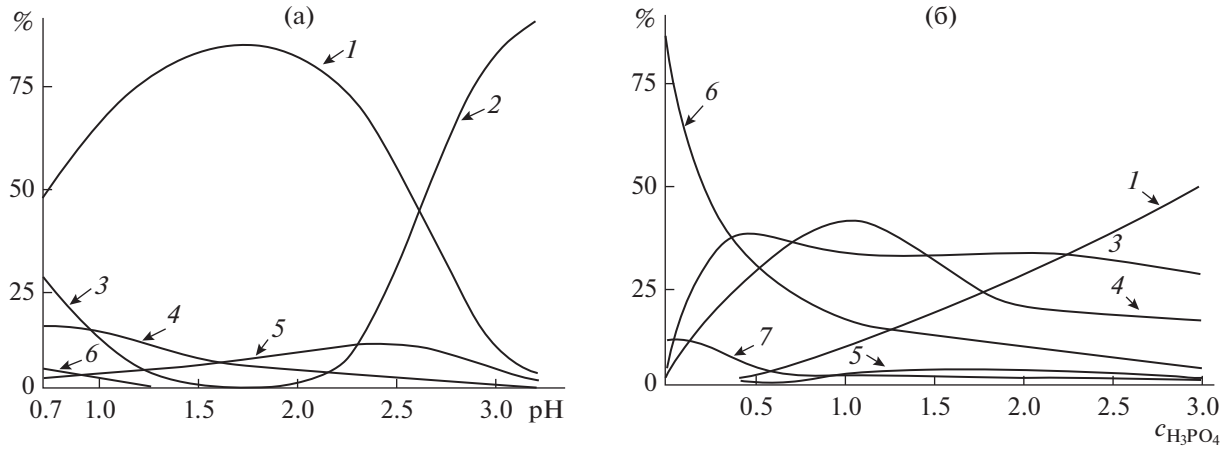


Рис. 1. Мольная доля комплексов фосфатов тория(IV) в зависимости от pH (а) и концентрации ортофосфорной кислоты (б). *1* – $Th(H_2PO_4)_4$, *2* – $Th(H_2PO_4)_3(HPO_4)_2^{3-}$ или $Th(OH)_2(H_2PO_4)_5^{3-}$, *3* – $Th(H_2PO_4)_2^{2+}$, *4* – $ThOH(H_2PO_4)_2^{+}$, *5* – $ThOH(H_2PO_4)_3$, *6* – $ThOH(H_2PO_4)^{2+}$, *7* – $Th(OH)_2(H_2PO_4)^{+}$ [42].

му времени (аморфных и кристаллических гидроортофосфатов, кристаллических двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV)).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦЕРИЯ(IV) В ОРТОФОСФАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Синтез ортофосфатов церия(IV) обычно осуществляют методами мягкой химии при взаимодействии водных растворов солей церия(IV) с ортофосфорной кислотой или ее солями. Ортофосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням ($K_1 = 10^{-2.13}$, $K_2 = 10^{-7.21}$, $K_3 = 10^{-12.36}$), и в зависимости от pH среды в ее растворах преимущественно присутствуют ионы $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} [33, 34]. В сильноконцентрированных растворах H_3PO_4 могут происходить процессы ее автопротолиза и поликонденсации [35, 36]. Среди четырехвалентных РЗЭ только соединения церия стабильны в водных растворах [31], однако данные о составе комплексов церия(IV) в фосфатных растворах до сих пор практически отсутствуют. Лебедев и Куляко [37] определяли состав и константы устойчивости фосфатных комплексов Ce(IV) в 3.25–15.00 М растворах H_3PO_4 измерением окислительного потенциала пары Ce(IV)–Ce(III). Было показано, что в таких условиях наиболее вероятно существование комплекса $Ce(H_2PO_4)_3^+$, $\lg\beta_i^0 = 13.08 \pm 0.03$. В свою очередь, Кониг и Мейн [38] предполагали существование ионов $(Ce–O–Ce)^{6+}$ в ортофосфатных растворах Ce(IV).

Необходимо отметить, что сведения о составе комплексов Ce(III) в растворах H_3PO_4 также крайне фрагментарны. Бирн и др. [39] отмечали, что комплексообразование Ce(III) в ортофосфорной кислоте при низких значениях pH нужно рассматривать с учетом образования дигидро- и гидрофосфатных комплексов. Чиркст и Черемисина [40] показали, что состав растворов Ce(III) в H_3PO_4 существенно зависит от температуры и концентрации кислоты. Так, раствор, полученный растворением $CePO_4 \cdot 0.5H_2O$ в 4.5 М H_3PO_4 при температуре 25°C, содержит ионы $Ce(H_2PO_4)^{2+}$ и $Ce(H_2PO_4)_2^+$ (62 и 36% соответственно). При температуре 80°C и концентрации ортофосфорной кислоты 1.2 М это соотношение меняется до 55 и 44% соответственно.

Данные о комплексах церия(IV) в растворах ортофосфорной кислоты полезно проанализировать, принимая во внимание сведения о комплексах Th(IV) – химического аналога Ce(IV) [41]. Авторами [42] был определен ионный состав фосфатных растворов тория(IV) в зависимости от pH и концентрации H_3PO_4 (рис. 1). Видно, что дигидроортофосфаты, в том числе гидроксодигидроортофосфаты, являются преобладающими ионными формами тория(IV) при низких значениях pH в разбавленных растворах ортофосфорной кислоты. С большой долей вероятности можно предположить, что аналогичные комплексы присутствуют и в фосфатных растворах церия(IV), получаемых в схожих условиях.

Недостаток информации о составе комплексов церия(IV) в фосфатных растворах затрудняет описание составов формирующихся из них твердофазных соединений, особенно аморфных. Аморфным ортофосфатам церия(IV), в том числе получаемым в виде гелей, посвящено достаточно большое число публикаций, выходивших в свет начиная с конца XIX века, однако большинство этих работ сфокусировано на практическом при-

менении этих материалов, но не на их составе и структуре.

АМОРФНЫЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV)

Впервые гелеобразные осадки аморфных ортофосфатов церия(IV) были получены Хартли [43] в 1882 г. смешением растворов фосфата натрия и нитрата (либо сульфата) церия(IV). Одному из продуктов синтеза была приписана формула $Ce_4^{IV}H_2(PO_4)_6 \cdot 25H_2O$. В 70-е гг. XX века Альберти и др. [44] было установлено, что аморфный продукт взаимодействия раствора сульфата церия(IV) с раствором ортофосфорной кислоты при соотношении P/Ce = 2 характеризуется волокнистой микроструктурой. Полученному соединению был приписан состав $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Альберти и др. полагали это соединение церия(IV) кристаллическим, однако, согласно приведенным ими данным рентгенофазового анализа [44], продукт скорее следует назвать аморфным или слабозакристаллизованным, что подтверждают более поздние работы других авторов (например [45, 46]), воспроизводивших методику Альберти и др. [44]. Дель Рей-Буено и др. [45] исследовали термическое поведение волокнистого $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и подтвердили достоверность приписанного ему в [44] состава. На основании результатов термического анализа они сделали вывод о том, что в интервале температур до 200°C из $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ удаляется вода, а при температурах свыше 500°C происходит изменение степени окисления церия +4 на +3 и выделение кислорода. Отметим, что термолиз волокнистого гидроортофосфата тория(IV) $Th(HPO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$, получаемого смешением раствора нитрата тория с раствором ортофосфорной кислоты [47], происходит без выделения кислорода с образованием при температурах свыше 400°C ThP_2O_7, что было продемонстрировано Перез-Хименез и др. [48]. Барба и др. [49] исследовали протонную проводимость $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, полученного по методике Альберти и др., и показали, что она определяется степенью гидратированности поверхности. Каскиола и др. [50] выявили, что при 20°C и относительной влажности 90% проводимость волокнистого $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ составляет от 3×10^{-5} до 10^{-4} См/см и уменьшается до 5×10^{-7} См/см при относительной влажности 11%.

Волокнистую микроструктуру аморфных ортофосфатов церия(IV), получаемых в том числе в виде гелей, наблюдали и другие исследователи, однако механизм ее формирования достоверно не установлен и до недавнего времени вообще не изучался. Отметим, что сведения об одномерных неорганических материалах, получаемых прямым безтемплатным золь-гель методом, вообще крайне скудны. Известные к настоящему времени примеры, помимо аморфных ортофосфатов церия(IV) и тория(IV), включают в себя гели пентаоксида ванадия [51] и $AgVO_3$ [52]. В 2018 г. Ёровым и др. [53] было высказано предположение, что гели ортофосфатов церия(IV), синтезированные смешением церийфосфатных растворов с водой или некоторыми апротонными растворителями, образуются по полимеризационному механизму [54]. Козловой и др. [55] был выполнен более детальный анализ механизма формирования гелей ортофосфатов церия(IV). При добавлении воды к церийфосфатному раствору, вероятно, происходит диссоциация групп P–O–H комплексов ортофосфатов церия(IV), присутствующих в растворе, с образованием H_3O^+ и анионных комплексов дигидроортофосфатов церия(IV). Последние, будучи нуклеофильными, могут реагировать с другими аналогичными комплексами ортофосфатов церия(IV), образуя мостики Ce–[PO_4]–Ce, что является первым этапом образования церийфосфатного каркаса. Отметим, что при рассмотрении данного механизма стоит также учитывать склонность Ce(IV) к гидролизу [56] и поэтому принимать во внимание возможность частичного гидролиза связей Ce–O–P с последующим образованием связей Ce–O–H и Ce–O–Ce, что наблюдается для ортофосфатов некоторых других четырехвалентных металлов [57, 58].

При этом pH реакционной среды может влиять на скорость гидролиза связей Ce–O–P и диссоциации комплексов ортофосфатов церия(IV) и, как следствие, определять скорость образования геля. Для подтверждения данной гипотезы Козловой и др. [55] были изучены условия формирования монолитных гелей ортофосфатов церия(IV) в зависимости от состава и объема гелирующего агента (вода, водные растворы H_3PO_4, HNO_3 или H_2SO_4), добавляемого к церийфосфатному раствору. Использование растворов минеральных кислот вместо воды замедляло процесс гелеобразования, что согласуется с наблюдениями Пармара и др. [59], сделанными при исследовании гелеобразования ортофосфатов тория(IV). Было показано, что при использовании 3 М раствора ортофосфорной кислоты могут быть получены монолитные гели, в которых на один атом церия в церийфосфатном каркасе приходится около 20000 молекул воды. Ёровым и др. [53], а также Козловой и др. [55] из монолитных гелей ортофосфатов церия(IV) методом сверхкритической сушки были получены аэрогели, обладающие рекордной для класса неорганических неуглеродных аэрогелей геометрической плотностью 1 мг/см^3. Методом малоуглового рассеяния нейтронного излучения (**МУРН**) на мезоскопическом уровне была проанализирована структура полученных аэрогелей. Было показано, что скорость формирования гелей влияет на размер элементов структуры аэрогелей ортофосфатов це-

рия(IV) – чем выше скорость конденсации, тем меньший размер имеют рассеивающие неоднородности.

Метод МУРН имеет ограничения для исследований гидратированных гелей из-за некогерентного рассеивания на ядрах водорода. Амарантовым и др. [60] впервые был использован метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения для изучения структуры гелей ортофосфатов церия(IV), полученных из растворов с различными концентрациями церия и не подвергавшихся сушке. Было показано, что увеличение концентрации церия в исходных растворах приводит к уменьшению расстояния между рассеивающими неоднородностями в получаемых гелях ортофосфатов церия(IV), а также к увеличению степени агрегации и изменению структуры гелей от объемного к поверхностному фракталу.

Большинство работ, связанных с исследованиями аморфных ортофосфатов церия(IV), посвящены анализу их возможных практических приложений, связанных прежде всего с ионообменными процессами. Первыми анализ ионообменных свойств аморфных ортофосфатов церия(IV) выполнили в середине XX века Виссерс и Рокко [61]. Ларсен и Цилли [62] синтезировали гель ортофосфата церия(IV), которому формально был приписан состав $Ce_3(OH)_8(H_2PO_4)_4$. Было показано, что полученное соединение способно к обмену ионов H^+ на Li^+, Na^+ и K^+, при этом рассчитанная стандартная энтальпия реакций составила 0.87 ± 0.13, 0.75 ± 0.15 и -0.15 ± 0.03 ккал/моль соответственно. Альберти и др. [44, 63] исследовали ионообменные характеристики волокнистого $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Измеренная ионообменная емкость гидроортофосфата церия(IV) составила 5 мэкв/г. Хаяши и др. [64] показали, что селективность ионного обмена на $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ возрастает в следующей последовательности: $Na^+ \ll K^+ < Rb^+ < Cs^+$, $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. Альберти и др. [65] на основании результатов экспериментов по изучению сорбции на $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ предположили, что в структуре данного ионообменного материала присутствует около 25–30% позиций, занятых протонами, способными к обмену. Значение ионообменной емкости гидроортофосфата церия(IV), полученного по методике Альберти и др., не уступает и в ряде случаев превосходит соответствующие значения для известных неорганических ионообменных материалов [66]. Для практического применения, в том числе для целей хроматографии, Альберти и др. [67] на основе волокнистого гидроортофосфата церия(IV) получили ионообменную бумагу, обладающую высокой механической прочностью и химической стабильностью, а также высокой селективностью по отношению к катионам K^+, Cs^+, Rb^+, Ag^+, Fe^{2+} и Pb^{2+}. Альберти и Костантино [47] предложили использовать в аналогичных целях волокнистый гидроортофосфат тория(IV), имеющий, однако, более низкую ионобменную емкость по сравнению с цериевым аналогом – 3.7 мэкв/г. Анил и Чаудри [68] синтезировали гидроортофосфаты тория(IV) по методикам, близким к методике Альберти и Костантино [47], однако имеющие повышенные величины ионообменной емкости – до 4.54 мэкв/г.

Хаяши и др. [46] разработали эффективный метод извлечения катионов стронция из радиоактивных водных растворов волокнистым $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, включающий в себя гидротермальную обработку реакционной смеси при температурах до 250°C. Было показано, что в ходе гидротермальной обработки меняется структура исходного гидроортофосфата церия(IV) и формируется продукт предполагаемого состава $(Ce^{3+}_{2-2y}Ce^{4+}_{y}Sr^{2+}_{y})(PO_4)_2$, имеющий структуру, близкую структуре монацита.

Романчук и др. [69] было продемонстрировано, что сорбент на основе волокнистого гидроортофосфата церия(IV) способен формироваться при непосредственном добавлении цериймфосфатного раствора к жидким радиоактивным отходам. Наибольшая степень извлечения радионуклидов из реакционных сред, в том числе из модельных растворов реальных радиоактивных отходов, была зафиксирована для Th(IV). Было показано [69], что отжиг получаемого сорбента, содержащего торий, при температуре 1200°C приводит к кристаллизации замещенного ортофосфата церия(III) со структурой монацита – стабильной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [15, 22, 26, 27].

В 2000-е гг. был издан ряд работ, посвященных исследованию гибридных ионообменных материалов на основе волокнистых ортофосфатов церия(IV) и органической составляющей. Сочетание органической и неорганической компонент способствует достижению высокой воспроизводимости ионообменных свойств материалов на основе ортофосфатов церия(IV), а также обеспечивает их долговременную химическую и механическую стабильность [70–72]. Варшней и др. [73] показали, что величина адсорбции щелочноземельных и тяжелых металлов на волокнистом ортофосфате церия(IV) зависит от присутствия и типа поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) в растворе. Так, мицеллы анионных ПАВ уменьшали адсорбцию тяжелых металлов (кроме Hg(II)) на ортофосфате церия(IV) при неизменной величине адсорбции щелочноземельных металлов. Напротив, мицеллы катионных и неионогенных ПАВ увеличивали адсорбцию как щелочноземельных, так и тяжелых металлов. В дальнейшем Варшней, Икбал и Сома синтезировали органо-неорганические композиты на основе волокнистого ортофосфата церия(IV), в которых в каче-

стве органической составляющей выступали поверхностно-активные вещества, а именно: додецилсульфат натрия [74], Тритон X-100 [75], N-додецилпиридиний хлорид [76], цетилпиридиний хлорид [77], *бис*(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия [78], додецилбензолсульфонат натрия [79]. Для получения композитов раствор 0.05 М сульфата церия в объемном соотношении 1 : 2 при нагревании прикапывали к 6 М раствору ортофосфорной кислоты и соответствующего ПАВ. Полученную суспензию выдерживали в течение 3.5 ч при температуре 60°C, затем промывали до pH ~ 4 и высушивали. В H^+-форму полученный материал переводили обработкой в 1 М HNO_3 в течение 24 ч [80]. Катионообменная емкость волокнистого ортофосфата церия(IV) без добавления ПАВ составила 1.3 мэкв/г по отношению к Na^+; использование ПАВ позволило увеличить емкость до 2.12–3.15 мэкв/г в зависимости от концентрации и типа ПАВ. Повышение ионообменной емкости гибридных материалов авторы связали с увеличением межслоевого пространства в структуре ортофосфата церия(IV) вследствие интеркаляции ПАВ, а также с уменьшением поверхностного натяжения между твердой и жидкой фазами. Было установлено, что полученные органо-неорганические материалы перспективны для применения в областях, связанных с очисткой воды, поскольку обладают селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов, включая Pb(II) и Hg(II) [74, 79]. Эл-Азони и др. [80] показали, что композит ортофосфат церия(IV)–Тритон X-100 может быть использован для эффективного разделения Cr(III) и Cr(VI): в разбавленной HCl Cr(III) прочно связывается с таким композитом, в то время как Cr(VI) остается в растворе. Ионообменная емкость материала составила 2.1 мэкв/г по отношению к Cr(III).

Аналогичные исследования были проведены с использованием других органических составляющих композитов, в том числе полимерных соединений, в частности, были получены композиты на основе аморфного ортофосфата церия(IV) и акрилонитрила (2.86 мэкв/г) [81], акриламида (2.6 мэкв/г) [82], пектина (1.5 мэкв/г) [83]. Для сравнения величины ионообменной емкости для аналогичных композитов ортофосфат тория(IV)–акриламид и ортофосфат тория(IV)–пектин составили 2.0 [76] и 1.57 мэкв/г [83] соответственно.

Метуолли и др. с использованием схожих синтетических подходов получили композиты ортофосфат церия(IV)–полиакриламид [84] и ортофосфат церия(IV)–полиакрилонитрил [85]. Было показано, что такие материалы перспективны для извлечения и разделения радиоактивных изотопов ^{60}Co, ^{134}Cs, $^{152+154}Eu$.

Шакшуки и др. [86] для получения органо-неорганического церийфосфатного композита использовали несколько иной подход – предварительно синтезированный волокнистый ортофосфат церия(IV) состава $Ce(HPO_4)_2 \cdot 2.9H_2O$ (ионообменная емкость 5.21 мэкв/г) вымачивали в этанольном растворе бензимидазола в течение 3 сут. В результате полимеризации бензимидазола происходило формирование целевого продукта. При этом полимеризация, по мнению авторов, была обусловлена *in situ* окислением мономера за счет частичного восстановления ионов Ce(IV), присутствующих в неорганической матрице.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV): ГИДРООРТОФОСФАТЫ

Интерес к кристаллическим ортофосфатам церия(IV), согласно имеющимся литературным данным, возник примерно в то же время, что и к аморфным. В частности, Херман и Клирфилд [87] добавлением ортофосфорной кислоты к раствору $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ при нагревании получили шесть кристаллических ортофосфатов церия(IV) различного брутто-состава за счет варьирования условий синтеза. Достоверность определения состава этих соединений в более поздних работах ставилась под сомнение [88, 89]. Херман и Клирфилд [87] продемонстрировали, что полученные соединения состава $Ce(OH)_{0.45}(PO_4)_{0.45}(HPO_4)_{1.1} \cdot 0.33H_2O$, $Ce(OH)_{0.375}(PO_4)_{0.375}[(NH_4)_{0.09}H_{1.16}(PO_4)_{1.25}] \cdot 0.25H_2O$ и $Ce(NH_4PO_4)_{0.44}(HPO_4)_{1.56}$ проявляют ионообменные свойства в щелочной среде и характеризуются значениями ионообменной емкости около 3–4 мэкв/г.

Цухако и др. [90] из суспензии CeO_2 в 85%-ной H_3PO_4 в гидротермальных условиях получили неописанный ранее кристаллический ортофосфат церия(IV), которому на основании данных ИК-спектроскопии, рентенофазового и термогравиметрического анализа приписали состав $Ce(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Было показано, что данное соединение имеет слоистую структуру с межслоевым расстоянием 18.0 Å, которое обратимо изменяется в зависимости от влажности атмосферы. Авторы [90] также продемонстрировали, что $Ce(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ является эффективным сорбентом ионов аммония.

В 2005 г. Назарали и др. [91] было впервые достоверно охарактеризовано соединение состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и решена его структура[1]. Синтез осуществляли гидротермальной обработкой нанокристаллического диоксида церия в разбавленной ортофосфорной кислоте. Было показано, что структура нового гидроортофосфата

[1] Параметры кристаллических структур, представленных в настоящем обзоре, даны в единой таблице “Состав и структурные параметры ортофосфатов церия(IV) и их изоструктурных аналогов” (табл. 1).

Таблица 1. Состав и структурные параметры ортофосфатов церия(IV) и их изоструктурных аналогов

№	Состав	Пр. гр.	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, β, γ, град
1	$Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ [89]	*C*2/*c*	15.7058(17)	9.6261(9)	10.1632(4)	β = 121.623(7)
2	$Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ [91]	*C*2/*c*	21.0142(3)	6.55082(7)	6.94382(6)	β = 91.983(1)
3	$U_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ [96]	*C*2/*c*	21.148(7)	6.611(2)	6.990(3)	β = 91.67(3)
4	$Th_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ [99]	н.у.*	21.368(2)	6.695(1)	7.023(1)	α = β = γ = 90
5	$(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [129]	*Imma*	6.88940(9)	6.88860(9)	17.723(2)	α = β = γ = 90
6	$(NH_4)_2Th(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [116]	$I4_1/amd$	7.0192(4)	7.0192(4)	17.9403(8)	α = β = γ = 90
7	$NH_4Ce_2(PO_4)_3$ [115]	*C*2/*c*	17.4719(4)	6.7693(1)	7.9929(1)	β = 102.873(1)
8	$NH_4Th_2(PO_4)_3$ [116]	*C*2/*c*	17.7238(5)	6.90676(12)	8.15603(32)	β = 102.1047(26)
9	$KTh_2(PO_4)_3$ [117]	*C*2/*c*	17.57	6.863	8.138	β = 101.46
10	$Na_{10}Ce_2(PO_4)_6$ ($Na_5Ce(PO_4)_3$) [132]	$P2_12_12_1$	6.9375(14)	16.215(3)	18.765(4)	α = β = γ = 90
11	$K_2Ce(PO_4)_2$ [134]	$P2_1/n$	9.1060(4)	10.8160(5)	7.6263(4)	β = 111.155(2)
12	$K_2Ce(PO_4)_2$ (*t* = 610°C) [136]	*Imma*	6.8363(3)	6.8369(3)	17.5090(1)	α = β = γ = 90
13	$K_2Ce(PO_4)_2$ (*t* = 610°C) [136]	$I4_1/amd$	6.83662(3)	6.83662(3)	17.5091(1)	α = β = γ = 90
14	$K_2Th(PO_4)_2$ [138]	$P2_1/n$	9.1956(4)	10.9562(3)	7.7114(3)	β = 111.437(4)
15	$K_2Th(PO_4)_2$ (*t* = 850°C) [137]	$I4_1/amd$	6.9593(2)	6.9593(2)	17.6699(9)	α = β = γ = 90
16	$K_4CeZr(PO_4)_4$ [139]	$I4_1/amd$	6.7039(9)	6.7039(9)	17.065(3)	α = β = γ = 90
17	$Ce(OH)PO_4$ [145]	*Cmce*	6.9691(3)	9.0655(4)	12.2214(4)	α = β = γ = 90
18	$Th(OH)PO_4$ [148]	*Cmca*	7.1393(2)	9.2641(2)	12.5262(4)	α = β = γ = 90
19	$U(OH)PO_4$ [148]	*Cmca*	7.0100(2)	9.1200(2)	12.3665(3)	α = β = γ = 90
20	$Ce_2O(PO_4)_2$ [145]	*Cmce*	7.0220(4)	8.9894(5)	12.544(1)	α = β = γ = 90
21	$Th_2O(PO_4)_2$ [148]	*Cmca*	7.1691(3)	9.2388(4)	12.8204(7)	α = β = γ = 90
22	$U_2O(PO_4)_2$ [151]	*Cmca*	7.088	9.037	12.702	α = β = γ = 90
23	$Np_2O(PO_4)_2$ [151]	*Cmca*	7.038	9.015	12.603	α = β = γ = 90
24	β-$Zr_2O(PO_4)_2$ [153]	*Cmca*	6.624(1)	8.637(2)	11.872(2)	α = β = γ = 90
25	$(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$ [159]	$P2_1/m$	6.660(2)	5.875(2)	7.177(3)	β = 114.31(2)
26	$(NH_4)[CeF_2(AsO_4)]$ [168]	$P2_1/m$	6.7758(2)	6.0181(2)	7.1315(2)	β = 113.832(2)
27	$[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[CeF_3(HPO_4)]$ [160]	P_1	6.248(2)	7.079(2)	8.794(3)	α = 103.92(2) β = 100.84(2) γ = 110.28(2)

* Не указано.

церия(IV) является слоистой и представлена двойными слоями $[Ce(PO_4)^+]_n$. Каждый атом церия связан с четырьмя ортофосфатными группами, образующими одну сторону слоя, и с одной ортофосфатной группой на противоположной стороне этого слоя. Между слоями находятся гидроортофосфатные группы HPO_4^{2-} и молекулы воды. Особенностью структуры этого соединения являются два варианта координации атомов церия, которые помимо ортофосфатных групп сочленены либо с гидроортофосфатной группой и молекулой воды, либо с двумя гидроортофосфатными группами (рис. 2). При этом последние прочно связывают слои вместе, что затрудняет интеркаляцию ряда соединений, например аминов, в межслоевое пространство.

Назарали и др. [91] установили, что ранее авторами [92] гидротермальной обработкой волокнистого аморфного ортофосфата церия(IV) в среде ортофосфорной кислоты был синтезирован аналогичный слоистый гидроортофосфат церия(IV), однако ему был ошибочно приписан состав $Ce(HPO_4)(PO_4)_{0.5}(OH)_{0.5}$. Хаяши и др. [92] показали, что продукт гидротермального синтеза имеет ионообменную емкость, в несколько раз меньшую, чем емкость исходного аморфного соедине-

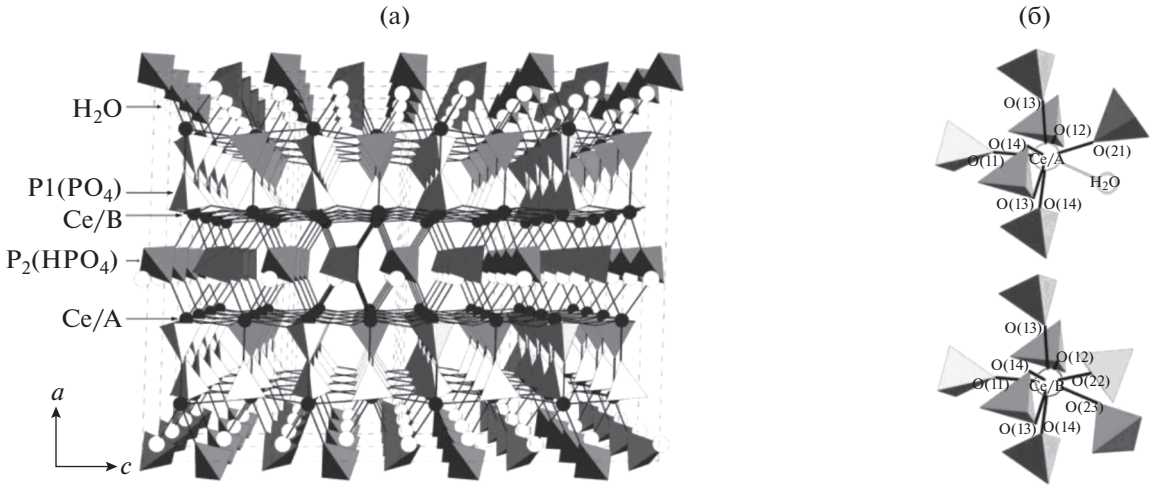


Рис. 2. Структура $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ (а) и фрагмент структуры $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ (б), иллюстрирующий различную координацию атомов церия [91, 126].

ния (1 и 4.5 мэкв/г соответственно), что согласуется с наблюдениями Назарали и др. [91].

Шекунова и др. [93] исследовали влияние содержания ортофосфорной кислоты в реакционной среде на состав продуктов гидротермальной обработки аморфных гелей ортофосфата церия(IV). В частности, было обнаружено, что использование 11%-ного раствора H_3PO_4 приводит к кристаллизации $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, что согласуется с результатами Хаяши и др. [92], а гидротермальная обработка в воде – к формированию $Ce(PO_4) \cdot xH_2O$.

Для получения $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ Назарали и др. [88, 89] успешно апробировали и другой синтетический подход, который заключался в гидротермальной обработке раствора $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в смеси разбавленных азотной и ортофосфорной кислот при 95°C в течение 5 сут. Оказалось, что в этом случае кристаллизация $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ проходит через стадию формирования стабильного однофазного продукта состава $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, структура которого была решена методом монокристальной рентгеновской дифракции. Особенностью данного соединения является наличие туннелей, расположенных вдоль оси *c* и содержащих молекулы воды и катионы H_3O^+ (рис. 3). Трансформацию $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ в $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ в ходе старения реакционной смеси авторы объяснили процессами растворения-рекристаллизации. Назарали и др. отметили, что полученные ими структурные данные совпадают с результатами работы [94], авторы которой, однако, приписали продукту синтеза неверный состав – $Ce(OH)_{1.62}(NH_4HPO_4)_{0.35}(H_2PO_4)_{0.68}(PO_4)_{0.45} \cdot 0.6H_2O$. Наличие туннелей и присутствие в них H_3O^+ обусловливает способность $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)\ (H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ к ионному обмену, что согласуется с выводами Хермана и Клирфилда [94]. Назарали и др. [89] показали, что селективность ионного обмена уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ = K^+ > Rb^+ > Cs^+$ и связали это со стерическими факторами.

В работе [95] были изучены сорбционные свойства $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ по отношению к радионуклидам ^{239}Np, ^{241}Am, $^{233,\,232}U$, ^{234}Th, ^{90}Sr, ^{137}Cs в зависимости от pH среды. Было установлено, что сорбция актинидов происходит только на поверхности $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ без их встраивания в структуру соединения.

Идентичное гидроортофосфату церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ соединение номинального состава $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ было получено Бранделом и др. [96] при взаимодействии смеси 1 М раствора $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ с 5 М раствором ортофосфорной кислоты и 2 М раствором азотной кислоты в гидротермальных условиях при 150°C в течение минимум одной недели.

Сато и др. [97, 98] показали, что $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны ~2.7 эВ и имеет низкую активность в реакциях каталитического окисления органических соединений. При этом коэффициент поглощения УФ-излучения у гидроортофосфата церия(IV) оказался выше по сравнению с $CePO_4$ и CeP_2O_7, что в совокупности с другими перечисленными факторами делает $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ перспективным компонентом солнцезащитной косметики.

Для $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ известны изоструктурные торий- и урансодержащие аналоги. Дашо и др. [99] получали $Th_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ двумя

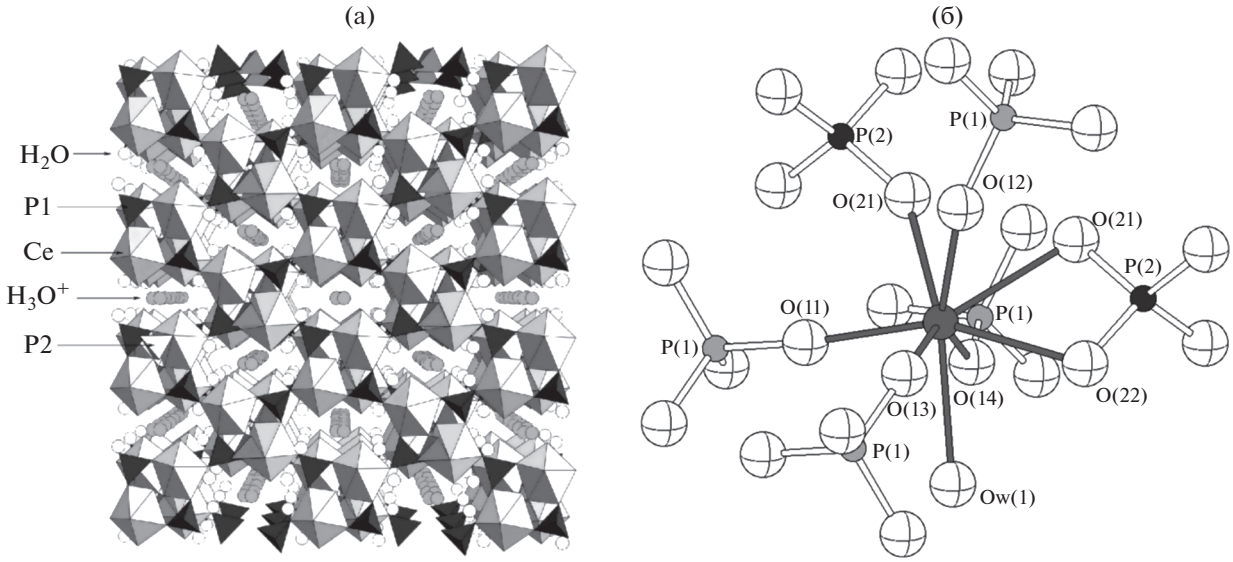


Рис. 3. Структура $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ (а) и координационное окружение атома церия в структуре (б) [88, 89]. Ow – атомы кислорода в молекуле воды.

способами: гель, сформированный при смешении растворов нитрата или хлорида тория и ортофосфорной кислоты в мольном соотношении $Th : PO_4 = 2 : 3$, нагревали в закрытой емкости при 150–160°C в течение нескольких часов либо выдерживали при 160°C в автоклаве в течение месяца. Примечательно, что структура полученного продукта была описана в ромбической сингонии, отличной от сингонии $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$, однако Брандел и др. [96] показали, что разница в описании может быть обусловлена незначительным искажением элементарной ячейки $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ вследствие различия в ионных радиусах тория и церия ($^{VII}r_{Th^{4+}} = 0.100$ нм и $^{VII}r_{Ce^{4+}} = 0.092$ нм).

Сальвадо и др. [100] сообщили о получении $Th_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ гидротермальной обработкой смеси H_3PO_3 и $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, однако их результаты решения структуры продукта синтеза не совпали с кристаллографическими данными, представленными Дашо и др. [99] или Бранделом и др. [96] для соединения такого же состава.

Бранделом и др. [96] был синтезирован изоструктурный аналог торий- и церийсодержащих фаз состава $U_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ гидротермальной обработкой UCl_4 или UO_2 в растворе ортофосфорной кислоты, а также термогидролизом $U(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$. Полученная фаза была описана в моноклинной сингонии, как и $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ ($^{VII}r_{U^{4+}} = 0.095$ нм и $^{VII}r_{Ce^{4+}} = 0.092$ нм).

Дашо и др. [101] были предприняты попытки получения твердых растворов $Th_{2-x/2}An^{IV}_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4) \cdot H_2O$ (An = U, Np, Pu) гидротермальной обработкой гелеобразных осадков, полученных при смешении кислых растворов актинидов с ортофосфорной кислотой. Данный подход оказался результативным при использовании мольных отношений $An/Th \leq 1$.

Среди возможных структурных аналогов гидроортофосфатов церия(IV) достоверно установлены состав и структура некоторых соединений тория и металлов 4 группы Периодической системы Д.И. Менделеева. В отличие от $Ce(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$, структурные данные для которого отсутствуют, кристаллические гидроортофосфаты $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ (M = Ti, Hf, Zr) достаточно подробно изучены. В частности, различают α- и γ-модификации при $x = 1$ и 2 соответственно. Определение структур соединений ряда $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (M = Ti, Hf, Zr) показало, что они образованы слоями $[M^{IV}(HPO_4)_2]_\infty$ из слегка искаженных октаэдров $M^{IV}O_6$ и полиэдров HPO_4. С увеличением радиуса катиона происходит линейное увеличение параметров и объема элементарной ячейки с сохранением исходной сингонии. В межслоевом пространстве находятся молекулы воды [102, 103], а расстояние между слоями составляет ~7.6 Å. Для соединений состава $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (или $M^{IV}(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$, M = Ti, Hf, Zr) межслоевое расстояние существенно больше (~12 Å) ввиду присутствия в нем дигидроортофосфатных групп [103, 104].

Сальвадо и др. [105] определили структуру $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, полученного из смеси $Th(NO_3)_4$, $CO(NH_2)_2$ и H_3PO_3 в гидротермальных условиях. Структура $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ представля-

ет собой трехмерный каркас, сформированный полиэдрами $ThO_6O_{H_2O}$, с небольшими каналами и совершенно отличается от структуры слоистого α-фосфата циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

Таким образом, семейство гидроортофосфатов церия(IV) к настоящему моменту включает всего два соединения – $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Примечательно, что возможность получения средних ортофосфатов церия(IV), равно как и ортофосфатов актинидов, до сих пор надежно не установлена [106, 107]. При этом количество работ, посвященных ортофосфатам церия(IV), содержащим несколько различных катионов или анионов, с каждым годом увеличивается.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV): ДВОЙНЫЕ СОЛИ

Многочисленные работы Орловой и др. [108–111] посвящены получению и изучению соединений общего состава $A^{I}Ce_2^{IV}(PO_4)_3$ (A^{I} = Li–Cs) и $E_{0.5}Ce_2(PO_4)_3$ (E = Mg–Ba, Cd). Предложен метод синтеза таких соединений, который заключается в осаждении разбавленной ортофосфорной кислотой из смеси растворов $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ и соли соответствующего металла с последующим высушиванием и отжигом осадков при температурах 600–1600°C в течение минимум 1 ч. Согласно данным, представленным в работах [108–111], полученные соединения кристаллизуются в структурном типе монацита и обладают незначительно большим объемом элементарных ячеек по сравнению с $CePO_4$. Орловой и др. [112] также была получена группа изоструктурных двойным ортофосфатам церия(IV) монацитоподобных фаз состава $E_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (E = Mg, Ca, Sr; M = Np, Pu). Достоверность некоторых результатов, представленных Орловой и др., была подвергнута сомнению другими исследователями. В частности, Орловой и др. [113] было получено и описано в структурном типе монацита соединение $BaCe(PO_4)_2$, принадлежащее к группе двойных ортофосфатов церия(IV) общего состава $ECe(PO_4)_2$ (E = Mg–Ba, Cd). В работе [114] другими авторами аналогичным методом синтезирован "$BaCe(PO_4)_2$" и показано, что, хотя дифрактограмма и соответствует структуре монацита, в продукте также присутствует примесь аморфной фазы, содержащая барий. Кроме того, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на то, что церий в "$BaCe(PO_4)_2$" находится в степени окисления +3, что не соответствует сведениям, представленным в работе Орловой и др. [113].

Шекуновой и др. [115] был синтезирован и достоверно структурно исследован двойной ортофосфат церия(IV) состава $A^{I}Ce_2^{IV}(PO_4)_3$, в качестве A^{I} выступал катион аммония. Синтез осуществляли гидротермальной обработкой аморфного геля ортофосфата церия(IV) в среде 0.1–2 M раствора аммиака. Было показано, что полученный двойной ортофосфат церия(IV)-аммония $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ изоструктурен $NH_4Th_2(PO_4)_3$ [116] и $KTh_2(PO_4)_3$ [117], имеет каркасное строение и кристаллизуется в моноклинной сингонии в пр. гр. *C2/c* (рис. 4). Отметим, что $KTh_2(PO_4)_3$ также имеет близкие с $NaTh_2(PO_4)_3$ параметры элементарной ячейки, однако последнее соединение было описано в пр. гр. *Cc* [118], что объясняется различным расположением катионов натрия и калия в соответствующих структурах [117]. Отметим, что к структурному типу $NaTh_2(PO_4)_3$ относится большое семейство изоструктурных соединений, в том числе уранового ряда, например, $KU_2(PO_4)_3$, $NaU_2(PO_4)_3$ и $LiU_2(PO_4)_3$ [119, 120].

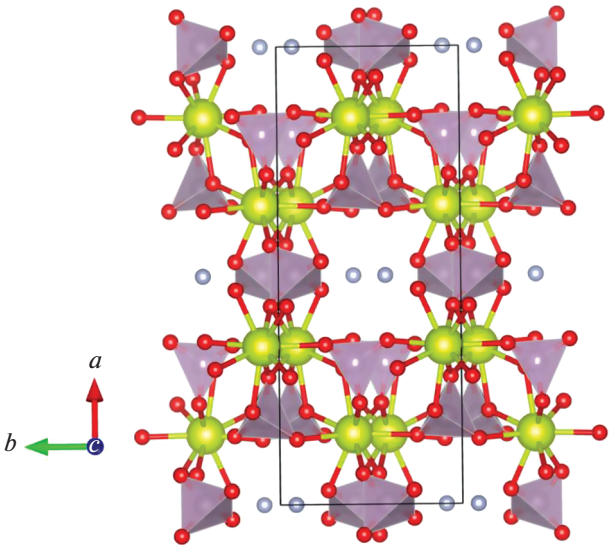


Рис. 4. Структура $NH_4Ce_2(PO_4)_3$. Желтым цветом обозначены атомы церия, светло-голубым – атомы азота, красным – атомы кислорода. Атомы фосфора находятся внутри тетраэдров PO_4 (обозначены фиолетовым цветом) [115].

Изоструктурность двойных ортофосфатов тория(IV), содержащих в качестве второго катиона калий или аммоний, объясняется близкими значениями радиусов этих катионов (1.51 [121] и 1.54 Å [122] для КЧ = 8 соответственно). Исходя из этого, для $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ можно ожидать существование изоструктурного аналога $KCe_2(PO_4)_3$, в связи с чем корректность описания Орловой и др. [108] полученного ими соединения номинального состава $KCe_2(PO_4)_3$ в структурном типе монацита также вызывает сомнения. Шекуновой и др. [115] был выполнен анализ термического разло-

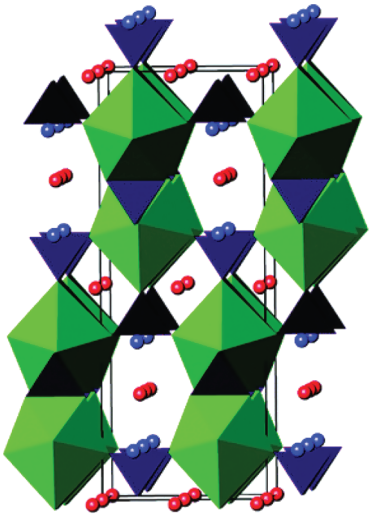


Рис. 5. Структура $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ вдоль оси *a*. Зеленым цветом обозначены полиэдры CeO_8, синим – тетраэдры PO_4, голубым и красным цветом показаны молекулы воды и аммиака соответственно [129].

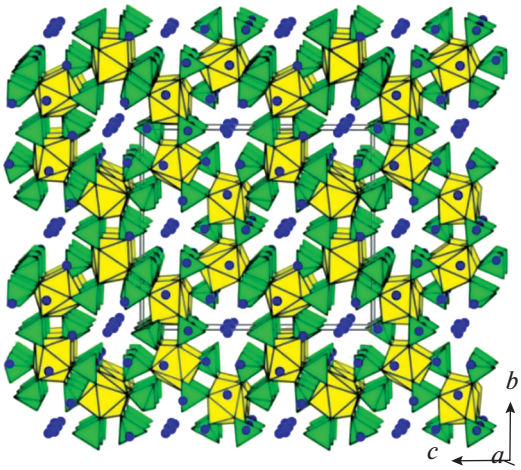


Рис. 6. Структура $Na_{10}Ce_2P_6O_{24}$. Желтым цветом обозначены полиэдры CeO_8, зеленым – тетраэдры PO_4, синим – атомы натрия [132].

жения $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ в сопоставлении с $NH_4Th_2(PO_4)_3$. Согласно данным Сальвадо и др. [116], $NH_4Th_2(PO_4)_3$ характеризуется высокой термической стабильностью вплоть до температур свыше 700°C, после чего в одну стадию формируется β-$Th_4(PO_4)_4(P_2O_7)$. Напротив, термическое разложение $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ носит многостадийный характер и начинается при гораздо более низких температурах. Разница в термическом поведении изоструктурных фаз связана с изменением степени окисления церия из +4 в +3 в процессе нагрева [123–126] и образованием в качестве конечного продукта $CePO_4$.

Два других изоструктурных двойных ортофосфата церия(IV) ($(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $K_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$) были получены Ху и др. [127, 128] гидротермальным методом из смеси гидратированного CeO_2 и частично нейтрализованной ортофосфорной кислоты. Была проведена оценка протонной проводимости полученных соединений и показано, что $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ сохраняет протонную проводимость даже после удаления воды из структуры, что, вероятно, обусловлено участием катионов аммония в переносе заряда.

Сальвадо и др. [129] указали на то, что Ху и др. неправильно описали структуру $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$, и на самом деле это соединение имеет совершенно другие параметры элементарной ячейки, близкие к параметрам изоструктурного $(NH_4)_2Th(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [116]. Структура $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$, как и других двойных ортофосфатов церия(IV), фактически представляет собой трехмерный каркас и содержит туннели разных размеров. Катионы аммония и молекулы воды при этом находятся в туннелях большего размера (рис. 5). Шекунова и др. [115] синтезировали аналогичное соединение гидротермальной обработкой аморфного геля ортофосфата церия(IV) в среде 2.5–3 М водного раствора аммиака.

Брэгиру и др. [130] систематизировали имеющиеся сведения о семействе двойных ортофосфатов общего состава $M^{II}\acute{M}^{IV}(PO_4)_2$ (M^{II} = Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; $\acute{M}^{IV}$ = Ge, Ti, Mo, Sn, Hf, Zr, Pu, Np, U, Th). Было показано, что в зависимости от ионных радиусов M^{II} и $\acute{M}^{IV}$ соединения $M^{II}\acute{M}^{IV}(PO_4)_2$ (за некоторыми исключениями) кристаллизуются в структурных типах явапаита и чералита. Для соединений такого состава, где в качестве $\acute{M}^{IV}$ выступал бы церий, имеются неподтвержденные литературные данные о получении $M^{II}Ce^{IV}(PO_4)_2$ (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd) [111], а также сведения о возможном существовании твердых растворов $Ce_{2-2x}Ba_x\acute{M}^{IV}(PO_4)_2$ ($\acute{M}^{IV}$ = Zr, Hf; $x < 0.2$) со структурой типа чералита [131].

Высокотемпературный гидротермальный синтез был использован авторами [132] для получения первого ортофосфата церия(IV) $Na_{10}Ce_2P_6O_{24}$ ($Na_{10}Ce_2(PO_4)_6$) с мольным отношением P/Ce = 3 и двойного ортофосфата урана(IV) аналогичного состава. Соединение состава $Na_5Ce(PO_4)_3$ с аналогичной дифрактограммой было описано ранее [133], однако для него не была определена структура. Лай и др. [132] показали, что структуры $Na_{10}Ce_2P_6O_{24}$ и $Na_{10}U_2P_6O_{24}$ имеют каркасное строение с пересекающимися туннелями вдоль осей *a* и *b*, в которых находятся катионы натрия. Трехмерный каркас образован полиэдрами MO_8 (M = Ce, U) и тетраэдрами PO_4, сочлененными вершинами и ребрами (рис. 6).

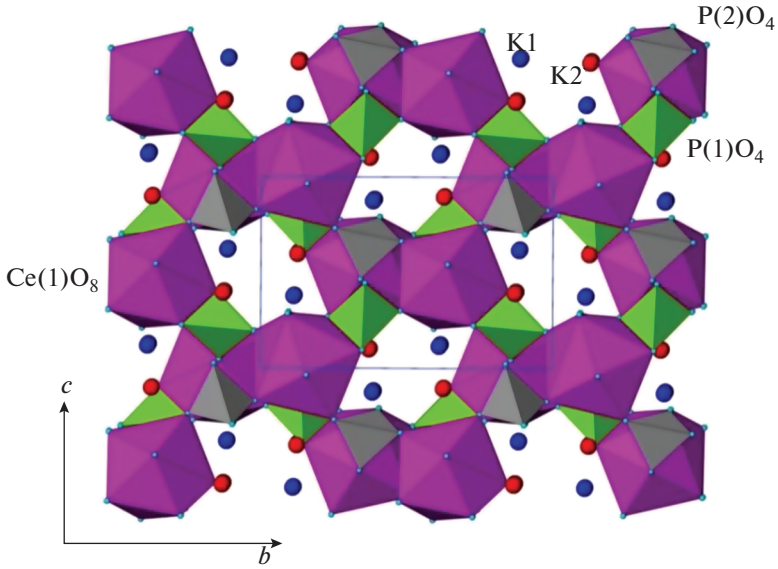


Рис. 7. Структура $K_2Ce(PO_4)_2$. Розовым цветом обозначены полиэдры CeO_8, зеленым и серым – тетраэдры PO_4. Изолированными сферами синего и красного цвета обозначены катионы калия, маленькими голубыми сферами – атомы кислорода [134].

Несмотря на то, что гидротермальный метод наиболее часто используется для получения двойных ортофосфатов церия(IV), известны и другие подходы к их синтезу.

Бевара и др. [134] твердофазным синтезом исходя из KH_2PO_4 и CeO_2 получили соединение состава $K_2Ce(PO_4)_2$, структура которого представляет собой трехмерный каркас, образованный полиэдрами CeO_8 и тетраэдрами PO_4, с катионами калия внутри туннелей (рис. 7). Авторы [135] продемонстрировали эффективность ионного обмена катионов калия на катионы стронция в широком диапазоне pH, при этом максимальное извлечение Sr^{2+} наблюдалось при pH 14.

Анализ термического разложения $K_2Ce(PO_4)_2$ показал, что конечным продуктом термолиза этой фазы при температурах около 900°C является смесь $CePO_4$ и $K_3Ce(PO_4)_2$ [134]. Детальное исследование процессов, происходящих при более низких температурах, позволило авторам [136] обнаружить новые структурные модификации исходного соединения. Оказалось, что при температурах ~500°C происходит фазовый переход с изменением локального окружения CeO_8 и PO_4, вследствие чего исходная моноклинная сингония переходит в ромбическую, а затем в тетрагональную (рис. 8). Объем элементарной ячейки высокотемпературной фазы на ~14.4% больше, чем объем элементарной ячейки исходной фазы $K_2Ce(PO_4)_2$, кристаллизующейся в моноклинной сингонии. Примечательно, что высокотемпературная модификация с тетрагональной сингонией при охлаждении может обратимо переходить в низкотемпературную модификацию с моноклинной сингонией.

Бевара и др. [137] выполнили также аналогичное исследование термического разложения $K_2Th(PO_4)_2$ с учетом изоструктурности этой фазы с $K_2Ce(PO_4)_2$. В целом, происходящие при нагревании этой фазы процессы подобны процессам термолиза $K_2Ce(PO_4)_2$, хотя имеются и определенные различия (например, разница коэффициентов термического расширения), обусловленные разной длиной связей M–O (M = Th, Ce).

Ю и др. [138] твердофазным синтезом получили четыре фазы общего состава $A_2Th(PO_4)_2$ (A = = Li, Na, Rb, Cs). Показано, что структуру продукта определяет катион. Так, $Li_2Th(PO_4)_2$, $Na_2Th(PO_4)_2$ и $K_2Th(PO_4)_2$ имели различные параметры элементарной ячейки, в отличие от изоструктурных $Rb_2Th(PO_4)_2$ и $Cs_2Th(PO_4)_2$. Более того, фаза $Li_2Th(PO_4)_2$ имела слоистое строение, в отличие от остальных четырех соединений, которые характеризовались наличием трехмерного каркаса (рис. 9).

Огородник и др. [139] сплавлением KPO_3, $K_4P_2O_7$, ZrF_4 и CeF_4 получили тройной ортофосфат церия(IV) состава $K_4CeZr(PO_4)_4$, структура которого представляет трехмерный каркас, образованный полиэдрами ZrO_6, CeO_8 и тетраэдрами PO_4. Катионы калия занимают туннели, расположенные вдоль осей *a* и *b*. Отметим, что сравнение литературных данных указывает на отличие структур ортофосфатов циркония (см., например, работы [140–142]) от структур ортофосфатов

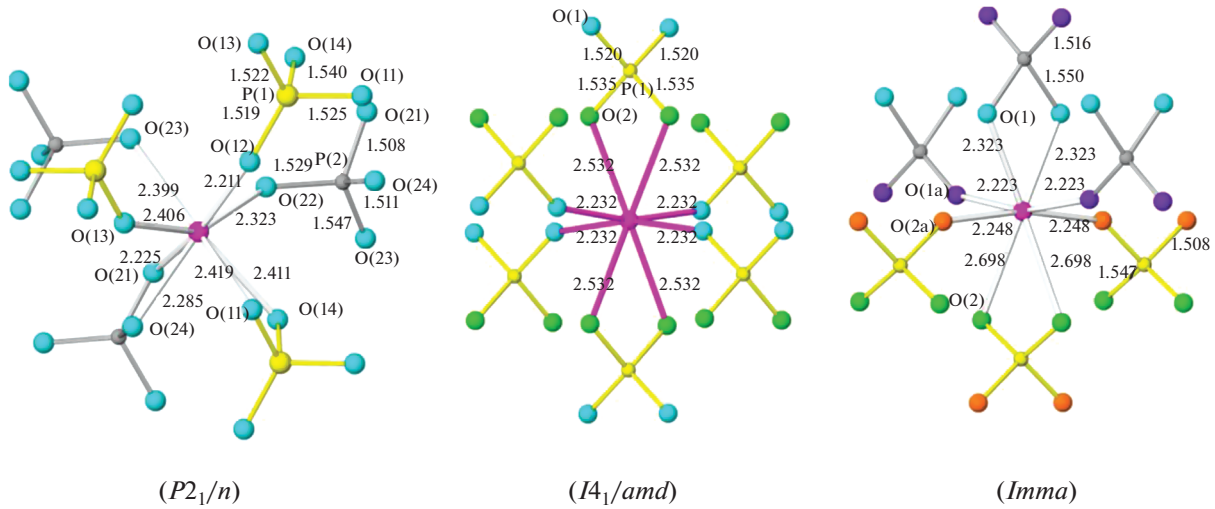


Рис. 8. Локальная структура $K_2Ce(PO_4)_2$ в моноклинной ($P2_1/n$), тетрагональной ($I4_1/amd$) и ромбической ($Imma$) сингониях (числами обозначены длины связей) [136].

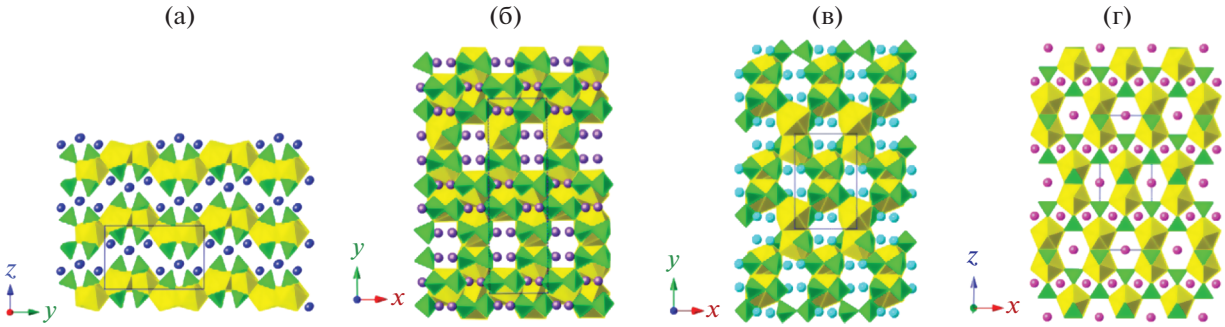


Рис. 9. Кристаллические структуры $Li_2Th(PO_4)_2$ (а), $Na_2Th(PO_4)_2$ (б), $K_2Th(PO_4)_2$ (в), $Rb_2Th(PO_4)_2$ и $Cs_2Th(PO_4)_2$ (г). Полиэдры, содержащие Th и тетраэдры PO_4, обозначены желтым и зеленым цветом соответственно. Атомы Li обозначены голубым цветом, атомы Na – фиолетовым, атомы K – светло-голубым, атомы Rb и Cs – розовым [138].

церия и актинидов, что, по-видимому, объясняется различными координационными полиэдрами, характерными для этих металлов (ZrO_6 и $Ce(Ac)O_8$).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV): СМЕШАННЫЕ СОЛИ

Количество известных на сегодняшний день смешанных ортофосфатов церия(IV) и изоструктурных им соединений сравнительно невелико. Кониг и Экстайн [143] получили кристаллический гидрофосфат-сульфат церия(IV) состава $Ce_2O(HPO_4)_{3-x}(SO_4)_x \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1$). Была продемонстрирована способность полученного соединения к ионному обмену, однако не были представлены структурные и иные данные, подтверждающие правильность определения химического состава продукта.

Некоторые авторы сообщали о получении гидроксоортофосфата церия(IV) состава $Ce(OH)PO_4$. Так, Херман и Клирфилд [94] заявили о синтезе семейства соединений состава $Ce(OH)_x(PO_4)_x(HPO_4)_{2-2x}$, включающем фазу $Ce(OH)PO_4$ ($x = 1$), однако определенный ими брутто-состав конечного продукта соответствовал формуле $Ce(OH)_{0.7}(PO_4)_{1.1}$. Хаяши и др. [46] гидротермальной обработкой аморфного $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ синтезировали соединение, идентичное, по данным рентгенофазового анализа, продукту, полученному Херманом и Клирфилдом [94]. Лебедев и Руденко [144] предположили возможность образования $Ce(OH)PO_4$ в качестве промежуточного соединения при синтезе CeO_2. На вероятность формирования $Ce(OH)PO_4$ в результате нагревания $CePO_4 \cdot nH_2O$ на воздухе было указано и в классической работе И.В. Тананаева и др. [57]. Тем не менее до недавнего времени не было представлено убедитель-

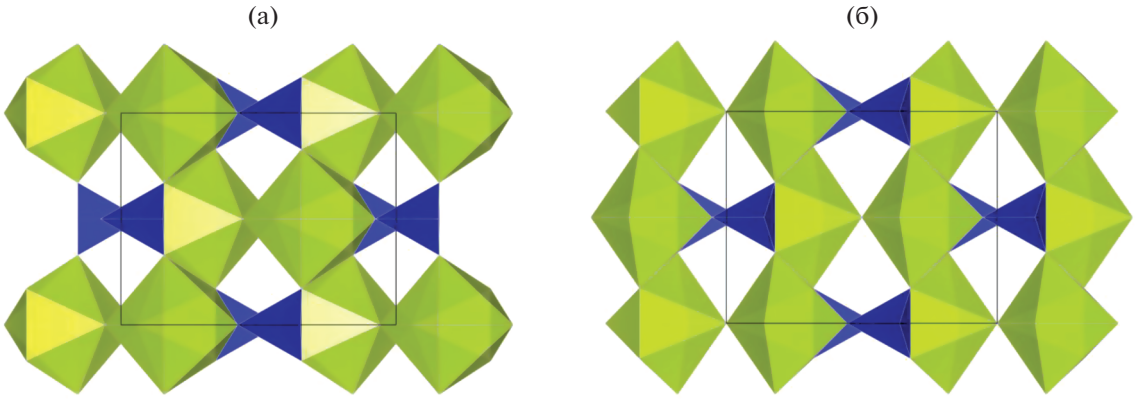


Рис. 10. Структуры $Ce(OH)PO_4$ (а) и $Ce_2O(PO_4)_2$ (б) вдоль оси *c*. Полиэдры CeO_n (n = 8 и 7 для $Ce(OH)PO_4$ и $Ce_2O(PO_4)_2$ соответственно) обозначены желто-зеленым цветом, атомы фосфора находятся внутри тетраэдров PO_4, обозначенных синим цветом [145].

ных данных о составе и структуре соединения с формулой $Ce(OH)PO_4$. Только в 2020 г. Козлова и др. [145] предложили способ получения и определили структуру данного соединения. Авторы указали, что синтез $Ce(OH)PO_4$ в водной среде представляет собой сложную задачу ввиду высокой скорости гидролиза церия(IV) даже в сильнокислых средах [146], вследствие этого ранее был известен лишь один пример основной соли церия(IV) – $Ce_2(OH)_2(H_2O)_4(SO_4)_3$ [147]. Синтез $Ce(OH)PO_4$ осуществляли гидротермальной обработкой аморфного церийфосфатного геля в среде 3 М азотной кислоты [145]. Было показано, что полученный гидроксоортофосфат церия(IV) изоструктурен соединениям тория и урана $Th(OH)PO_4$ и $U(OH)PO_4$ [148]. Необходимо отметить, что вопрос о присутствии в составе $U(OH)PO_4$ кристаллизационной воды [148, 149] вызывал дискуссию вплоть до 2019 г., когда достоверно было доказано ее отсутствие [150].

Авторами [145] было установлено, что термолиз $Ce(OH)PO_4$ сопровождается формированием новой фазы с близкой к исходному соединению структурой. Анализ структурных данных позволил определить, что продуктом термического разложения $Ce(OH)PO_4$ при ~300°C является оксоортофосфат церия(IV) $Ce_2O(PO_4)_2$ (рис. 10). Данное соединение изоструктурно $Th_2O(PO_4)_2$ [148], $U_2O(PO_4)_2$, $Np_2O(PO_4)_2$ [151] и β-$Zr_2O(PO_4)_2$ [152, 153]. Отметим, что высокотемпературную модификацию $Hf_2O(PO_4)_2$ также считали изоструктурной β-$Zr_2O(PO_4)_2$ [154], однако эта гипотеза была впоследствии опровергнута [155].

Полученные Козловой и др. [145] результаты позволяют предположить возможность получения $Pu_2O(PO_4)_2$ аналогичным способом.

В обзоре Брандела и др. [151] отмечается, что гидроксоортофосфат урана(IV) способен к анионному обмену при контакте с растворами соляной или бромистоводородной кислоты. Бенардом и др. [156] были получены два изоструктурных друг другу соединения состава $UXPO_4 \cdot 2H_2O$ (X = Cl, Br) растворением металлического урана в концентрированных растворах HCl и HBr, соответственно, с последующим взаимодействием растворов с 15 М H_3PO_4 (U/PO_4 = 1). Отметим, что для церия аналогичные соединения к настоящему времени не описаны.

Вызывает определенные сомнения и возможность получения $Ce_4(PO_4)_4P_2O_7$, обладающего, по предположениям некоторых авторов [96, 157], структурой, близкой к $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ [99, 158].

В работе [159] гидротермальной обработкой смешанного раствора $Ce(SO_4)_2$, H_3PO_4, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ и NH_4F был синтезирован ортофосфат-фторид церия(IV) $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$ и показано, что структура этого соединения образована полиэдрами CeO_4F_4 и тетраэдрами PO_4, составляющими трехмерный каркас с катионами аммония внутри каналов (рис. 11а).

Помимо этого Ю и др. [160] в гидротермальных условиях получили слоистый гидроортофосфат-фторид церия(IV) $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[CeF_3(HPO_4)]$, состоящий из слоев, образованных полиэдрами CeO_3F_5 и PO_4, с органическим катионом $[NH_3(CH_2)_2NH_3]^{2+}$, находящимся между ними (рис. 11б).

Изоструктурные ортофосфатам-фторидам церия(IV) соединения актинидов пока не описаны. Брандел и др. [161] упоминали о возможном получении фазы состава $ThFPO_4 \cdot H_2O$ гидротермальной обработкой смеси Th^{4+}–H_3PO_4–HF, однако ими не были приведены подтверждающие структурные данные. Фелдер и др. [162] в 2018 г. предложили способ синтеза $UFPO_4$ в гидротермальных условиях исходя из смеси ацетата уранила,

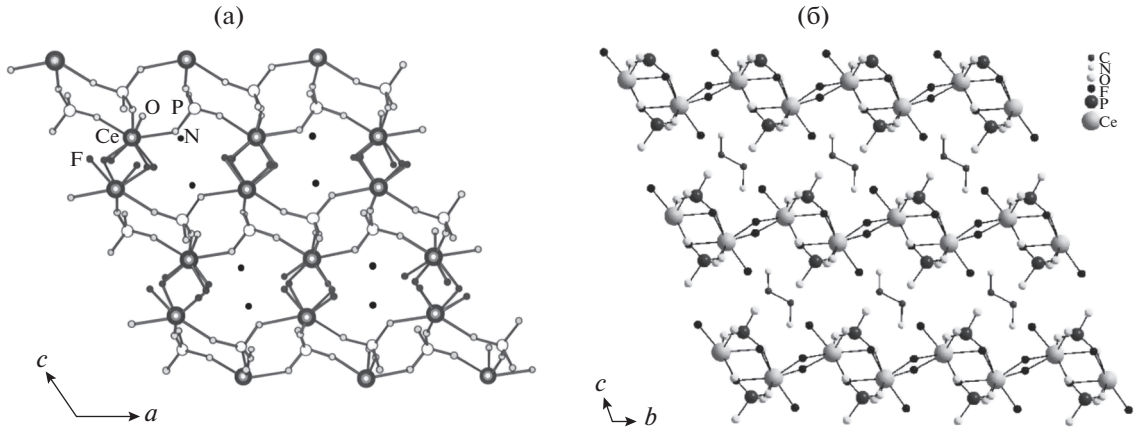


Рис. 11. Структуры $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$ (а) и $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[CeF_3(HPO_4)]$ (б) [159, 160].

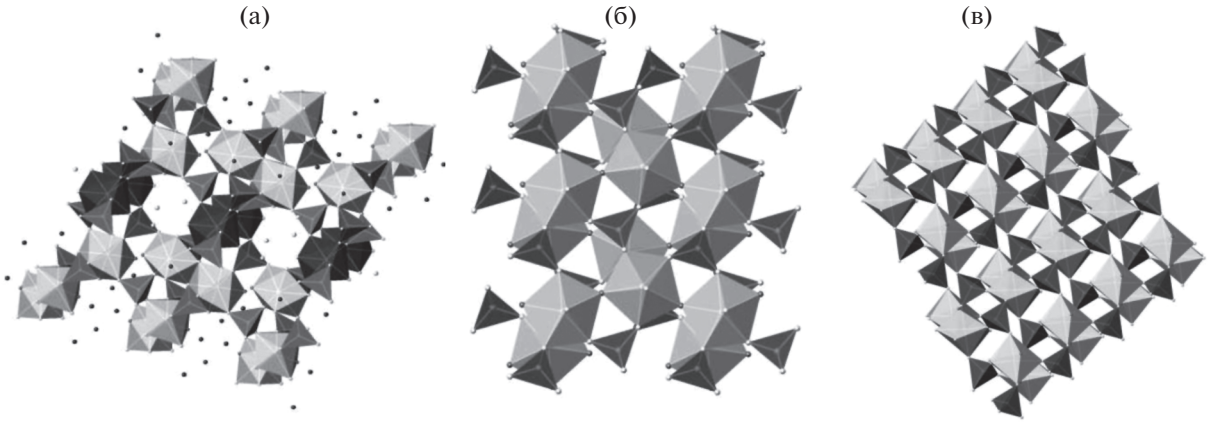


Рис. 12. Структуры: а – $[(NH_4)_5(H_2O)_2][Ce_4(AsO_4)_6(H_2O)F_3]$ (светло-серые полиэдры – CeO_7F, темно-серые полиэдры – CeO_7OH_2, серые тетраэдры – AsO_4, белые сферы – молекулы H_2O, черные сферы – катионы NH_4^+), б – $Ce[AsO_4]F$ (серые полиэдры – CeO_6F_2, темно-серые тетраэдры – AsO_4, белые сферы – O^{2-}, серые сферы – F^-), в – $Ce[AsO_4]F[H_2O]$ (серые полиэдры – $CeO_5F_2(OH_2)$), темно-серые тетраэдры – AsO_4, белые сферы – O^{2-}, серые сферы – F^-) вдоль оси *b* [168].

ортофосфорной кислоты и фторида железа(III) и определили его структуру. Было показано, что продукт синтеза изоструктурен полученному ранее $NpFPO_4$ [163]. Аналогичное соединение церия(IV) $CeFPO_4$ в литературе не описано, однако Леблан и др. сообщают об изоструктурности $NpFPO_4$ и $CeFAsO_4$ [164]. Следует отметить, что в качестве структурных аналогов ортофосфатов зачастую рассматривают именно арсенаты [30, 119, 138, 165–167]. Действительно, параметры элементарной ячейки $CeFAsO_4$ [168] оказались близки к параметрам ячейки $NpFPO_4$. Помимо $CeFAsO_4$ Роуз и Веллер [168] синтезировали в гидротермальных условиях три других арсената-фторида церия(IV) состава $[(NH_4)_5(H_2O)_2][Ce_4(AsO_4)_6(H_2O)F_3]$, $Ce[AsO_4]F[H_2O]$ и $(NH_4)[CeF_2(AsO_4)]$, используя в качестве реагентов CeF_4, $NH_4H_2AsO_4$ или H_3AsO_4. Было показано, что фаза $[(NH_4)_5(H_2O)_2][Ce_4(AsO_4)_6(H_2O)F_3]$ характеризуется каркасом, образованным двумя типами полиэдров (CeO_7F и CeO_7OH_2) и тетраэдрами AsO_4, с катионами NH_4^+ и молекулами воды внутри больших туннелей. Структуры $Ce[AsO_4]F$ и $Ce[AsO_4]F[H_2O]$ образованы полиэдрами CeO_6F_2 и $CeO_5F_2(OH_2)$ соответственно, соединенными друг с другом связями Ce–O–Ce и Ce–F–Ce (рис. 12).

Соединение $(NH_4)[CeF_2(AsO_4)]$ изоструктурно $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$, полученному в [159] и описанному выше. На основании вышеизложенного можно предположить возможность получения изоструктурных соединений церия(IV) $[(NH_4)_5(H_2O)_2][Ce_4(PO_4)_6(H_2O)F_3]$, $Ce[PO_4]F[H_2O]$ и $Ce[PO_4]F$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор представляет собой первую попытку обобщить имеющиеся сведения об ортофосфатах церия(IV), включая аморфные и кристаллические гидроортофосфаты, двойные и смешанные соли церия(IV). Гидроортофосфаты церия(IV) зачастую формируются в аморфном виде, в том числе в виде гелей, которые характеризуются уникальной одномерной микроструктурой. Состав аморфных гидроортофосфатов церия(IV) и причины формирования особой структуры этих соединений до сих пор надежно не установлены. Аморфные гидроортофосфаты церия(IV), в том числе в составе полимерных композитов, рассматривают в качестве перспективных ионообменных материалов и сорбентов. Кристаллические гидроортофосфаты церия(IV) в настоящее время представлены всего двумя соединениями с достоверно охарактеризованной структурой – $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ и $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Семейство кристаллических двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV), сведения о которых подтверждены рентгеноструктурными данными, насчитывает на сегодняшний день 11 соединений. Область практического использования кристаллических ортофосфатов церия(IV) включает иммобилизацию радиоактивных отходов, возможную благодаря ионообменным свойствам этих соединений, а также близости ионных радиусов церия(IV) и актинидов.

Анализ литературных данных, посвященных в первую очередь кристаллическим ортофосфатам актинидов и металлов 4 группы, позволил провести структурные аналогии с ортофосфатами церия(IV). В частности, описаны изоструктурные соединения $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ и $Th_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$; $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $(NH_4)_2Th(PO_4)_2 \cdot H_2O$; $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ и $NH_4Th_2(PO_4)_3$; $K_2Ce(PO_4)_2$ и $K_2Th(PO_4)_2$; $Ce(OH)PO_4$ и $An(OH)PO_4$ (An = Th, U); $Ce_2O(PO_4)_2$ и $M_2O(PO_4)_2$ (M = Th, U, Np, Zr) и др. Поскольку класс ортофосфатов актинидов существенно шире класса ортофосфатов церия(IV), структурное подобие этих фаз позволяет предположить существование ряда новых изоструктурных соединений четырехвалентного церия. В свою очередь, представленные сведения об ортофосфатах церия(IV) могут быть полезны для предсказания возможности синтеза новых ортофосфатов актинидов, в том числе Pu(IV) и Np(IV).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50117.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Behrsing T., Deacon G.B., Junk P.C.* // The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2015. https://doi.org/10.1533/9780857093585.1
2. *Cotton S.* // Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006. https://doi.org/10.1002/0470010088
3. *Voncken J.H.L.* // The Rare Earth Elements. Cham: Springer International Publishing, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5
4. *Migaszewski Z.M., Gałuszka A.* // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. V. 45. № 5. P. 429. https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622
5. *Соболев Б.П.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 373. [*Soblev B.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 395. https://doi.org/10.1134/S0036023620030158] https://doi.org/10.31857/S0044457X20030150
6. *Ochiai A., Utsunomiya S.* // Minerals. 2017. V. 7. № 84. P. 1. https://doi.org/10.3390/min7050084
7. *Krishnamurthy N., Gupta C.K.* // Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016.
8. *Balaram V.* // Geosci. Front. 2019. V. 10. № 4. P. 1285. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005
9. *Yan C.H., Yan Z.G., Du Y.P. et al.* // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011. P. 275. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53590-0.00004-2
10. *Li Q., Yam V.W.W.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 19. P. 3486. https://doi.org/10.1002/anie.200604973
11. *Lv C., Di W., Liu Z. et al.* // Analyst. 2014. V. 139. № 18. P. 4547. https://doi.org/10.1039/C4AN00952E
12. *Di W., Wang X., Ren X.* // Nanotechnology. 2010. V. 21. № 7. P. 075709. https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/7/075709
13. *Norby T., Christiansen N.* // Solid State Ionics. 1995. V. 77. P. 240. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00274-V
14. *Onoda H., Nariai H., Moriwaki A. et al.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 6. P. 1754. https://doi.org/10.1039/b110121h
15. *Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al.* // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961. https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819
16. *Lucas S., Champion E., Bregiroux D. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1302. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.003
17. *Lucas S., Champion E., Bernache-Assollant D. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1312. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.004

18. *Onoda H., Nariai H., Maki H. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. № 2. P. 400. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00208-0
19. *Patra C.R., Alexandra G., Patra S. et al.* // New J. Chem. 2005. V. 29. № 5. P. 733. https://doi.org/10.1039/b415693e
20. *Yang R., Qin J., Li M. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. № 24. P. 7284. https://doi.org/10.1039/c1ce05368j
21. *Скогарева Л.С., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1276. [*Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219. https://doi.org/10.1134/S0036023616100181] https://doi.org/10.7868/s0044457x16100184
22. *Clavier N., Podor R., Dacheux N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019
23. *Mooney R.C.L.* // Acta Crystallogr. 1950. V. 3. № 5. P. 337. https://doi.org/10.1107/s0365110x50000963
24. *Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 10. P. 5090. https://doi.org/10.1021/cg500707b
25. *Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 249. P. 221. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.004
26. *Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al.* // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 3. P. 113. https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597
27. *Boatner L.A.* // Rev. Mineral. Geochemistry. 2002. V. 48. № 1. P. 87. https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.4
28. *Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S. et al.* // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 1. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00604
29. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9685. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01471
30. *Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. № March. P. 266. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006
31. *Sroor F.M.A., Edelmannand F.T.* // Rare Earth Elem. Fundam. Appl. / Ed. Atwood D.A., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2012. P. 313.
32. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Yakunin S.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 39. P. 22615. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05650
33. *Boyd C.E.* // Water Quality, 3rd ed., Springer International Publishing, Cham, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8
34. *Wagh A.S.* // Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2016.
35. *Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.* // Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007.
36. *Korte C., Conti F., Wackerl J. et al.* High Temp. Polym. Electrolyte Membr. Fuel Cells Approaches, Status, Perspect / Eds. Li Q. et al. Switzerland, Springer International Publishing, 2016. P. 169.
37. *Лебедев И.А., Куляко Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 1978. V. 23. № 12. P. 3215.
38. *König K.-H., Meyn E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. № 4. P. 1153. https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80101-5
39. *Byrne R.H., Lee J.H., Bingler L.S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2729. https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90439-C
40. *Чирксст Д.Э., Черемисина О.В.* // Записки Горного института 2006. V. 169. P. 219. https://pmi.spmi.ru/index.php/pmi/article/view/7890/5815
41. *Marsac R., Réal F., Banik N.L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 39. P. 13553. https://doi.org/10.1039/c7dt02251d
42. *Elyahyaoui A., Brillard L., Boulhassa S. et al.* // Radiochim. Acta. 1990. V. 49. P. 39. https://doi.org/10.1524/ract.1990.49.1.39
43. *Hartley W.N.* // J. Chem. Soc. 1882. V. 41. P. 202. https://doi.org/10.1039/CT8824100202
44. *Alberti G., Constantino U., Di Gregorio F. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 1. P. 295. https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80093-4
45. *Del Rey-Bueno F., Villafranca-Sanchez E., Mata-Arjona A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 1989. V. 21. № 1. P. 49. https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90101-6
46. *Hayashi H., Ebina T., Onodera Y. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. P. 1701. https://doi.org/10.1246/bcsj.70.1701
47. *Alberti G., Costantino U.* // J. Chromatogr. 1970. V. 50. P. 482. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)97976-7
48. *Perez-Jimenez C., Villafranca-Sanchez E., Gonzalez-Pradas E. et al.* // Mater. Chem. Phys. 1987. V. 15. P. 411. https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90061-7
49. *Barboux P., Morineau R., Livage J.* // Solid State Ionics. 1988. V. 27. № 4. P. 221. https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90213-5
50. *Casciola M., Costantino U., D'Amico S.* // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 617. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80112-7
51. *Ishii K., Kimura Y., Yamazaki T. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 57. P. 35711. https://doi.org/10.1039/c7ra06850f
52. *Mondal C., Ganguly M., Pal J. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 82. P. 9428. https://doi.org/10.1039/c3cc45555f
53. *Yorov K.E., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 3. P. 574. https://doi.org/10.1007/s10971-018-4584-3
54. *Livage J.* // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 4. P. 578. https://doi.org/10.1021/cm00016a006
55. *Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Kozlov D.A. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 28. P. 17592. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02061
56. *Baes C.F., Mesmer R.S.* // The Hydrolysis of Cations. New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons, 1976.

57. *Тананаев И.В., Розанов И.А., Авдуевская К.А. и др.* // Фосфаты четырехвалентных элементов. М.: Наука, 1972.
58. *Inoue Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1963. V. 36. № 10. P. 1316. https://doi.org/10.1246/bcsj.36.1316
59. *Parmar M.U., Mehta S.M., Prasad M.* // J. Indian Chem. Soc. 1935. P. 107. https://doi.org/10.1007/BF03035821
60. *Amarantov S.V., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. S201. https://doi.org/10.1134/S1027451020070034
61. *Rocco G.G., Weiner J.R., Cali J.P.* // Phys. Sci. Res. Pap. 1964. V. 73. P. 1.
62. *Larsen E., Cilley W.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 1. P. 287. https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80092-2
63. *Alberti G., Costantino U.* // J. Chromatogr. 1974. V. 102. P. 5. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)85423-6
64. *Hayashi H., Iwasaki T., Nagase T. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. V. 13. № 6. P. 1145. https://doi.org/10.1080/07366299508918322
65. *Alberti G., Casciola M., Costantino U. et al.* // J. Chromatogr. 1976. V. 128. P. 289. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)99260-4
66. *Clearfield A.* // Inorganic ion exchange materials. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2018. https://doi.org/10.1201/9781351073561
67. *Alberti G., Massucci M.A., Torracca E.* // J. Chromatogr. 1967. V. 30. P. 579. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)84193-X
68. *De A.K., Chowdhury K.* // J. Chromatogr. 1974. V. 101. P. 63. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94731-4
69. *Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Петров В.Г. и др.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 6. С. 525. [*Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Petrov V.G. et al.* // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 6. P. 613. https://doi.org/10.1134/S1066362218060085] https://doi.org/10.1134/s0134347518060086
70. *Varshney K.G., Rafiquee M.Z.A., Somya A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. № 3. P. 663. https://doi.org/10.1007/s10973-007-8519-4
71. *Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 169. № 1–3. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.048
72. *Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. et al.* // Desalin. Water Treat. 2013. V. 51. № 34–36. P. 6688. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.765809
73. *Varshney K.G., Rafiquee M.Z.A., Somya A.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 301. № 1–3. P. 69. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.025
74. *Somya A., Rafiquee M.Z.A., Varshney K.G.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2009. V. 336. № 1–3. P. 142. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.036
75. *Varshney K.G., Rafiquee M.Z.A., Somya A.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2008. V. 317. № 1–3. P. 400. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.012
76. *Somya A., Rafiquee M.Z.A., Varshney K.G. et al.* // Desalin. Water Treat. 2015. V. 56. № 3. P. 638. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940388
77. *Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. et al.* // Desalin. Water Treat. 2016. V. 57. № 42. P. 19917. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109556
78. *Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. et al.* // Chem. Eng. Res. Des. 2012. V. 90. № 12. P. 2364. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.06.006
79. *Iqbal N., Rafiquee M.Z.A.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2010. V. 364. № 1–3. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.039
80. *El-Azony K.M., Ismail Aydia M., El-Mohty A.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 289. № 2. P. 381. https://doi.org/10.1007/s10967-011-1079-x
81. *Varshney K.G., Tayal N., Gupta U.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 1998. V. 145. № 1–3. P. 71. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00657-8
82. *Varshney K.G., Gupta P., Tayal N.* // Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Phys. Theor. Anal. Chem. 2003. V. 42. № 1. P. 89. http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/20501
83. *Varshney K.G., Agrawal A., Mojumdar S.C.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 81. P. 183. https://doi.org/10.1007/s10973-005-0765-8
84. *Metwally S.S., El-Gammal B., Aly H.F. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. № 11. P. 1808. https://doi.org/10.1080/01496395.2011.572328
85. *El-Gammal B., Metwally S.S., Aly H.F. et al.* // Desalin. Water Treat. 2012. V. 46. № 1–3. P. 124. https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677412
86. *Shakshooki S.K., El-Akari F.A., El-Fituri S.M. et al.* // Adv. Mater. Res. 2014. V. 856. P. 3. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.3
87. *Herman R.G., Clearfield A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 853. https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80370-3
88. *Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010
89. *Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 672. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021
90. *Tsuhako M., Danjo M., Baba Y. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. № 1. P. 143. https://doi.org/10.1246/bcsj.70.143
91. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691. https://doi.org/10.1002/anie.200501871
92. *Hayashi H., Torii K., Nakata S.I.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 3. P. 557. https://doi.org/10.1039/a606397g
93. *Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012
94. *Herman R.G., Clearfield A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1697. https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80301-0

95. *Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Ларина А.И. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 512. [*Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Larina A.I. et al.* // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 6. P. 719. https://doi.org/10.1134/S1066362219060134] https://doi.org/10.1134/s0033831190600121
96. *Brandel V., Clavier N., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 1054. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005
97. *Sato T., Sato C., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17. https://doi.org/10.3363/prb.22.17
98. *Sato T., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2010. V. 24. P. 43. https://doi.org/10.3363/prb.24.43
99. *Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al.* // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. № 12. P. 2225. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.06.011
100. *Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 10. P. 3512. https://doi.org/10.1021/ic048216f
101. *Dacheux N., Grandjean S., Rousselle J. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 24. P. 10390. https://doi.org/10.1021/ic701297v
102. *Troup J.M., Clearfield A.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 12. P. 3311. https://doi.org/10.1021/ic50178a065
103. *Pet'kov V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 7. P. 606. https://doi.org/10.1070/rc2012v081n07abeh004243
104. *Poojary D.M., Shpeizer B., Clearfield A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. № 1. P. 111. https://doi.org/10.1039/DT9950000111
105. *Salvadó M.A., Pertierra P., Castro G.R. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 4. P. 1246. https://doi.org/10.1021/ic702497x
106. *Borhan A., Apetrăchioaei B., Popa K.* // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55. № 7. P. 389. http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2010/RRCh_7_2010/Art%2006.pdf
107. *Bamberger C.E., Haire R.G., Begun G.M. et al.* // J. Less-Common Met. 1984. V. 102. P. 179. https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90314-X
108. *Orlova A.I., Kitaev D.B.* // Radiochemistry. 2005. V. 47. № 1. P. 14. [*Орлова А.И., Китаев Д.Б.* // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 1. С. 15.] https://doi.org/10.1007/s11137-005-0041-6
109. *Orlova A.I., Kitaev D.B., Volkov Yu.F. et al.* // Radiochemistry. 2001. V. 43. № 3. P. 225. [*Орлова А.И., Китаев Д.Б., Волков Ю.Ф. и др.* // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 3. С. 202.] https://doi.org/10.1023/A:1012844121536
110. *Zubkova N.V., Kabalov Y.K., Orlova A.I. et al.* // Crystallogr. Reports. 2003. V. 48. № 3. P. 401. [*Зубкова Н.В., Кабалов Ю.К., Орлова А.И. и др.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 445.] https://doi.org/10.1134/1.1578122
111. *Kitaev D.B., Volkov Y.F., Orlova A.I.* // Radiochemistry. 2004. V. 46. № 3. P. 211. [*Китаев Д.Б., Волков Ю.Ф., Орлова А.И.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 3. С. 195.] https://doi.org/10.1023/B:RACH.0000031674.74780.a8
112. *Orlova M.P., Kitaev D.B., Spiridonova M.L. et al.* // Crystallogr. Reports. 2005. V. 50. № 6. P. 918. [*Орлова М.П., Китаев Д.Б., Спиридонова М.Л. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 993.] https://doi.org/10.1134/1.2132396
113. *Orlova A.I., Kitaev D.B., Kazantsev N.G. et al.* // Radiochemistry. 2002. V. 44. № 4. P. 326. [*Орлова А.И., Китаев Д.Б., Казанцев Н.Г. и др.* // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 4. С. 299.] https://doi.org/10.1023/A:1020656407183
114. *Popa K., Bregiroux D., Konings R.J.M. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 8. P. 2346. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.006
115. *Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242. https://doi.org/10.1002/ejic.201801182
116. *Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 16. P. 7207. https://doi.org/10.1021/ic800818c
117. *Matković B., Prodić B., Sljukić M. et al.* // Croat. Chem. Acta. 1968. V. 40. P. 147. https://hr-cak.srce.hr/208043
118. *Matković B., Kojić-Prodić B., Šlijukić M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1970. V. 4. P. 571. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93352-8
119. *Locock A.J.* // Struct. Chem. Inorg. Actin. Compd / Eds. Krivovichev I.G. et al. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 217.
120. *Guesdon A., Provost J., Raveau B.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 10. P. 2583. https://doi.org/10.1039/a904121d
121. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. V. 25. № 5. P. 925. https://doi.org/10.1107/s0567740869003220
122. *Sidey V.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 4. P. 626. https://doi.org/10.1107/S2052520616008064
123. *Bamberger C.E., Begun G.M., Brynestad J. et al.* // Radiochim. Acta. 1982. V. 31. № 1–2. P. 57. https://doi.org/10.1524/ract.1982.31.12.57
124. *Botto I.L., Baran E.J.* // ZAAC J. Inorg. Gen. Chem. 1977. V. 430. № 1. P. 283. https://doi.org/10.1002/zaac.19774300129
125. *Dacheux N., Podor R., Brandel V. et al.* // J. Nucl. Mater. 1998. V. 252. № 3. P. 179. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00337-1
126. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1075. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028
127. *Xu Y., Feng S., Pang W. et al.* // Chem. Commun. 1996. № 11. P. 1305. https://doi.org/10.1039/CC9960001305
128. *Xu Y., Feng S., Pang W.* // Mater. Lett. 1996. V. 28. № 4–6. P. 499. https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00112-7
129. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970. https://doi.org/10.1021/ja0710297
130. *Bregiroux D., Popa K., Wallez G.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010
131. *Popa K., Konings R.J.M., Wiss T. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 273. № 3. P. 563. https://doi.org/10.1007/s10967-007-0910-x

132. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13639. https://doi.org/10.1021/ic402208s

133. *Xu Y.-H., Wang D., Feng S.-H. et al.* // Chem. Res. Chin. Univ. 2000. V. 16. P. 287.

134. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 3. P. 980. https://doi.org/10.1039/c5dt03288a

135. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1731. P. 1. https://doi.org/10.1063/1.4948206

136. *Bevara S., Mishra K.K., Patwe S.J. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3335. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02870

137. *Bevara S., Rajeswari B., Patwe S.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 310. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.315

138. *Yu N., Klepov V.V., Schlenz H. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 3. P. 1339. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01741

139. *Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. № 12. P. 100. https://doi.org/10.1107/S0108270106044519

140. *Майоров П.А., Асабина Е.А., Петьков В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 660. [*Mayorov P.A., Asabina E.A., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 711. https://doi.org/10.1134/S0036023620050137] https://doi.org/10.31857/S0044457X2005013X

141. *Clearfield A., Troup J.M.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 243. https://doi.org/10.1021/j100621a022

142. *Bohre A., Avasthi K., Pet'kov V.I.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.032

143. *König K.-H., Eckstein G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. № 4. P. 1179. https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80167-3

144. *Lebedev V.N., Rudenko A.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 8. P. 1357. [*Лебедев В.Н., Руденко А.В.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 8. С. 1384.] https://doi.org/10.1023/A:1020941817972

145. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem. A. Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188. https://doi.org/10.1002/chem.202002527

146. *Hardwick T.J., Robertson E.* // Can. J. Chem. 1951. V. 29. № 10. P. 818. https://doi.org/10.1139/v51-094

147. *Lindgren O.* // Acta Chem. Scand. 1977. V. 31a. P. 163. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.31a-0163

148. *Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. № 7. P. 619. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.015

149. *Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. и др.* // Записки Российского минералогического общества. 1984. Т. 113. № 3. С. 360.

150. *Steciuk G., Ghazisaeed S., Kiefer B. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 34. P. 19657. https://doi.org/10.1039/c9ra03694f

151. *Brandel V., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 12. P. 4755. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.008

152. *Gebert W., Tillmanns E.* // Acta Crystallogr. 1975. V. B31. № 6. P. 1768. https://doi.org/10.1107/S0567740875006115

153. *Wallez G., Launay S., Souron J.P. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 3793. https://doi.org/10.1021/cm031058q

154. *Черноруков Н.Г., Коршунов И.А., Жук М.И.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 7. С. 1656.

155. *Wallez G., Souron J.-P., Quarton M.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 9. P. 1061. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.054

156. *Bénard-Rocherullé P., Louër M., Louër D. et al.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 132. № 2. P. 315. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7466

157. *Sato T., Li R., Sato C. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2007. V. 21. P. 44. https://doi.org/10.3363/prb.21.44

158. *Bénard P., Brandel V., Dacheux N. et al.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 1. P. 181. https://doi.org/10.1021/cm950302d

159. *Yu R., Wang D., Takei T. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 157. № 1. P. 180. https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9072

160. *Yu R., Wang D., Ishiwata S. et al.* // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 4. P. 458. https://doi.org/10.1246/cl.2004.458

161. *Brandel V., Dacheux N., Rousselle J. et al.* // Comptes Rendus Chim. 2002. V. 5. № 8–9. P. 599. https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01419-4

162. *Felder J.B., Calder S., Zur Loye H.C.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 15. P. 9286. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01284

163. *Bray T.H., Sullens T.A., Shvareva T.Y. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 1. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.019

164. *Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 2. P. 1191. https://doi.org/10.1021/cr500173c

165. *Brahim A., Mohamed Mongi F., Amor H.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online 2002. V. 58. № 11. P. I98. https://doi.org/10.1107/s1600536802018664

166. *Liu J.Y., Wu D., Sun W.M. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 48. P. 18066. https://doi.org/10.1039/c4dt02347a

167. *Yu N., Klepov V.V., Modolo G. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 20. P. 11231. https://doi.org/10.1021/ic5018246

168. *Rouse J., Weller M.T.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2009. V. 44. № 46. P. 10330. https://doi.org/10.1039/b912262a

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1666–1671

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.74+546.77

ФОРМИРОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОСТРУКТУР $NiMoO_4$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Т. Л. Симоненко[a, *], В. А. Бочарова[a, b], Н. П. Симоненко[a], 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 09.07.2021 г.
После доработки 02.08.2021 г.
Принята к публикации 04.08.2021 г.

С применением гидротермального метода изучен процесс синтеза иерархически организованных наноструктур состава $NiMoO_4$. С использованием синхронного термического анализа исследовано разложение образующегося в ходе синтеза кристаллического гидрата состава $NiMoO_4 \cdot xH_2O$ при нагревании в токе воздуха и аргона. По данным рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, предложенные условия дают возможность синтезировать однофазный наноразмерный (средний размер ОКР около 25 ± 2 нм) молибдат никеля(II), обладающий моноклинной структурой типа шпинели (пр. гр. $C2/m$), без примесных включений.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, нанопорошок, иерархические структуры, анизотропные структуры, молибдат никеля, шпинель, $NiMoO_4$, суперконденсатор

DOI: 10.31857/S0044457X21120163

ВВЕДЕНИЕ

Реализация эффективного хранения электроэнергии представляет собой одну из важнейших задач при обеспечении устойчивого развития современного общества. В связи с этим значительные усилия ученых и инженеров сосредоточены на разработке портативных, энергоемких, экологичных и при этом недорогих устройств накопления и хранения энергии [1–3]. Одним из перспективных кандидатов в данном контексте выступают электрохимические конденсаторы или суперконденсаторы, демонстрирующие высокую скорость заряда/разряда (порядка нескольких секунд), высокую циклическую стабильность и удельную мощность в широком диапазоне рабочих температур (от –50 до +50°C), а также бóльшую безопасность эксплуатации и срок службы по сравнению с литий-ионными аккумуляторами [4–6]. Перечисленные преимущества обеспечивают серьезные конкурентные преимущества суперконденсаторов в таких областях, как электротранспорт, разработка портативной (в том числе гибкой и носимой) электроники, создание систем энергонезависимой памяти, источников бесперебойного питания и т.д. [7, 8]. По принципу запасания энергии суперконденсаторы можно разделить на два типа: суперконденсаторы с двойным электрическим слоем, на поверхности которого происходит накопление заряда в процессе адсорбции/десорбции ионов, и суперконденсаторы с псевдоемкостным эффектом, в которых накопление энергии происходит не только посредством работы двойного электрического слоя, но также за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности или в приповерхностной области активного слоя электродов [9, 10]. Устройства второго типа, как правило, характеризуются более высокой удельной емкостью [11].

Рабочие характеристики суперконденсатора в значительной степени определяются также и материалом электродов. Наиболее популярными материалами электродов суперконденсаторов с псевдоемкостным эффектом являются оксиды переходных металлов, такие как MnO_2, Co_3O_4, NiO, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ [12–14]. Однако в последние годы наблюдается растущий интерес к исследованию электродных материалов для суперконденсаторов на основе молибдатов металлов, в частности, $NiMoO_4$ $CoMoO_4$ и $MnMoO_4$, характеризующихся высокой электропроводностью и окислительно-восстановительной активностью [15–18]. Необходимо отметить, что электроды на основе молибдата никеля позволяют до-

стигать одних их наиболее высоких значений удельной емкости среди материалов семейства молибдатов металлов, что обусловлено высокой электрохимической активностью иона никеля в составе $NiMoO_4$ [19, 20]. Дополнительного улучшения функциональных свойств материалов электродов суперконденсаторов можно достичь путем направленного дизайна их микроструктуры. Согласно современным литературным данным, получение наноматериалов (порошков и покрытий) в виде иерархически организованных структур позволяет, как правило, существенно повысить целевые характеристики не только итогового материала, но и разрабатываемого устройства в целом [21–24]. В частности, было продемонстрировано, что получение активного материала электрода в виде наностержней [25–27], наносфер [28–30], нановолокон [31–33], нанолистов [34–36], наноцветов [37–39] позволяет достичь высоких значений удельной емкости и скорости заряда/разряда, а также увеличить срок службы суперконденсатора. Анализ литературных данных показал, что одним из наиболее популярных и удобных методов, позволяющих получать наноматериалы для создания устройств альтернативной энергетики как в виде порошков, так и в виде покрытий с иерархической организацией, является гидротермальный метод [17, 40–42]. В данной работе в качестве предварительной стадии синтеза (формирования зародышевой фазы) было проведено программируемое соосаждение гидроксидов никеля и молибдена, полученную таким образом дисперсную систему далее подвергали гидротермальной обработке. Метод программируемого совместного осаждения по сравнению с классической методикой позволяет осуществлять автоматизированный процесс синтеза с высокой степенью воспроизводимости, а также дает возможность варьировать параметры процесса осаждения в более широких пределах [43, 44].

Цель настоящей работы – исследование процесса формирования одномерных наноструктур молибдата никеля в гидротермальных условиях, а также изучение термического поведения, кристаллической структуры и морфологии полученного порошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок состава $NiMoO_4$ был получен в соответствии со следующей схемой. К водному раствору солей $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (0.2 моль/л) при постоянном перемешивании добавляли необходимую навеску мочевины (0.362 г), после чего реакционную смесь переносили в стальной автоклав с тефлоновой вставкой и подвергали гидротермальной обработке при температуре 120°C в течение 2 ч. Далее происходило естественное охлаждение системы до 25°C. Отделение и промывание сформированной дисперсной фазы дистиллированной водой проводили путем циклического центрифугирования, после чего осуществляли сушку при 100°C в течение 3 ч. Затем проводили термическую обработку (500°C, 2 ч) полученного порошка в окислительной и инертной атмосферах в условиях синхронного термического анализа.

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ порошка, полученного в ходе гидротермального синтеза и последующей сушки при 100°C, был проведен с применением термоанализатора SDT Q-600 (контролируемый нагрев осуществляли в Al_2O_3-микротиглях в диапазоне температур 25–500°C со скоростью 10 град/мин с дальнейшей выдержкой при 500°C в течение 2 ч в токе аргона и токе воздуха, скорость потока газа составляла 250 мл/мин, масса навески – 27.3080 мг).

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

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) полученных порошков проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, $E = 40$ кэВ, $I = 40$ мА, $2\theta = 5°–80°$, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Морфологию и элементный состав сформированного оксидного порошка изучали с применением растровой электронной микроскопии (**РЭМ**; трехлучевая рабочая станция Carl Zeiss Nvision 40, оснащенная энергодисперсионным микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80). Размер и форму полученных оксидных частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа порошка после сушки при 100°C, его поведение в токе воздуха и в токе аргона в целом является подобным. Так, при нагреве до 500°C имеют место три основные ступени потери массы: в диапазонах 25–190 (4.7%), 190–415 (5.1%) и 415–500°C (2%) (рис. 1). Первая из них (сопровождается слабым эндотермическим эффектом) связана с удалением остаточного растворителя, вторая (эндоэффект средней интенсивности с минимумом при 409°C) – с необратимым процес-

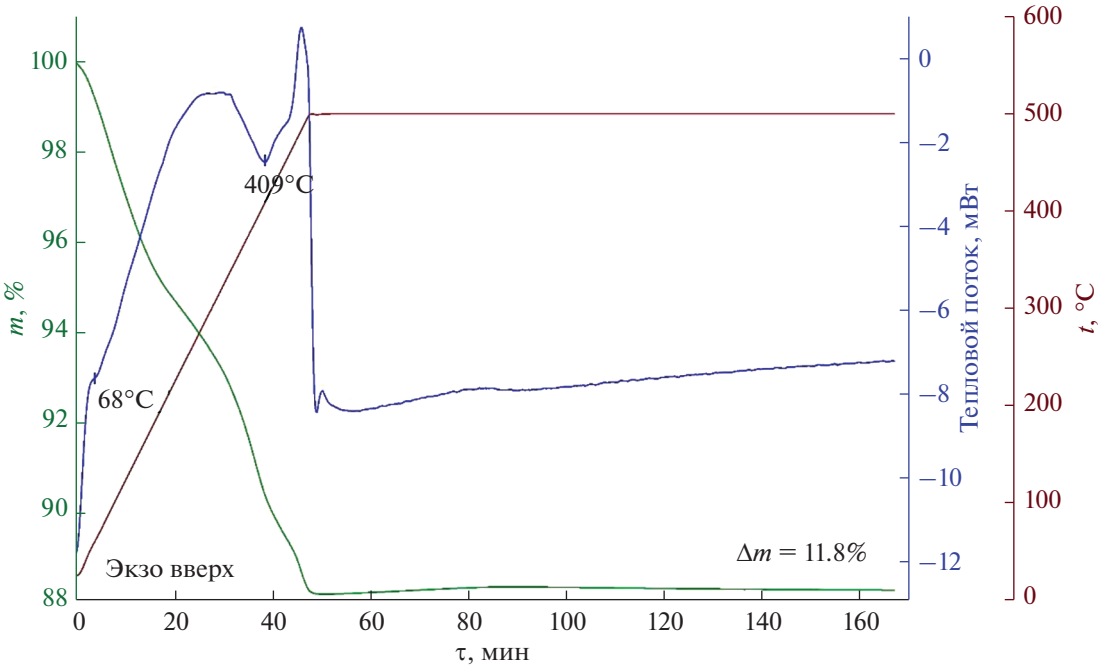


Рис. 1. Кривые ТГА (зеленая) и ДСК (синяя) продуктов гидротермального синтеза $NiMoO_4$ в токе аргона; красная кривая отражает режим нагрева.

сом удаления структурно связанных молекул воды и фазовым переходом гидрата $NiMoO_4 \cdot xH_2O$ в оксид, а третья – с постепенной трансформацией кристаллической структуры промежуточных продуктов и формированием α-$NiMoO_4$. На первом этапе выдержки при 500°C наблюдалось незначительное увеличение массы порошка с последующим снижением. В результате итоговая потеря массы в ходе термообработки составила 11.8%. Таким образом, на основании данных, полученных в ходе проведения термического анализа, был определен оптимальный режим термической обработки (500°C, 2 ч, аргон или воздух) порошка с целью кристаллизации целевого оксида.

Присутствующая на ИК-спектрах (рис. 2, спектры *2* и *3*) порошков, термообработанных при 500°C в токе воздуха и в токе аргона, двойная полоса поглощения с максимумами при 963 и 935 $см^{-1}$, а также полосы с максимумами при 597 и 450 $см^{-1}$, указывают на формирование шпинели со структурой α-$NiMoO_4$, а имеющиеся после сушки порошка при 100°C полосы поглощения в интервале 920–830 $см^{-1}$ (рис. 2, спектр *1*) свидетельствуют о наличии не вошедшего в структуру порошка оксида молибдена [21]. Кроме того, для порошка после сушки характерно наличие более интенсивной полосы поглощения в области 3000–3700 $см^{-1}$ (валентные колебания OH-групп) и полосы поглощения с максимумом при 1620 $см^{-1}$ (деформационные колебания HOH), относящихся к молекулам абсорбированной воды в структуре порошка, что также косвенно подтверждает образование в данных условиях гидрата $NiMoO_4 \cdot xH_2O$. Необходимо отметить, что спектры нанопорошков состава $NiMoO_4$, полученные при термообработке в среде аргона и воздуха, сходны, это свидетельствует о том, что для формирования целевой структуры α-$NiMoO_4$ наличие инертной атмосферы не является обязательным условием.

По результатам РФА (рис. 3), в условиях гидротермального синтеза с последующей сушкой при 100°C образуется кристаллический гидрат состава $NiMoO_4 \cdot xH_2O$, что согласуется с результатами термического анализа и ИК-спектроскопии, а дальнейшая термообработка при 500°C приводит к образованию однофазного целевого молибдата никеля(II) с моноклинной структурой шпинели (пр. гр. *C*2/*m*, JCPDS № 33-0948) [21]. Значение среднего размера ОКР (25 ± 2 нм) порошка после дополнительной термической обработки при 500°C было рассчитано по формуле Шеррера: $d = K\lambda/\beta\cos\theta$, где d – средний размер ОКР, $K = 0.9$ в приближении, что частицы порошка имеют сферическую форму, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции. Как видно из рентгенограммы, полученный оксидный нанопорошок не содержит кристаллических примесей исходных реагентов, а также каких-либо промежуточных или побочных продуктов.

Микроструктура полученного в ходе термообработки при 500°C порошка была изучена с помо-

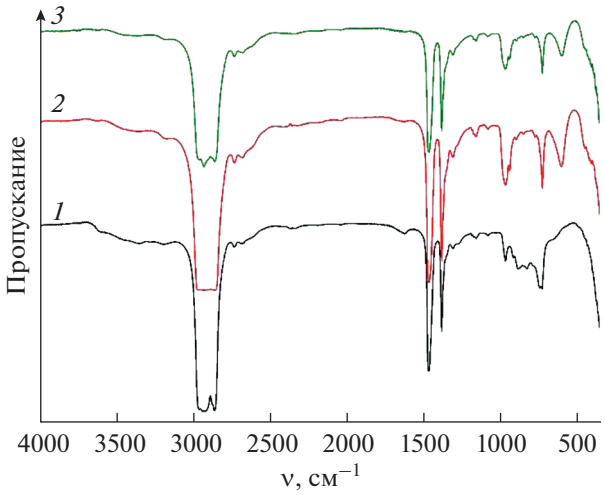


Рис. 2. ИК-спектры нанопорошков $NiMoO_4$, полученных с помощью гидротермального синтеза, после сушки при 100°C (*1*) и последующей термообработки при 500°C (*2* – в токе аргона; *3* – в токе воздуха).

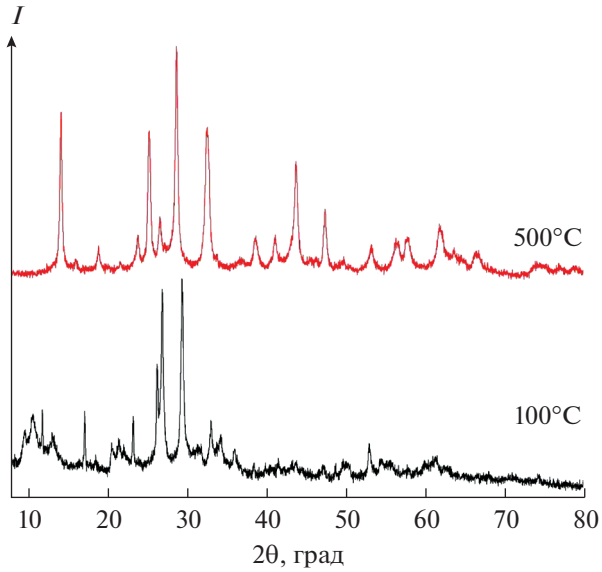


Рис. 3. Рентгенограммы порошка $NiMoO_4$, полученного после термообработки в атмосфере аргона при 100 и 500°C.

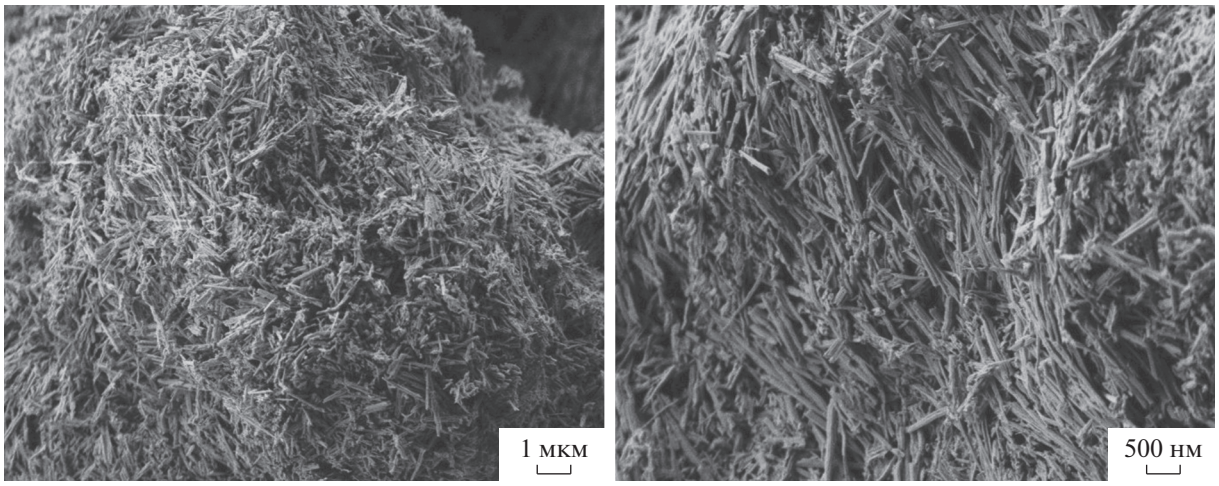


Рис. 4. Микроструктура порошка $NiMoO_4$ после термообработки в аргоне при 500°C (по данным РЭМ).

щью растровой (рис. 4) и просвечивающей (рис. 5) электронной микроскопии. При этом было определено, что вещество имеет однородную морфологию и состоит из организованных анизотропных частиц, представляющих собой слоистые одномерные наноструктуры со средним диаметром ~80 нм (отношение длины к диаметру составляет ~16), состоящие из наностержней диаметром ~10 нм (отношение длины к диаметру ~130). Вероятно, агломерация отдельных наностержней и формирование слоистых одномерных структур с двумя уровнями организации частиц происходит еще на стадии гидротермальной обработки, для предотвращения которой необходимо вводить в реакционную систему соответствующие поверхностно-активные вещества. Результаты микроскопии свидетельствуют также об отсутствии примесей, отличающихся по форме частиц от основной массы вещества, а исследование материала в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и полученные результаты энергодисперсионного элементного микроанализа подтверждают образование однородного молибдата никеля(II).

В ходе исследования было показано, что гидротермальный метод является эффективным способом для формирования слоистых анизотропных наноструктур $NiMoO_4$ с моноклинной струк-

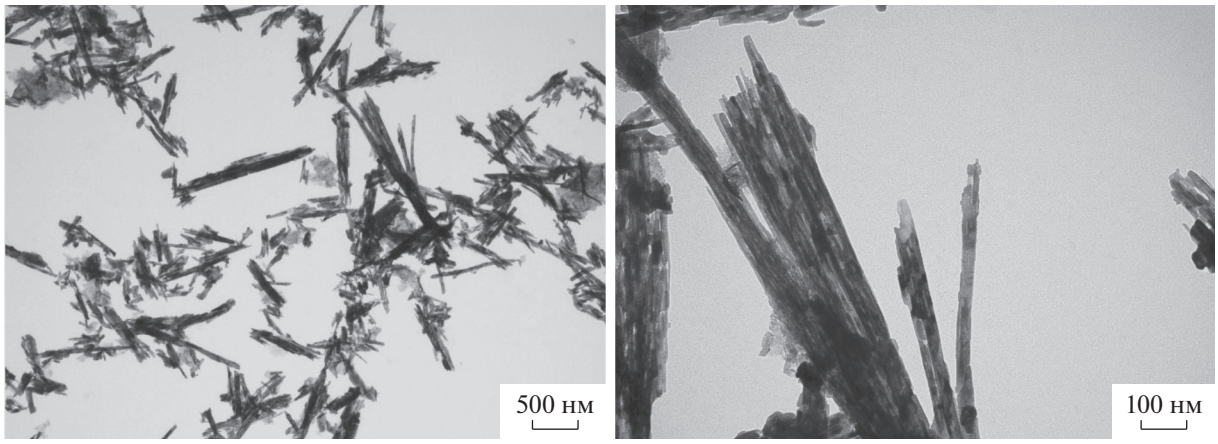


Рис. 5. Микроструктура порошка $NiMoO_4$ после термообработки в аргоне при 500°C (по данным ПЭМ).

турой шпинели, состоящих из наностержней диаметром ~10 нм, а их развитая поверхность позволяет считать данный подход перспективным при создании электродов суперконденсаторов с псевдоемкостным эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса формирования слоистых анизотропных наноструктур $NiMoO_4$ с моноклинной структурой шпинели в гидротермальных условиях. По данным ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа, в условиях гидротермального синтеза с последующей сушкой при 100°C образуется кристаллический гидрат состава $NiMoO_4 \cdot xH_2O$, а дальнейшая термообработка при 500°C в токе воздуха или аргона приводит к образованию однофазного молибдата никеля(II) с моноклинной структурой шпинели (пр. гр. $C2/m$) и средним размером ОКР около 25 ± 2 нм.

С использованием растровой и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что полученное вещество имеет однородную морфологию и состоит из организованных анизотропных частиц, представляющих собой слоистые одномерные наноструктуры со средним диаметром около 80 нм (отношение длины к диаметру составляет ~16), состоящие из наностержней диаметром около 10 нм (отношение длины к диаметру ~130). Исследование материала в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и полученные результаты энергодисперсионного элементного микроанализа подтверждают образование однородного молибдата никеля(II).

Таким образом, предложенный подход можно рекомендовать для синтеза иерархически организованных наноструктур состава $NiMoO_4$ с развитой поверхностью при создании функциональных оксидных наноматериалов, в том числе для применения в альтернативной энергетике, в частности, при изготовлении электродов суперконденсаторов с псевдоемкостным эффектом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-2407.2019.1, в части синтеза наноструктур состава $NiMoO_4$) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения микроструктурных характеристик полученного нанопорошка). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *González A., Goikolea E., Barrena J.A. et al.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 58. P. 1189. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249
2. *Salanne M., Rotenberg B., Naoi K. et al.* // Nat. Energy. 2016. V. 1. № 6. P. 16070. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70
3. *Shao Y., El-Kady M.F., Sun J. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 18. P. 9233. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252
4. *Rahimi S., Shahrokhian S., Hosseini H.* // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 810. № October 2017. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.004
5. *An C., Zhang Y., Guo H., et al.* // Nanoscale Adv. 2019. V. 1. № 12. P. 4644. https://doi.org/10.1039/c9na00543a

6. *Lu C., Chen X.* // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. № 8. P. 1468. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00205
7. *Wang Y., Song Y., Xia Y.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5925. https://doi.org/10.1039/C5CS00580A
8. *Li L., Lou Z., Chen D. et al.* // Small. 2018. V. 14. P. 1702829. https://doi.org/10.1002/smll.201702829
9. *Wang Y., Song Y., Xia Y.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 21. P. 5925. https://doi.org/10.1039/C5CS00580A
10. *Wang G., Zhang L., Zhang J.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 2. P. 797. https://doi.org/10.1039/C1CS15060J
11. *Salanne M., Rotenberg B., Naoi K. et al.* // Nat Energy. 2016. V. 1. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70
12. *Jiang J., Li Y., Liu J. et al.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 38. P. 5166. https://doi.org/10.1002/adma.201202146
13. *Yan J., Wang Q., Wei T. et al.* // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 4. https://doi.org/10.1002/aenm.201300816
14. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957
15. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. [Симоненко Т.Л., Бочарова В.А., Симоненко Н.П., и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1532.] https://doi.org/10.31857/S0044457X21110179
16. *Veerasubramani G.K., Krishnamoorthy K., Radhakrishnan S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 10. P. 5186. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.069
17. *Cheng D., Yang Y., Xie J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 27. P. 14348. https://doi.org/10.1039/c5ta03455h
18. *Cai D., Wang D., Liu B. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 24. P. 12905. https://doi.org/10.1021/am403444v
19. *Muthu D., Vargheese S., Haldorai Y. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 135. P. 106078. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106078
20. *Guo D., Zhang P., Zhang H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 32. P. 9024. https://doi.org/10.1039/c3ta11487b
21. *Mazzocchia C., Aboumrad C., Diagne C. et al.* // Catal. Lett. 1991. V. 10. № 3–4. P. 181. https://doi.org/10.1007/BF00772070
22. *Augustyn V., Simon P., Dunn B.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 5. P. 1597. https://doi.org/10.1039/c3ee44164d
23. *Burke A.* // J. Power Sources. 2000. V. 91. № 1. P. 37. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7
24. *Cui C., Xu J., Wang L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 13. P. 8568. https://doi.org/10.1021/acsami.6b02962
25. *Yang R., Guo X., Song K. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 8. P. 11349. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.261
26. *Ezeigwe E.R., Khiew P.S., Siong C.W. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 16. P. 13772. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.092
27. *Ray S.K., Dhakal D., Sohng J.K. et al.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 347. P. 366. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.122
28. *Zhang Z., Liu Y., Huang Z. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 32. P. 20795. https://doi.org/10.1039/C5CP03331D
29. *Cai D., Wang D., Liu B. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 24. P. 12905. https://doi.org/10.1021/am403444v
30. *Yao M., Hu Z., Liu Y. et al.* // Ionics (Kiel). 2016. V. 22. № 5. P. 701. https://doi.org/10.1007/s11581-015-1587-8
31. *Zhou L., Zeng S., Zheng D. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. P. 125832. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125832
32. *Deshagani S., Maity D., Das A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 29. P. 34518. https://doi.org/10.1021/acsami.1c07064
33. *Zhao Y., Liu Y., Du J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 487. P. 442. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.142
34. *Xuan H., Wang R., Yang J. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 15. P. 9419. https://doi.org/10.1007/s10853-021-05902-5
35. *Hu Q., Kang C., Cao S. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160867. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160867
36. *Meng Y., Yu D., Teng Y. et al.* // J. Energy Storage. 2020. V. 29. P. 101195. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101195
37. *Ramulu B., Chandra Sekhar S., Nagaraju G. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 515. P. 146023. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146023
38. *Raj C.J., Manikandan R., Yu K.H. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 2. P. 369. https://doi.org/10.1039/C9QI01085H
39. *Yedluri A.K., Anitha T., Kim H.J.* // Energies. 2019. V. 12. № 6. https://doi.org/10.3390/en12061143
40. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y., et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304. https://doi.org/10.1134/S0036023620090181
41. *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
42. *Yu Z., Tetard L., Zhai L. et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. № 3. P. 702. https://doi.org/10.1039/c4ee03229b
43. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Yu P. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052
44. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1475. https://doi.org/10.1134/S0036023619120167

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1672–1678

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.01

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ СО СТРУКТУРОЙ АНАТАЗА

© 2021 г. М. Н. Смирнова[a], *, М. А. Копьева[a], Г. Е. Никифорова[a], А. Д. Япрынцев[a], Г. Д. Нипан[a]

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

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.
После доработки 10.06.2021 г.
Принята к публикации 14.06.2021 г.

Гомогенный твердый раствор состава $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 0.2$) со структурой анатаза получен методом сжигания геля с поливиниловым спиртом. Возможность совместного замещения атомов титана на бор и фосфор в структуре анатаза оценена при исследовании образцов серии $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$, шаг $x = 0.1$) методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. На основе полученных данных построена диаграмма системы TiO_2–B_2O_3–P_2O_5, описывающая фазовые равновесия с участием твердого раствора $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 0.2$), $Ti_5P_4O_{20}$, TiP_2O_7, BPO_4 и расплава. Анализ спектров поглощения $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ и $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ в диапазоне 290–1000 нм показал, что эквимолярное введение B и P в анатаз смещает край полосы поглощения в красную область. Определены удельная поверхность, скелетная плотность и размер частиц образца $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ со структурой анатаза.

Ключевые слова: оксид титана, бор, фосфор, рентгенофазовый анализ, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21120187

ВВЕДЕНИЕ

Разработка безопасных методов обеззараживания воды, основанных на использовании каталитических систем на основе оксида титана (TiO_2), является актуальной задачей современного фотокатализа [1, 2]. Несмотря на высокую востребованность данного подхода, его применение неизбежно связано с образованием в воде токсичных неорганических примесей в результате вымывания каталитических добавок. Теоретический анализ показывает, что проблема может быть решена при двойном замещении Ti в анатазе на B и P [3]. Добавление простых оксидов бора и фосфора [4] не приводит к эффективному фотокатализу в видимой области излучения по сравнению с активностью чистого TiO_2 при ультрафиолетовом излучении [5]. Возможность осуществления совместного замещения Ti^{4+} на B^{3+} и P^{5+} в TiO_2 экспериментально подтверждена [6, 7], но количественно не исследована. В результате анодного оксидирования титана в органическом электролите, содержащем триэтилборат $(C_2H_5O)_3B$ и трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$, после отжига при 450°C были получены нанотрубки TiO_2, допированные 2.57 ат. % B и 2.87 ат. % P (XPS-анализ) [6]. Золь-гель методом при использовании $(C_3H_7O)_4Ti$, H_3BO_3 и H_3PO_4 после отжига ксерогеля при 400, 500, 600 и 700°C получены образцы анатаза, содержащие B и P (XPS-анализ), для которых улучшилась фотокаталитическая активность в видимой части спектра по сравнению с чистым TiO_2 [7]. Одинарное замещение на бор в результате золь-гель синтеза с использованием $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3BO_3 позволило получить однофазный анатаз при исходном отношении B : Ti = = 0.1, сохранявший гомогенность в интервале температур 400–500°C [8]. В интервале 600–700°C выделялся B_2O_3, а при 800°C вместо примеси B_2O_3 образовывалась высокотемпературная модификация TiO_2 – рутил [8]. Твердофазный синтез (добавка 5 мол. % B_2O_3 к TiO_2) при 1200°C приводил к образованию гомогенного рутила [9]. Сообщается о получении анатаза золь-гель методом в широком интервале исходных отношений (B : Ti = 0.1–0.8, отжиг при 600°C, появление рутила при 650°C), но XPS-анализ образца B : Ti = = 0.6 показал, что реальное содержание бора составляет 3.48 ат. % [10]. При гомогенном допировании 3 мас. % B оксида титана (золь-гель синтез, отжиг при 500°C) обнаружен концентрационный градиент: в объеме анатаза отношение B : Ti = = 0.068 (метод ICP), а на поверхности – 0.469 (XPS) [11]. В неоднофазном образце 12 мас. % B, содержащем B_2O_3/H_3BO_3, отношение B : Ti для анатаза составило 0.273 (ICP) и 0.693 (XPS) [11]. Отношение B : Ti = 0.6 соответствовало исходному (EDX) для гомогенного образца 8 мас. % B–TiO_2, полученного золь-гель гидротермальным

методом и отожженного при 500°C [12]. При соосаждении с помощью NH_4OH из раствора $Ti(C_4H_9O)_4$ с H_3BO_3 и отжиге при 500°C образовывалась смесь анатаза и рутила, содержащая до 15 мас. % B [13].

Замещение титана на фосфор в TiO_2 осложняется образованием на воздухе соединений TiP_2O_7 и $(TiO)_2P_2O_7$ [14] (или $Ti_2O(PO_4)_2$ [15]), а при низком парциальном давлении кислорода или в атмосфере галогена – $Ti_5O_4(PO_4)_4$, $Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$, $Ti_4O_3(PO_4)_3$ и $TiPO_4$ [16]. В результате золь-гель синтеза с $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3PO_4 после отжига при 900°C анатаз оставался однофазным для исходного P : Ti = 0.1 (ICP – 0.1061, FTIR – 0.0938, XPS – 0.1992) и переходил в рутил при 1000°C [17]. Более низкие температуры (600°C) позволяли сохранять гомогенность до отношения P : Ti = 0.3 [18]. Однофазный анатаз с отношением P : Ti = 0.1 (прекурсоры $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3PO_4) кристаллизовался в результате гидротермального синтеза при 200°C [19]. Введение P в TiO_2 позволяет повысить температуру полиморфного перехода анатаз–рутил на сотни градусов [20].

Настоящее исследование нацелено на установление предельного замещения титана на бор и фосфор в TiO_2 при сохранении структуры анатаза, а также на оценку возможности использования твердого раствора $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ в качестве фотокатализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов состава $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$) в качестве исходных реагентов использовали тетрабутилат титана $(C_4H_9O)_4Ti$, борную кислоту H_3BO_3 и дигидроортофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$. Рассчитанное количество $(C_4H_9O)_4Ti$ прикапывали к водному раствору смеси H_3BO_3 и $NH_4H_2PO_4$ и добавляли 2 мл разбавленной азотной кислоты. Полученный раствор приливали к горячему раствору поливинилового спирта. Раствор упаривали досуха, образовавшийся порошок переносили в керамический тигель и прокаливали при 620°C.

Рентгенофазовый анализ порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_α) в интервале углов $2\theta = 10°–70°$ с шагом сканирования 0.0133°. Обработку результатов проводили с помощью программного пакета Diffrac.eva.

ИК-спектры образцов регистрировали с использованием спектрометра Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$.

Элементный CHN-анализ проводили с помощью анализатора серии EA 3000 EuroVector.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтерие-во-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

Удельную поверхность S образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора АТХ-06 (Катакон, Россия), основываясь на модели Брунауэра–Эммета–Теллера, пятиточечным методом в диапазоне относительных давлений $p/p_0 = 0.05–0.25$. Образцы дегазировали в токе азота при 200°C в течение 1 ч.

Скелетную плотность определяли с помощью гелиевого пикнометра Thermo Fisher Scientific Pycnomatic ATC (США). Образец помещали в кювету, заполненную гелием. Объем, не занятый атомами гелия, принимался за скелетный объем, и при известной массе образца рассчитывали плотность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$) представлены на рис. 1. При эквимолярном замещении Ti на B и P ограниченный твердый раствор со структурой анатаза распространяется до состава $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$, при этом исчезает примесь рутила (рис. 1, кривая *2*). Рефлекс около 28° для состава $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ (рис. 1, кривая *1*), вероятно, связан с образованием сассолина (H_3BO_3). В интервале составов $Ti_{0.7}B_{0.15}P_{0.15}O_2$–$Ti_{0.5}B_{0.25}P_{0.25}O_2$ наряду с анатазом образуется $Ti_5P_4O_{20}$ (рис. 1, кривые *3–6*), а для $Ti_{0.4}B_{0.3}P_{0.3}O_2$ появляется примесь BPO_4 (рис. 1, кривая *6*). В результате дальнейшего замещения $Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O_2$–$Ti_{0.1}B_{0.45}P_{0.5}O_2$ исчезает анатаз, вместо $Ti_5P_4O_{20}$ образуется TiP_2O_7 и увеличивается содержание тетрагональной фазы BPO_4 (рис. 1, кривые *7–9*), которая, как показали эксперименты, не растворяет в заметных количествах TiO_2. При добавлении B_2O_3 к смеси TiP_2O_7 и $Ti_5P_4O_{20}$ увеличивается содержание фазы $Ti_5P_4O_{20}$, что свидетельствует об ограниченной растворимости в ней B_2O_3 при температуре 620°C.

Спектры отдельных образцов в информативной ИК-области пропускания 500–1600 $см^{-1}$ приведены на рис. 2. В спектрах TiO_2 и $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ отсутствуют заметные пики (рис. 2, кривая *1*). Для $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ (рис. 2, кривая *2*) появляются пики асимметричных и симметричных валентных колебаний B–O при 1450 и 880 $см^{-1}$ соответственно, а также пик деформационных колебаний B–O–H при 1190 $см^{-1}$ [21, 22], сохраняющиеся в спектрах *3*, *7* и *9*. Пики асимметричных и симметричных

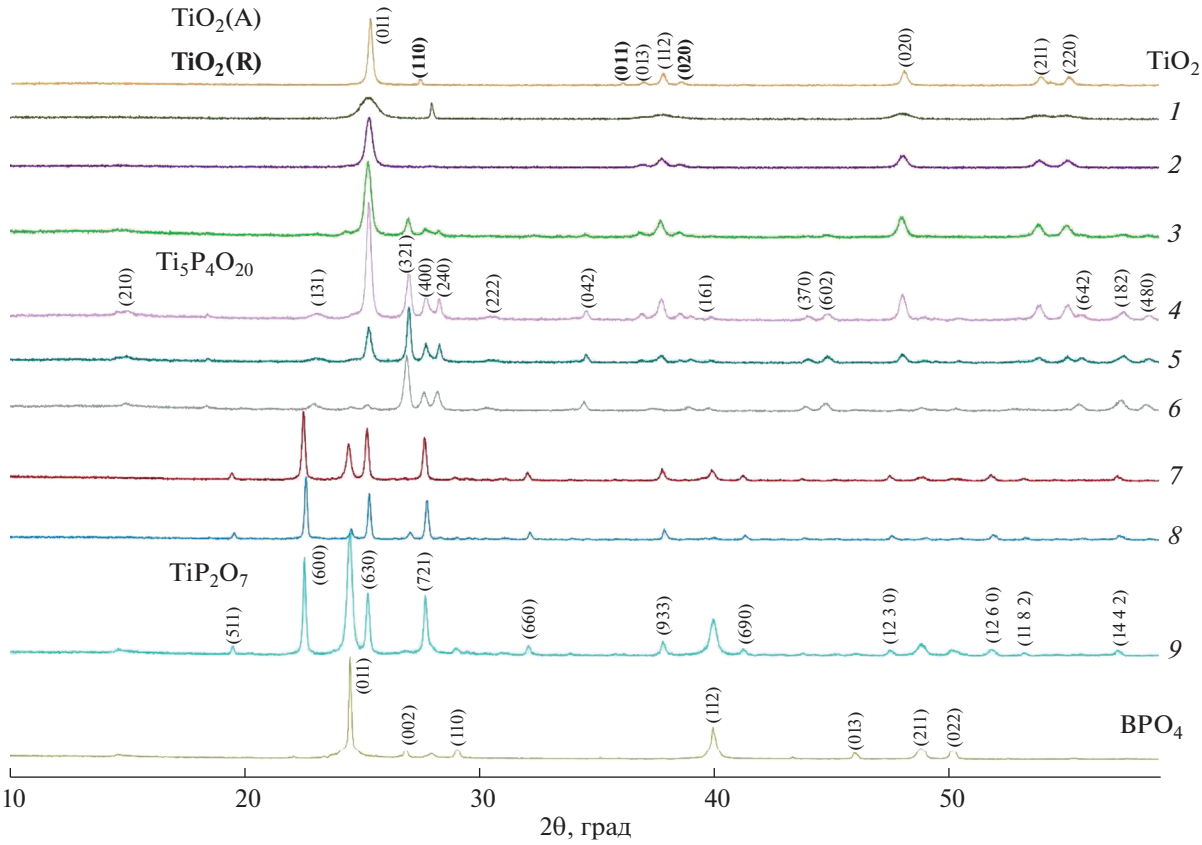


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образцов TiO_2, BPO_4 и $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$, где $1 - x = 0.9$ (*1*), 0.8 (*2*), 0.7 (*3*), 0.6 (*4*), 0.5 (*5*), 0.4 (*6*), 0.3 (*7*), 0.2 (*8*), 0.1 (*9*).

валентных колебаний группы PO_4 при 1010 и 990 см$^{-1}$ (рис. 2, кривая *2*) [23], начиная с $Ti_{0.7}B_{0.15}P_{0.15}O_2$ (рис. 2, кривая *3*), дополняют пик асимметричных валентных колебаний P–O–P при 925 см$^{-1}$ [17]. В случае $Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O_2$ (рис. 2, кривая *7*) асимметричные и симметричные валентные колебания PO_4 представлены наборами пиков в интервалах 1020–1160 и 950–1000 см$^{-1}$, а асимметричным деформационным колебаниям PO_4 соответствуют пики из интервала 525–635 см$^{-1}$ [23]. Кроме того, пик при 1040 см$^{-1}$ и набор пиков в интервале 700–850 см$^{-1}$ отвечают колебаниям P–O [17] и непрерывным цепям –Ti–O– в матрице Ti–O–P [17, 23]. В спектре (рис. 2, кривая *9*) пики –Ti–O– исчезают и появляются пики, характерные для кристаллического BPO_4 (545, 605, 620, 940 и 1080 см$^{-1}$) [24, 25].

На рис. 3 представлена диаграмма, построенная на основе полученных экспериментальных данных и диаграмм плавкости граничных бинарных систем TiO_2–B_2O_3 [26], TiO_2–P_2O_5 [27] и B_2O_3–P_2O_5 [28, 29], описывающая фазовые равновесия в тройной системе TiO_2–B_2O_3–P_2O_5. В соответствии с экспериментальной триангуляцией область гомогенности твердого раствора со структурой анатаза (залита серым на рис. 3) ограничена линией, связывающей составы $Ti_{0.8}B_{0.2}O_2$–$Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$–$Ti_{0.8}P_{0.2}O_2$. Выше 700°C в результате полиморфного превращения твердый раствор со структурой анатаза TiO_2(A) переходит в твердый раствор со структурой рутила TiO_2(R), в котором содержание бора и фосфора падает с ростом температуры. Области двухфазных равновесий твердого раствора TiO_2 с B_2O_3 и $Ti_5P_4O_{20}$ на рис. 3 заштрихованы. Трехфазное равновесие TiO_2–B_2O_3–$Ti_5P_4O_{20}$ при перемещении по ноде TiO_2–BPO_4 переходит в равновесие B_2O_3 с фазой переменного состава $Ti_5P_4O_{20}$–$Ti_5P_6O_{25}$ [27] (заштрихованная область на рис. 3) и последовательно в равновесия $Ti_5P_6O_{25}$–B_2O_3–TiP_2O_7, TiP_2O_7–B_2O_3–BPO_4 и TiP_2O_7–BPO_4–P_2O_5. Все тройные эвтектики системы (три с расплавом на основе B_2O_3 и одна с расплавом на основе P_2O_5) являются вырожденными. На рис. 3 тонкими штриховыми изотермическими кривыми представлена схема проекции поверхности ликвидуса на треугольник составов. Поверхность первичной

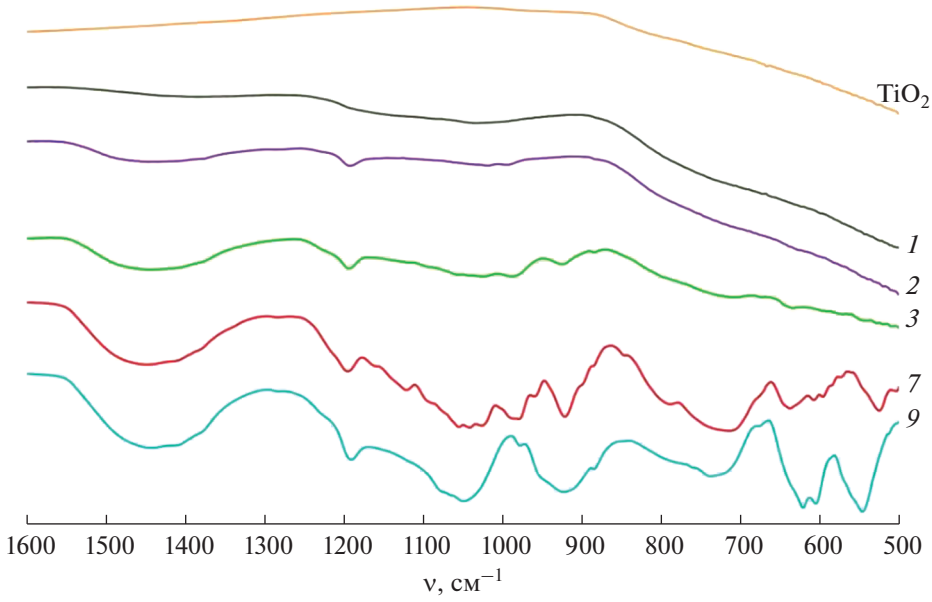


Рис. 2. ИК-спектры образцов TiO_2 и $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$, где $1 - x = 0.9$ (*1*), 0.8 (*2*), 0.7 (*3*), 0.3 (*7*), 0.2 (*8*).

кристаллизации BPO_4 ограничена толстой штриховой линией $0.5B_2O_3$–$0.5P_2O_5$, поверхность конгруэнтно плавящейся фазы TiP_2O_7 (1500°C [27]) заключена между линиями $0.5B_2O_3$–$0.5P_2O_5$ и $0.5B_2O_3$–*p* (перитектическое плавление $Ti_5P_6O_{25}$ при 1260°C [27]), а поверхность кристаллизации фазы переменного состава $Ti_5P_4O_{20}$–$Ti_5P_6O_{25}$ находится между линиями $0.5B_2O_3$–*p* и $0.5B_2O_3$–*e* (эвтектика $Ti_5P_4O_{20}$–TiO_2(R) при 1180°C [27]). На поверхности кристаллизации TiO_2(R), ограниченной линией $0.5B_2O_3$–*e*, располагается купол расслаивания (кривая L_1–L_2 на рис. 3), распространяющийся из системы TiO_2–B_2O_3 (1400°C [26]).

Для граничного состава твердого раствора $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ была оценена возможность использования его в качестве фотокатализатора. Прежде всего было определено содержание возможных примесей C, H и N в полученном образце. Как видно из табл. 1, содержание C не превысило 0.1%, содержание H составило ~0.5%, что указывает на наличие адсорбированной на поверхности образца $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ воды и гидроксильных групп.

Таблица 1. Результаты C, H, N-анализа образцов TiO_2 и $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$

Состав образцов	N, %	C, %	H, %
TiO_2	0.01	0.07	0.06
$Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$	0.03	0.02	0.43

Результаты исследования оптических свойств образцов $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ и $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ в УФ-видимом диапазоне излучений представлены в виде спектров поглощения, полученных из спектров диффузного отражения с помощью преобразования Кубелки–Мунка [30], на рис. 4а. Видно, что край полосы поглощения $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ сдвинут в красную область по отношению к $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$. Методом Тауца путем экстраполяции прямолинейных участков кривых $(F(R)\,h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E)$ (до нулевого значения функции), где $F(R) = (1-R)^2/2R$, R – коэффициент отражения, $h\nu$ – энергия фотона, B – постоянная и E – оптическая ширина запрещенной зоны, определены $E(Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2) = 3.25$ эВ и $E(Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2) = 3.15$ эВ (рис. 4б). В обоих образцах отсутствует TiO_2-рутил (рис. 1), заметно влияющий на поглощение TiO_2-анатаза [31, 32].

Ранее [6, 7] отмечалось, что отжиг при 600°C образцов TiO_2, совместно допированных B и P, сдвигает полосу поглощения в красную область спектра [7], и при содержании 1 ат. % B и 1 ат. % P наблюдается поглощение в видимой части спектра и сжатие запрещенной зоны [6]. Согласно полученным нами данным, эквимолярное увеличение концентрации от 1.7 ат. % B и 1.7 ат. % P до 3.3 ат. % B и 3.3 ат. % P приводит к дополнительному сдвигу полосы поглощения в красную

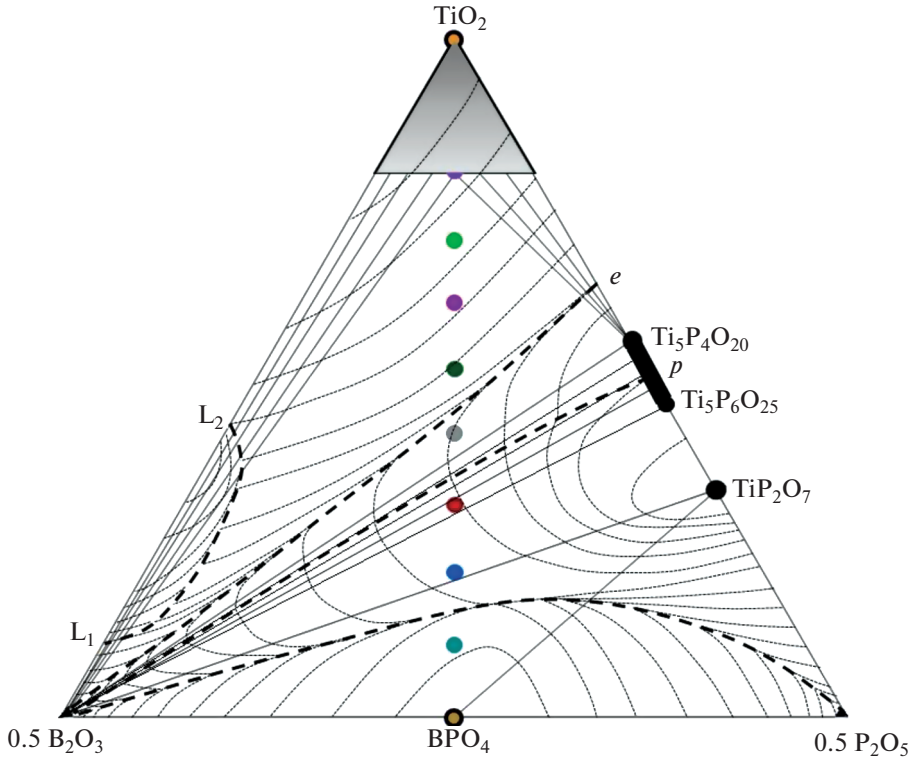


Рис. 3. Модель фазовой диаграммы TiO_2–B_2O_3–P_2O_5.

часть спектра и уменьшению ширины запрещенной зоны.

Сравнительный анализ морфологических особенностей $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ и TiO_2 показал, что B,P-замещенный образец обладает меньшим размером частиц, более развитой поверхностью и высокой плотностью (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля с поливиниловым спиртом впервые получен гомогенный твердый раствор со структурой анатаза, в котором до 20% атомов титана замещены на эквимолярную смесь бора и фосфора.

Таблица 2. Удельная поверхность ($S_{уд}$), скелетная плотность (ρ) и размер частиц ($d_{ср}$) образцов TiO_2 и $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$

Состав образцов	$S_{уд}$, м^2/г	ρ, г/см^3	$d_{ср}$, нм
TiO_2	4.514	3.182	417.724
$Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$	7.348	3.921	208.250

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлен фазовый состав образцов $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$, шаг $x = 0.1$) и с привлечением данных по граничным бинарным системам построена фазовая диаграмма квазитройной системы TiO_2–B_2O_3–P_2O_5.

Сопоставлены области поглощения в УФ-видимом диапазоне и морфологические особенности (удельная поверхность, плотность и размер частиц) $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ (анатаз) и TiO_2 (анатаз с примесью рутила). Показано, что подход, основанный на двойном одновременном замещении катионов титана в TiO_2 на бор и фосфор, может быть рассмотрен в качестве перспективного для создания безопасных эффективных фотокаталитических систем для обеззараживания воды.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

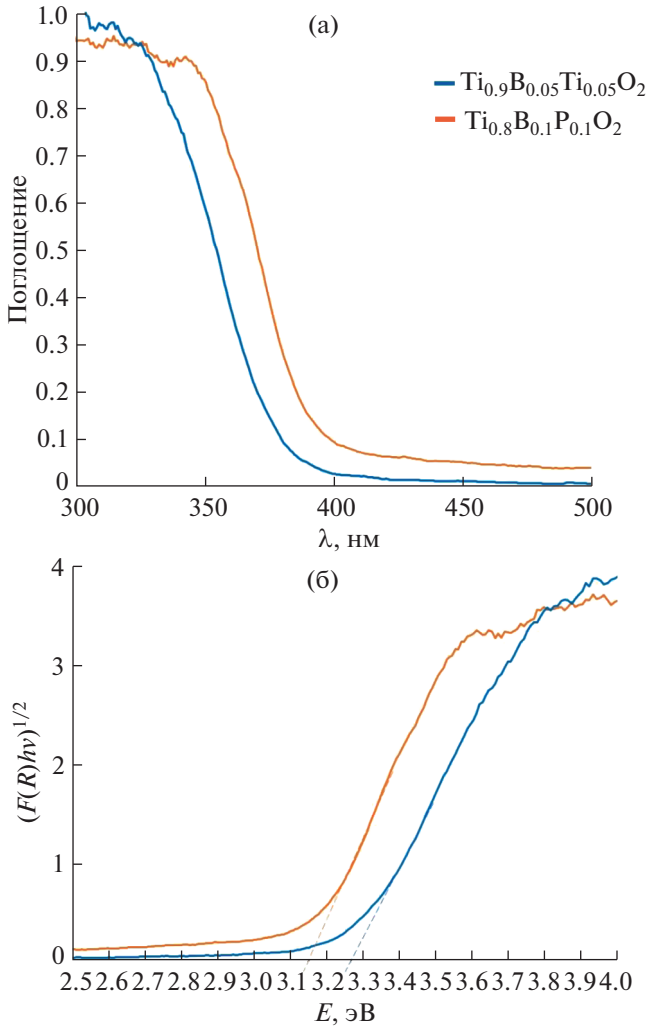


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и ширина запрещенной зоны (б) для $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ и $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serikov T.M., Ibrayev N.K., Isaikina O.Y., Savilov S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 117. [*Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Исайкина О.Я., Савилов С.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 107. https://doi.org/10.31857/S0044457X21010074] https://doi.org/10.1134/S0036023621010071
2. *Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 165. [*Жеребцов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 132. https://doi.org/10.1134/S0044457X19020235] https://doi.org/10.1134/S0036023619020220
3. *Li L., Meng F., Hu X. et al.* // PLOS ONE. 2016. V. 11. № 4. P. e0152726. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0152726
4. *Yang K., Dai Y., Huang B.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 972. https://doi.org/10.3390/catal10090972
5. *Dozzi M.V., Silli E.* // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2013. V. 13. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002
6. *Zhou X., Jin B., Zhang S. et al.* // Electrochim. Commun. 2012. V. 12. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.020
7. *Basha M.H., Gopal N.O., Nimbalkar D.B. et al.* // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 1. P. 987. https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.01.038279
8. *Chen D., Yang D., Wang Q. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 12. P. 4110. https://doi.org/10.1021/ie0600902
9. *Kitagawa H., Kunisada T., Yamada Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 508. P. 582. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.125
10. *Min Z., Ying D., Shijin Z. et al.* // Rare Metals. 2011. V. 3. P. 243. https://doi.org/10.1007/s12598-011-0278-5
11. *Quiñones D.H., Rey A., Alvarez P.M. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 178. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.036
12. *Simsek E.B.* // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 200. P. 309. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016
13. *Niu P., Wu G., Chen P. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 172. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00172
14. *Wang Y.N., Bian J.J.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 4683. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.015
15. *Brandel V., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4755. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.008
16. *Schöneborn M., Glaum R., Reinauer F.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 1367. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.039
17. *Li F., Jiang Y., Xia M. et al.* // J. Phys. Chem C. 2009. V. 113. P. 18314. https://doi.org/10.1021/jp902558z
18. *Yu H.-F.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 600. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.050
19. *Guo S., Han S., Haifeng M. et al.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 3082. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.056
20. *Zheng R., Lin L., Xie J. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 15502. https://doi.org/10.1021/jp806121m
21. *Peak D., Luther G.W., Sparks D.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 14. P. 2551. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00096-6
22. *Medvedev E.F., Komarevskaya A.Sh.* // Glass and Ceramics. 2007. № 2. P. 42. [*Медведев Е.Ф., Комаревская А.Т.* // Стекло и керамика 2007. № 2. С. 8.] https://doi.org/10.1007/s10717-007-0010-y

23. *Benmokhtar S., Eljazouli A., Chaminade J.P. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 2713. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.028

24. *Chen S., Ye M., Chen H.-H. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2009. V. 19. № 12. P. 139. https://doi.org/10.1007/s10904-008-9245-5

25. *Zhang C., Lin C., Li C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 2183. https://doi.org/10.1021/jp710046x

26. *Pavlikov V.N., Yurchenko V.A., Tresvyatskii S.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1976. V. 21. № 1. [*Павликов В.Н., Юрченко В.А., Трехсвятский С.Г.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 233.]

27. *Malshikov A.E., Bondar I.A.* // Inorg. Mater. 1989. V. 25. № 6. P. 829. [*Мальшиков А.Е., Бондарь И.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 984.]

28. *Ananthanarayanan K.P., Mohanty C., Gielisse P.J.* // Cryst. Growth. 1973. V. 20. P. 63. https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90038-9

29. *Schmidt M., Ewald B., Prots Yu. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 655. https://doi.org/10.1002/zaac.200400002

30. *Makula P., Pacia M., Macyk W.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 6814. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892

31. *Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K.* // Chem. Lett. 2003. V. 32. P. 772. https://doi.org/10.1246/cl.2003.772

32. *Liu G., Yan X., Chen Z. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 6590. https://doi.org/10.1039/b902666e

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1679–1683

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОТОНИРОВАНИЯ МОНОКАРБОНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_9CO]^-$

© 2021 г.
И. Н. Клюкин[a], *, А. В. Колбунова[a, b], Н. А. Селиванов[a], А. Ю. Быков[a], А. П. Жданов[a], К. Ю. Жижин[a], Н. Т. Кузнецов[a]

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

[b] *Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия*

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

Поступила в редакцию 10.05.2021 г.
После доработки 31.05.2021 г.
Принята к публикации 03.06.2021 г.

В настоящее время химия карбонильных производных *клозо*-боратных анионов активно развивается. Большой интерес представляет получение протонированных комплексов данных типов кластеров для дальнейшей направленной функционализации. Целью настоящего исследования была разработка подхода к получению протонированного комплекса монокарбонильного производного общего вида $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$. В ходе работы целевой комплекс был получен путем протонирования аниона $[B_{10}H_9CO]^-$ избытком трифторметансульфониевой кислоты CF_3SO_3OH. В данной реакции борный кластер протонируется количественно. При добавлении основания процесс протонирования становится обратимым.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-декабораты, карбонильные производные

DOI: 10.31857/S0044457X21120072

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным подходом к получению замещенных производных *клозо*-боратных анионов являются процессы на основе реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [1–4]. В качестве электрофильных индукторов могут выступать кислоты Бренстеда или Льюиса [5–9]. При этом в случае *клозо*-декаборатного аниона можно наблюдать устойчивые промежуточные интермедиаты общего вида $[B_{10}H_{10} \cdot E]^-$ и $[B_{10}H_{10} \cdot 2E]^0$ [10]. Указанные интермедиаты интенсивно изучались теоретически и экспериментально. Наиболее подробно рассмотрена структура и свойства ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ [11]. Изучена его структура в кристаллической фазе и в растворе, а также проведены квантово-химические расчеты [12]. Установлено, что в данном анионе при температурах ниже –90°C дополнительный протон локализуется на одной из граней полиэдрического остова, а при повышении температуры – на одном из экваториальных поясов *клозо*-декаборатного аниона. При большем нагревании происходит миграция дополнительного атома водорода между экваториальными поясами.

Использование суперкислот, таких как трифторметансульфониевая кислота (CF_3SO_3H), позволяет дважды протонировать *клозо*-декаборатный анион [13]. При этом можно также протонировать зарядопониженные замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона. Это обстоятельство позволяет получать дизамещенные производные указанного кластера, в том числе и с двумя различными экзополиэдрическими заместителями [14].

В настоящее время активно изучаются производные *клозо*-боратных анионов с экзополиэдрическими связями B–C [15–18]. Наиболее хорошо изученными являются монокарбонильные производные общего вида $[B_nH_{n-1}CO]^-$, где $n = 10, 12$ [19–21]. Для данных соединений в наибольшей степени исследованы процессы нуклеофильного присоединения, тогда как процессы введения второго экзополиэдрического заместителя с помощью процессов электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения подробно не изучены. В настоящей работе исследованы процессы протонирования монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$, подобраны оптимальные условия для получения

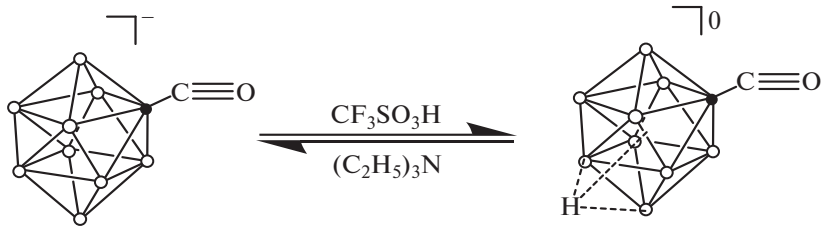


Рис. 1. Обратимое протонирование монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$.

интермедиата $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$, а также проведена оценка его устойчивости и возможности выступать в качестве синтона для получения бифункциональных производных, содержащих экзополиэдрическую карбонильную группу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{11}B растворов исследуемых веществ в CD_2Cl_2 и C_4D_8O записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частоте 96.32 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трехфтористого бора. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Протонирование аниона $[2\text{-}B_{10}H_9CO]^-$. К раствору 50 мг (12 ммоль) $((C_4H_9)_4N)[2\text{-}B_{10}H_9CO]$ в 1 мл дейтерированного дихлорметана CD_2Cl_2 в атмосфере сухого аргона добавляли 0.035 мл (40 ммоль) CF_3SO_3OH. Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре. Спектр ЯМР ^{11}B-$\{_1H\}$ (CD_2Cl_2, м.д.): 26.5 (д, 1B, $B_{ап}$), –13.7 (д, 1B, $B_{ап}$), –16.2 (д, 2B, $B_{экв}$), –17.8 (д, 1B, $B_{экв}$), –24.5 (д, 4B, $B_{экв}$), –40.9 (с, 1B, $B_{зам}$).

Протонирование аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. К суспензии 50 мг (13 ммоль) $(Cs)_2[B_{10}H_{10}]$ в 1 мл дейтерированного тетрагидрофурана C_4D_8O в атмосфере сухого аргона добавляли 0.035 мл (40 ммоль) CF_3SO_3OH. Образовавшийся осадок трифлата цезия $CsCF_3SO_3$ отфильтровывали. Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре. Спектр ЯМР ^{11}B-$\{_1H\}$ (C_4D_8O, м.д.): –23.7 (д, 10B, $B_{экв}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения протонированного комплекса $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ было использовано несколько подходов. Методика получения ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$, основанная на протонировании аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ смесью уксусной и трифторуксусной кислот, не приводит к образованию целевого комплекса. В данном случае для образования соответствующего комплекса с дополнительным атомом водорода использовали трифторметансульфониевую кислоту CF_3SO_3OH (рис. 1).

Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 2). Процесс протонирования монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона происходит в среде дихлорметана при комнатной температуре. Так, в спектре исходного аниона присутствуют сигналы при 5.9 м.д. от двух атомов бора, находящихся в апикальных позициях борного кластера с интегральной интенсивностью $I = 2$, группа сигналов от атомов экваториального пояса при –18.3 с $I = 1$, –26.3 с $I = 2$ и –29.1 м.д. с $I = 4$ и сигнал от атома бора, связанного с замещенной карбонильной группой, при –44 м.д. с $I = 1$, тогда как в спектре протонированного комплекса $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ наблюдается иная картина. Сигнал от атома бора, связанного с карбонильной группой, смещается на 3 м.д. в слабое поле и проявляется при 41 м.д. Аналогично аниону $[B_{10}H_{11}]^-$ сигнал от одной из апикальных позиций смещается в слабое поле и проявляется при 27.1 м.д. Атомы экваториального пояса расщепляются на большее количество неэквивалентных между собой атомов и проявляются в виде группы сигналов при –11.9, –13.7, –16.4, –17.8, –24.5 м.д.

Полученный комплекс $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ устойчив в дихлорметане CH_2Cl_2, однако после нескольких дней выдержки при комнатной температуре наблюдаются процессы деструкции с раскрытием *клозо*-остова. Такое поведение сильно отличается от процесса протонирования *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ трифторметансульфониевой кислотой (CF_3SO_3OH) в среде дихлорметана (рис. 3). В данном случае происходит деструкция борного кластера с образованием замещенных *нидо*-боранов. Наиболее предпочтительным растворителем для получения $[B_{10}H_{12}]^0$ являются циклические простые эфиры, в частно-

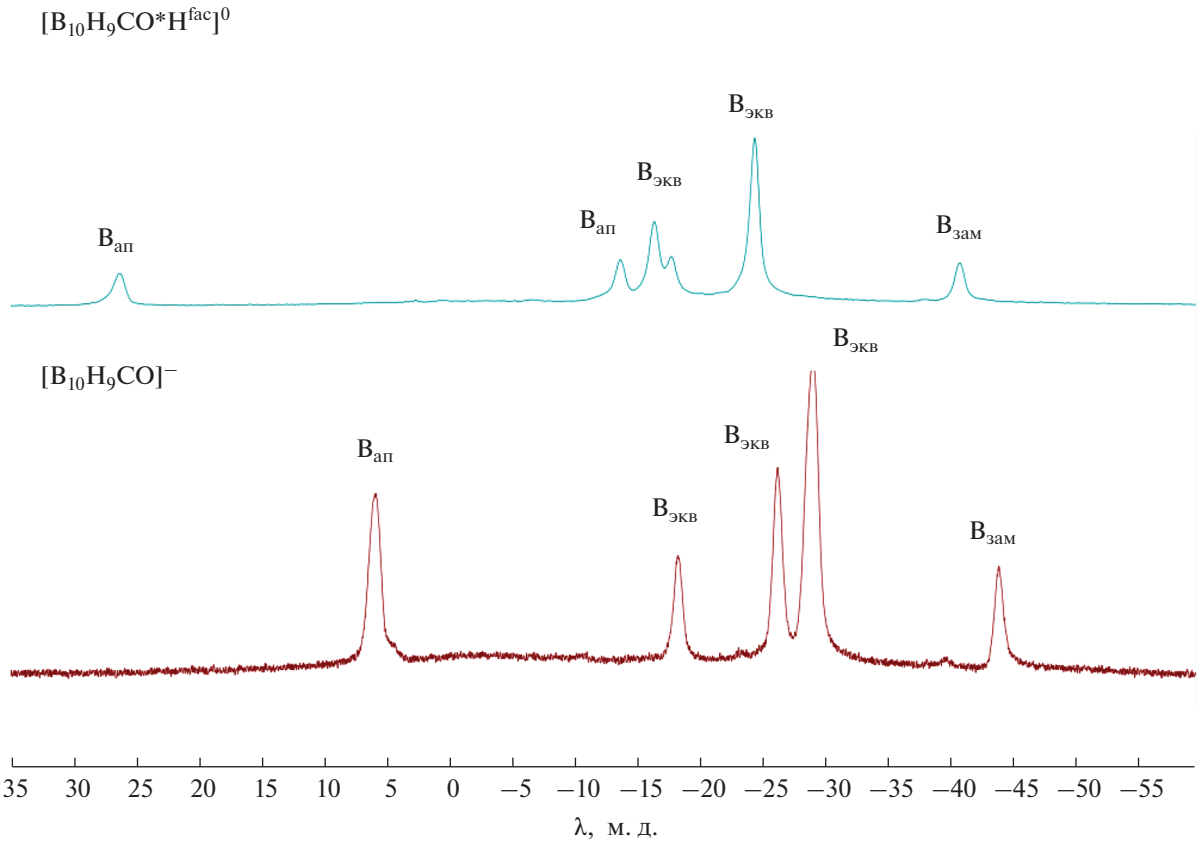


Рис. 2. ^{11}B-{^{1}H} ЯМР-спектры монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$ и его протонированного аналога $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$.

сти, тетрагидрофуран. При этом, по данным ^{11}B ЯМР-спектров, образуется дипротонированный анион $[B_{10}H_{10} \cdot 2H^{fac}]^0$ (рис. 4). В настоящей работе мы модифицировали подход к получению $[B_{10}H_{10} \cdot 2H^{fac}]^0$. Использование цезиевой соли *клозо*-декаборатного аниона $Cs_2[B_{10}H_{10}]$ позволяет легко избавиться от катионов цезия, так как трифлат цезия $CsCF_3SO_3$ нерастворим в тетрагидрофуране C_4H_8O, в отличие от трифлата тетрабутиламония $Bu_4NCF_3SO_3$.

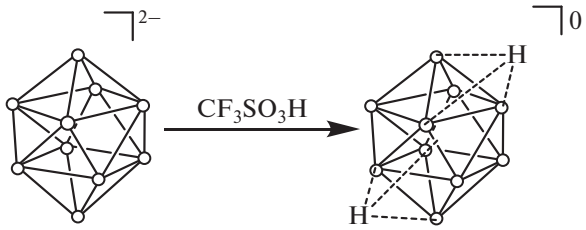


Рис. 3. Протонирование *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Следует отметить, что процесс протонирования $[B_{10}H_9CO]^-$ носит обратимый характер. Так, добавление триэтиламина $(C_2H_5)_3N$ в реакционную смесь приводит к образованию исходного монокарбонильного производного. Это служит дополнительным доказательством того, что в данном случае происходят именно процессы протонирования *клозо*-декаборатного аниона, а не процессы раскрытия кластерного остова с образованием *нидо*-структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход к получению протонированного комплекса $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона. Данный подход основан на протонировании $[B_{10}H_9CO]^-$ избытком трифторметансульфониевой кислоты CF_3SO_3OH. При этом борный кластер протонируется количественно. Процесс протонирования носит обратимый характер, добавление основания в реакционную смесь приводит к образованию исходного монокарбонильного производного.

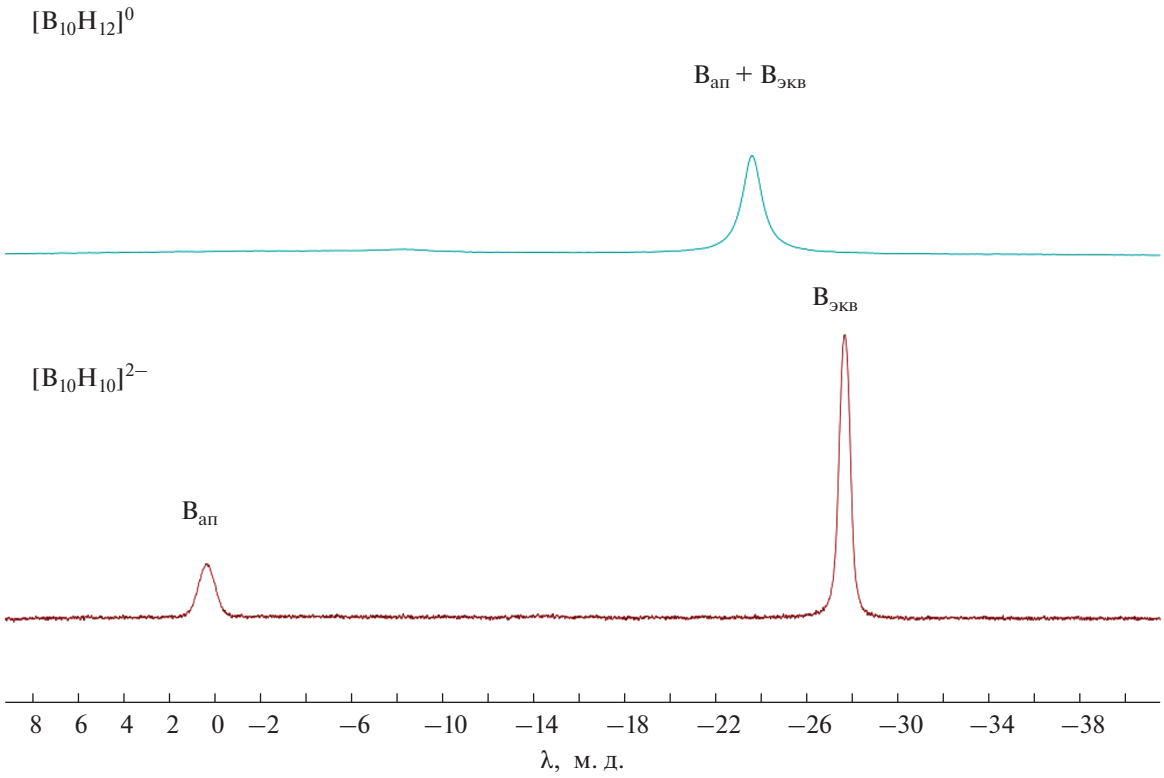


Рис. 4. ^{11}B-{^{1}H} ЯМР-спектр *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его дипротонированного аналога $[B_{10}H_{12}]^{0}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-00326).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mu X., Axtell J.C., Bernier N.A. et al.* // Chem. 2019. V. 5. № 9. P. 2461. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.07.018
2. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514. https://doi.org/10.1134/S0036023620040026
3. *Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y.* // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 1. https://doi.org/10.3390/molecules25040828
4. *Jelinek T., Štibr B., Mareš F. et al.* // Polyhedron. 1987. V. 6. № 9. P. 1737. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86544-4
5. *Laila Z., Yazbeck O., Ghaida F.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121132. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121132
6. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983. https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312
7. *Naoufal D., Bonnetot B., Mongeot H.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 4. P. 244. https://doi.org/10.1002/aoc.424
8. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. https://doi.org/10.1135/cccc20020679
9. *Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 6. P. 1144. https://doi.org/10.1039/c2tc00547f
10. *Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025
11. *Shore S.G., Hamilton E.J.M., Bridges A.N. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 4. P. 1175. https://doi.org/10.1021/ic020540s
12. *Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 706. https://doi.org/10.1134/S0036023614070079
13. *Hawthorne M.F., Mavunkal I.J., Knobler C.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 9. № 2. P. 4427.

14. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. https://doi.org/10.6060/mhc171254z
15. *Abi-ghaida F., Laila Z., Ibrahim G.* // Dalton Trans. 2014. P. 13087. https://doi.org/10.1039/c4dt00772g
16. *Diab M., Mateo A., Al Cheikh J. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 15. P. 4685. https://doi.org/10.1039/C9DT04676C
17. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 1. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029
18. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 187. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682
19. *Wilbur D.S., Chyan M.K., Hamlin D.K. et al.* // Bioconjug. Chem. 2007. V. 18. № 4. P. 1226. https://doi.org/10.1021/bc060345s
20. *Wilbur D.S., Chyan M., Nakamae H. et al.* // Bioconjug. Chem. 2012. V. 23. P. 409.
21. *Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 13. P. 2889. https://doi.org/10.1021/ic00039a041

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1684–1692

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54-162.2

СИНТЕЗ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ С БАРЬЕРНЫМИ СЛОЯМИ ИЗ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

© 2021 г.
В. Г. Костишин[a], А. Ю. Миронович[a], *, А. В. Тимофеев[a], Р. И. Шакирзянов[a], И. М. Исаев[a], А. В. Сорокин[b], А. И. Риль[c]

[a] *Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия*

[b] *АО “Московский завод “САПФИР”, Днепропетровский проезд, 4а, Москва, 117545 Россия*

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

**e-mail: amironovich24@gmail.ru*

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.
После доработки 28.05.2021 г.
Принята к публикации 31.05.2021 г.

Изучена возможность синтеза текстурированных пленок гексаферрита бария на кремниевых пластинах с барьерными слоями Ti, Al_2O_3/Ti, Al_2O_3/TiO_2. По результатам рентгеновской дифрактометрии установлено, что после кристаллизационного отжига фаза гексаферрита с преимущественной ориентацией (00l) образуется только в случае контакта $BaFe_{12}O_{19}$ с Al_2O_3. Микроструктура гексаферрита в таких образцах, по данным атомно-силовой микроскопии, представлена округлыми зернами, характерными для пленок с гексагональной осью, ориентированной перпендикулярно плоскости поверхности. Установлено, что в процессе синтеза имеет место частичное окисление титана в образце $BaFe_{12}O_{19}$/Al_2O_3/Ti. Предполагается, что этот процесс и связанные с ним фазовые превращения TiO_2 индуцируют в структуре рост напряжений, вызывающих образование макроскопических дефектов (вспучиваний). Предварительное полное окисление титановой пленки позволило получить структуру с текстурированным $BaFe_{12}O_{19}$ без макроскопических дефектов.

Ключевые слова: кристаллографическая текстура, тонкие пленки, гексаферрит бария, рутил, брукит, титанат алюминия, оксид алюминия

DOI: 10.31857/S0044457X21120096

ВВЕДЕНИЕ

Среди гексагональных ферритов (**ГФ**) наибольшей практической значимостью обладают $BaFe_{12}O_{19}$ (BaM) и $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM), которые широко используются в СВЧ- и радиотехнике, системах связи и в качестве постоянных магнитов [1, 2]. Ценность этих ферритов обусловлена уникальным сочетанием их свойств: высокой магнитной и диэлектрической проницаемостью, низкой проводимостью, высоким значением константы одноосной кристаллографической анизотропии, стойкостью к механическому воздействию, химической стабильностью [1, 3]. Непосредственно BaM и SrM давно известны и хорошо изучены. Тем не менее интерес к гексаферритам с годами не угасает, так как существует множество способов модификации этих материалов. Например, изменение химического состава посредством изоморфного замещения катионов позволяет в некоторой степени управлять основными магнитными параметрами ГФ [4–8]. В то же время изменение свойств и характеристик ГФ может происходить при переходе в альтернативные состояния материала – нанопорошки [9, 10] и тонкие пленки [11].

Актуальность получения тонких пленок ГФ обусловлена всеобщей тенденцией к миниатюризации электронных устройств и переходу к планарной технологии. Для невзаимных СВЧ-приборов на ферритах массогабаритные параметры по большей части связаны с наличием внешних постоянных магнитов, обеспечивающих поля смещения. Теоретически от этих магнитов можно избавиться, используя эффект самосмещения, возможный в текстурированных пленках ГФ из-за высокого значения их константы одноосной кристаллографической анизотропии [12].

Синтез анизотропных ГФ-пленок связан с определенными трудностями, поскольку от материала требуется наличие высокой степени кристаллографической текстуры. Приемлемых результатов удалось достичь с помощью жидкофазной эпитаксии [13], но этот метод отличается

относительной сложностью и экономической нецелесообразностью. Более простые и малозатратные методы синтеза (золь-гель [14–16], трафаретная печать [17, 18]) пока не обеспечивают выход образцов с высокой степенью текстуры. Потенциалом для получения качественных анизотропных пленок обладают методы вакуумного нанесения (импульсное лазерное осаждение [19], ионное распыление [20]). Особенности использования этих методов при синтезе ГФ изложены в обзоре [21].

При изготовлении тонких пленок особое внимание уделяется выбору подложки. Для синтеза ГФ с осью легкого намагничивания, направленной перпендикулярно плоскости поверхности, используются пластины монокристаллического сапфира (00l) [22] или структура $Pt(111)/SiO_2/Si$ [23]. При этом ориентированный рост ГФ (00l) реализуется по принципу эпитаксии. Однако существует и другой подход к получению текстуры (00l). Известно, что металлы с ГЦК-решеткой растут с текстурой (111) на аморфных поверхностях, это обусловлено наименьшей поверхностной энергией зародышей с такой ориентацией и отсутствием вклада напряжений от несоответствия параметров решеток пленки и подложки [24]. В свою очередь, минимизация поверхностной энергии достигается за счет наиболее плотной упаковки атомов [25]. Аналогичный механизм присущ гексаферритам и проявляется в спонтанном образовании текстуры (00l) [26, 27]. Использование этого явления, очевидно, способствует снижению стоимости производства и исследований анизотропных пленок ГФ.

Число работ по выращиванию ориентированных пленок BaM на аморфных поверхностях ограниченно [26, 27]. Возможно, это связано с неприменимостью диоксида кремния – наиболее распространенного аморфного материала – в тонкопленочной технологии. Известно, что кремний из подложки диффундирует в пленку [28], что может приводить к образованию силикатных фаз [28, 29] и разориентации зерен ГФ. Таким образом, для реализации такого метода роста необходимы материалы с высокой химической инертностью в широком диапазоне температур.

Учитывая это положение, в нашей предыдущей работе была предпринята попытка изготовить анизотропные пленки $BaFe_{12}O_{19}$ на аморфном Si_3N_4 [30]. Несмотря на образование высокотекстурированной фазы ГФ, материал был признан непригодным к практическому использованию вследствие формирования макроскопических вспучиваний и нарушения целостности после кристаллизационного отжига. Попытки найти в литературе упоминания о подобных дефектах в пленках гексаферрита не имели успеха. Тем не менее аналогичные вспучивания неоднократно наблюдались в пленках других материалов и объяснялись наличием сильных механических напряжений [31]. Процессы контроля напряжений в пленках достаточно сложны, связаны с использованием дорогостоящей аппаратуры и плохо применимы к аморфным и текстурированным материалам [31]. В связи с этим однозначно и достоверно установить и устранить источники напряжений в полученных образцах затруднительно. Однако хорошо известно, что пленкам нитрида кремния присущи сильные внутренние или остаточные напряжения [32], существенно зависящие от условий синтеза [33]. Судя по характеру дефектов, в полученных пленках присутствовали сжимающие напряжения. В связи с этим в структуру был добавлен слой аморфного Al_2O_3, напряжения в котором вызывали растяжение, компенсирующее сжатие в $BaFe_{12}O_{19}/Si_3N_4$. В результате такого приема удалось получить бездефектную пленку анизотропного ГФ.

Несмотря на положительный результат [30] следует продолжать исследования в этом направлении, чтобы найти замену Si_3N_4. Как упоминалось выше, этот материал слишком чувствителен к условиям синтеза, что негативно сказывается на воспроизводимости его свойств (толщины пленки и величины напряжений). Кроме того, процесс его получения (химическое осаждение из газовой фазы) требует особого оборудования и опасных реагентов. В связи с этим поиск более “простой” альтернативы можно считать актуальной задачей.

В настоящей работе исследована возможность использования титана и его естественного оксида в качестве одного из барьерных слоев для выращивания текстурированных пленок BaM. Металлический титан в низкотемпературной модификации обладает гексагональной решеткой с направлением плотной упаковки [001], соответственно, в пленках титана часто наблюдается преимущественная ориентация зерен (00l) [34], которую потенциально может наследовать ГФ. Пленки титана легко можно получить с помощью оборудования для синтеза пленок $BaFe_{12}O_{19}$ (методами физического осаждения из газовой фазы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали пластины монокристалла кремния (001). На первом этапе исследования изготавливали образцы типа $BaM/Ti/Si$ и $BaM/Al_2O_3/Ti/Si$, на втором – $BaM/Al_2O_3/TiO_2/SiO_2/Si$ и $BaM/Al_2O_3/TiO_2/Si$. Окисление кремния до SiO_2 (1100°C, 1 ч) и титана до TiO_2 (900°C, 3 ч) проводили на воздухе в муфельной печи. Пленки Al_2O_3 (~200 нм), $BaFe_{12}O_{19}$ (~100 нм) и Ti (~100 нм) получали методом ионно-лучевого распыления. В качестве мишеней использовали поликоровую пластину Al_2O_3, диск

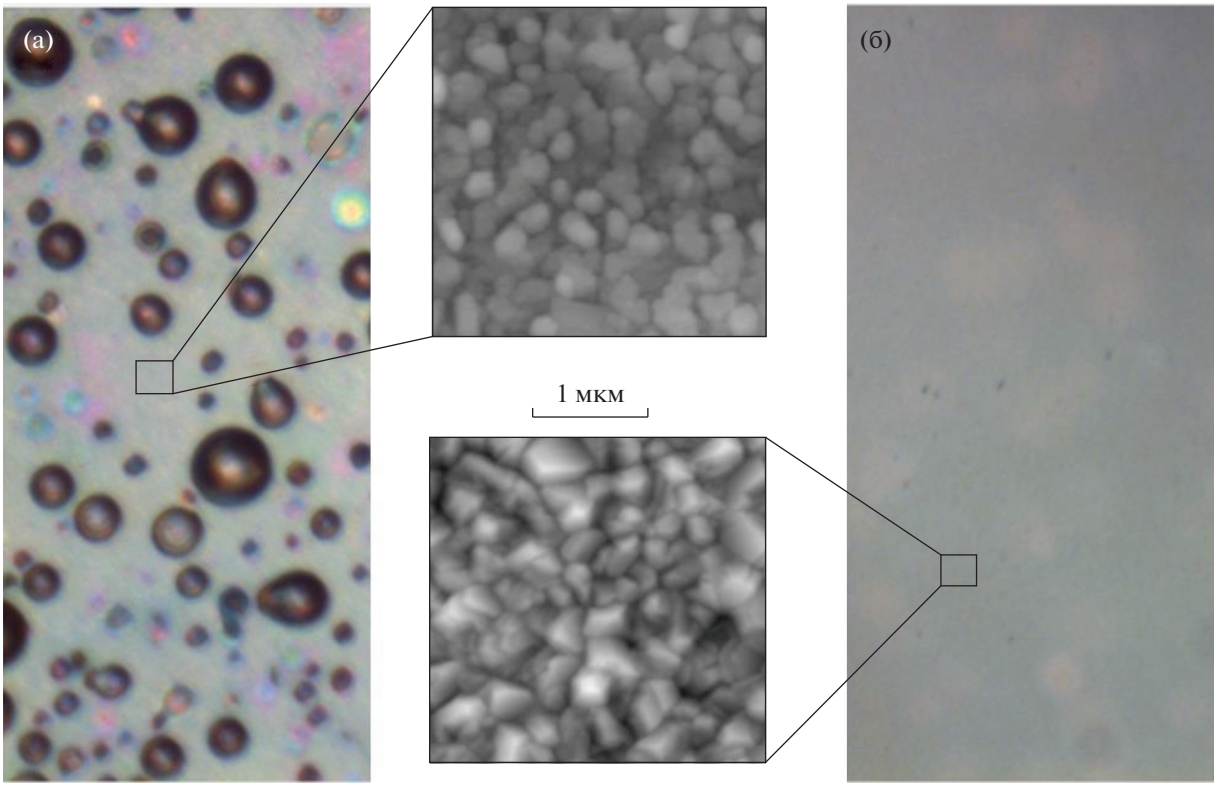


Рис. 1. Оптические снимки (увеличение ×20) и АСМ-изображения образцов BaM/Al_2O_3/Ti/Si (а) и BaM/Ti/Si (б).

Ti и таблетку стехиометрического $BaFe_{12}O_{19}$, изготовленную по стандартной керамической технологии. Перед нанесением пленок подложки обрабатывали изопропиловым спиртом в ультразвуке и промывали дистиллированной водой. Затем подложки размещали на расстоянии ~35 мм от мишени в вакуумной камере установки УВН-71. В процессе нанесения ток разряда ионного источника составлял 40 мА, напряжение разряда – 2 кВ, давление рабочего газа (Ar) поддерживали на уровне 3×10^{-4} Торр. Для улучшения адгезии и удаления адсорбированных газов подложки нагревали до 310 ± 10°C. После нанесения гексаферрита проводили кристаллизационный отжиг на воздухе в течение 1 ч при 900°C (скорость нагрева составляла 300 град/ч). Толщину пленок измеряли на контактном профилометре DekTak 150, в случае прозрачных покрытий – на эллипсометре ЛЭФ-3М-1. Рентгеновские дифрактограммы (**РД**) получали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α-излучение, λ = 0.154 нм, U = 40 кВ, I = 40 мА). Съемку проводили с шагом 0.02° в диапазоне углов 2θ 15°–100°. Морфологию поверхности пленок изучали при помощи атомно-силовой микроскопии (**АСМ**) на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-микрофотографии и оптические снимки поверхности образцов BaM/Ti/Si и BaM/Al_2O_3/Ti/Si представлены на рис. 1. Пленка BaM на Al_2O_3/Ti/Si состоит из округлых зерен; в редких случаях у кристаллитов можно различить черты шестиугольной огранки. Такая морфология характерна для текстуры гексаферрита (00l) и неоднократно наблюдалась ранее [23, 30]. Хорошо различимы промежутки между кристаллитами. В пленке BaM на Ti/Si зерна расположены более плотно, их грани отчетливее, но морфология и ориентация свидетельствуют об отсутствии текстуры.

Поверхность BaM/Al_2O_3/Ti/Si покрыта вспучиваниями, что отрицательно сказывается на практическом использовании пленок. На поверхности BaM/Ti/Si такие дефекты отсутствуют, но из общего вида выделяются контрастные области. В силу их круглой формы и соразмерности дефектам на рис. 1а можно предположить, что эти области представляют собой своего рода “зародыши” вспучиваний.

Рентгеновские дифрактограммы BaM/Ti/Si и BaM/Al_2O_3/Ti/Si представлены на рис. 2, а индек-

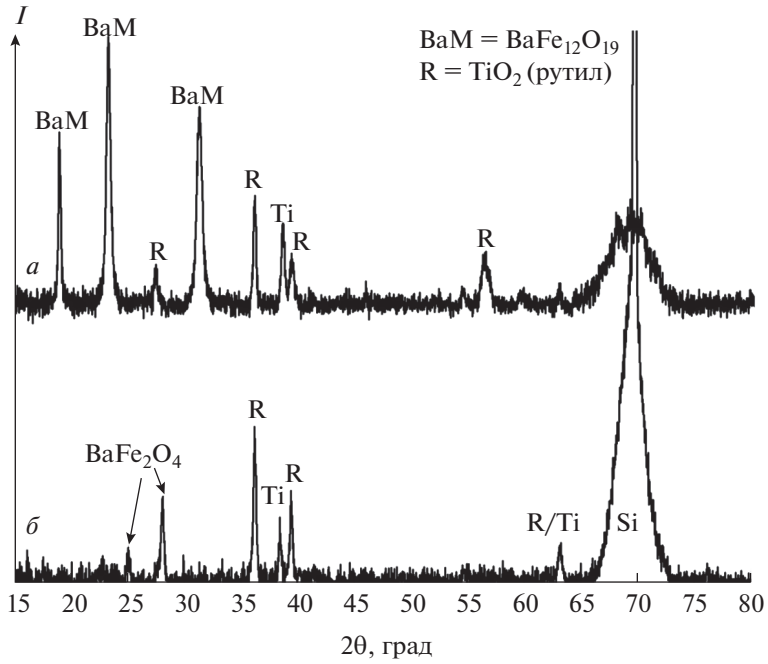


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов $BaM/Al_2O_3/Ti/Si$ (*а*) и $BaM/Ti/Si$ (*б*).

сы плоскостей, соответствующие идентифицированным рефлексам, – в табл. 1.

На РД образца $BaM/Al_2O_3/Ti/Si$ наблюдаются интенсивные пики гексаферрита бария семейства (00l), что хорошо согласуется с результатами АСМ. В то же время обнаружен достаточно сильный рефлекс от плоскости (012), по-видимому, не связанный с включениями неориентированных зерен, поскольку в этом случае на РД, вероятнее всего, присутствовали бы плоскости наиболее сильного отражения (107), (114) и другие [35]. Возможно, рефлекс (012) отражает часть фазы, локализованной в областях вспучивания, где, очевидно, невозможно сохранить такую же ориентацию, как и в бездефектных участках пленки. Помимо ГФ на РД обнаружены пики титана и его диоксида (рутила).

Таблица 1. Интерпретация рефлексов РД образцов $BaM/Ti/Si$ и $BaM/Al_2O_3/Ti/Si$

Фаза	Положение пика, град	(*hkl*)
$BaFe_{12}O_{19}$	19.07	(012)
	23.33	(006)
	31.35	(008)
$BaFe_2O_4$	24.98	(022)
	28.12	(420)
	28.12	(412)
Ti	38.41	(002)
	62.94	(110)
TiO_2 (рутил)	27.48	(110)
	36.20	(101)
	39.41	(200)
	56.24	(220)
	62.94	(002)
Si	69.53	(004)

На РД пленки $BaM/Ti/Si$ рефлексов гексаферрита не обнаружено. Как и в случае $BaM/Al_2O_3/Ti/Si$, наблюдается пик титана (002) и меньшее число рефлексов TiO_2. Также в диапазоне 2θ между 20° и 30° появляются два дополнительных пика, которые были отнесены к моноферриту бария $BaFe_2O_4$. Очевидно, что полноценного образования гексагонального феррита бария не произошло, что можно объяснить только химическим взаимодействием пленки BaM и лежащих ниже слоев. Образование сторонних фаз в образце $BaM/Ti/Si$ объясняет необычную морфологию его поверхности.

Таким образом, можно считать, что структуры $Al_2O_3/Ti/Si$ и Ti/Si неприменимы для выращивания пленок анизотропного гексаферрита.

Тем не менее понимание процессов формирования напряжений в полученных образцах может способствовать их снижению посредством внедрения определенных технологических операций. Наибольший вклад в эти процессы вносит температурная обработка, вызывающая изменение объема пленок. Однако это изменение нельзя сводить к простому тепловому расширению и несоответствию температурных коэффициентов линейного расширения (**ТКЛР**). Во-первых, имеет место кристаллизация ГФ из аморфной фазы, в результате которой происходит упорядочение атомов и, соответственно, изменение плотности (и объема) материала. Во-вторых, при нагреве до 900°C в слое Ti происходят различные фазовые превращения, как обратимые (переход $\alpha \leftrightarrow \beta$), так и необратимые (диффузия кислорода и окисление, кристаллизация TiO_2 в анатаз и рутил [36]). Эти процессы индуцируют в пленках напряжения и вносят вклад в образование вспучиваний. С помощью предварительного отжига пленок титана, который проводился во второй части исследования, фазовые превращения в BaM и TiO_2 можно разделить во времени, что ослабит их воздействие на всю структуру. Предполагается, что при температурной обработке на воздухе (900°C, 3 ч) титан полностью/частично окислится, что нивелирует/снизит вклад трансформации α-Ti $\leftrightarrow$ β-Ti. В то же время необратимый переход анатаз–рутил завершится и не произведет эффекта во время отжига ГФ. Кроме того, у рутила и титана значения ТКЛР заметно отличаются [37, 38]. Из этого следует, что в системе TiO_2/Ti при охлаждении возникнут связанные с несоответствием ТКЛР напряжения. Оценка влияния этих напряжений на состояние всей композиции требует наличия данных о толщине окисленного слоя титана. Очевидно, что с этой точки зрения гораздо проще работать с однофазным слоем TiO_2. Учитывая вышеизложенное, проведение окисления титана представляется вполне обоснованным. С целью обеспечения дополнительного источника кислорода для образования TiO_2 один образец был изготовлен на окисленном кремнии. Из-за поликристаллического состояния TiO_2 предпосылки для роста анизотропного ГФ отсутствуют. Поэтому в контексте данной работы изготовление образцов типа BaM/(TiO_2 + Ti)/Si(или SiO_2/Si) не имеет смысла; во всех случаях использовали аморфный слой Al_2O_3.

На втором этапе исследования дополнительное внимание было уделено изучению рельефа барьерных слоев (рис. 3). Нельзя не отметить структуру Al_2O_3 с округлыми зернами, близкими по морфологии к кристаллитам BaM (00l) (рис. 1 и результаты [30]). Эти данные ставят под сомнение “аморфность” покрытия Al_2O_3, однако есть причины полагать, что эта фаза все же не характеризуется значительным кристаллическим упорядочением. Во-первых, это подтверждается данными рентгеновской дифракции – пики Al_2O_3 не наблюдаются, в то время как ГФ со сходной микроструктурой однозначно фиксируется на РД (как в данном исследовании, так и в [30]). Во-вторых, аналогичная глобулярная структура аморфных пленок ранее наблюдалась и в других веществах – оксиде кремния [39] и гематите [40].

Оптическая микроскопия пленок ГФ второй части исследования показала отсутствие вспучиваний или признаков их зарождения (рис. 4), что свидетельствует об адекватности примененного подхода. Результаты АСМ в основном соответствуют ожиданиям – зерна ГФ имеют округлую форму, характерную для текстуры (00l). Существенного эффекта на микроструктуру BaM наличие слоя SiO_2 не оказывает. Обнаружены необычные крупные структуры, не наблюдавшиеся ранее. По всей видимости, эти неоднородности связаны с крупными выступающими кристаллитами TiO_2 (рис. 3а). Видно, что слой Al_2O_3 лишь частично сглаживает поверхность, “притупляя” грани зерен TiO_2 (рис. 3в). Вероятно, пленка ГФ аналогичным образом наследует особенности рельефа нижних слоев.

РД полученных образцов представлены на рис. 5 с расшифровкой пиков в табл. 2. Из соединений системы Ba–Fe–O наблюдаются только рефлексы ГФ бария семейства (00l), что в контексте данной работы является наиболее существенным фактом. Пик титана (002) отсутствует, как и любые другие его рефлексы, это свидетельствует о том, что пленка Ti окислилась полностью. Существенная часть оставшихся рефлексов не поддается однозначной идентификации. Тем не менее с высокой долей вероятности эти пики отражают наличие оксидов Ti, Al, Si, что делает вопрос их подробной идентификации вторичным. Определенный интерес представляет факт идентичности РД образцов BaM/Al_2O_3/TiO_2/Si и BaM/Al_2O_3/ TiO_2/SiO_2/Si (за исключением разницы в фоне). Ранее на РД окисленного при 1050°C кремния (111) были обнаружены множественные рефлексы, связанные с кристаллическими включениями SiO_2 [41]. Поскольку в данной работе кремний окислялся при большей температуре, ожидалось также обнаружить рефлексы SiO_2. Однако пиков в положениях, непосредственно идентичных [41], не наблюдается. Тем не менее часть рефлексов все же можно отнести к SiO_2, а несоответствие их положений результатам [41] связать с использованием подложки кремния другой ориентации и, как следствие, альтернативному набору рефлексов его оксида. Учитывая

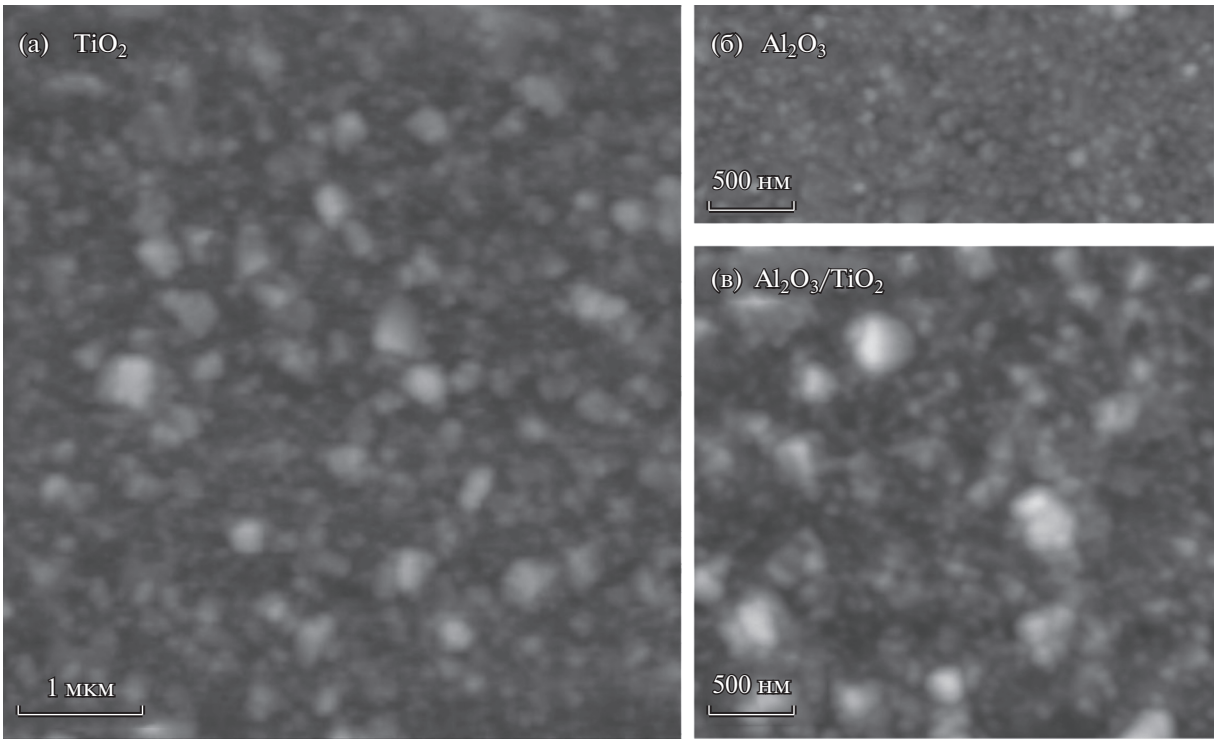


Рис. 3. АСМ-изображения пленок TiO_2 (а), Al_2O_3 (б) и Al_2O_3 на TiO_2 (в).

это и идентичность РД образцов, можно сказать, что в $BaM/Al_2O_3/TiO_2/Si$ также присутствует кристаллический SiO_2. По-видимому, кремний окисляется за счет диффузии кислорода из TiO_2. Для реализации этого процесса оксид титана должен находиться в контакте с кремнием, что хорошо согласуется с данными РД: на первом этапе исследования сохраняется покрытие из чистого Ti, который блокирует доступ кислорода к подложке, в связи с чем пиков SiO_2 не наблюдается; на втором этапе исследования Ti полностью превращается в TiO_2, и окисление кремния описанным путем возможно. Еще одной особенностью РД полученных образцов является форма, в которой находится большая часть TiO_2 – брукит. Как правило, эта модификация считается менее стабильной, чем рутил [42]. Подобно трансформации анатаз–рутил, превращение брукита в рутил необратимо. Тем не менее указанный фазовый переход протекает постепенно и занимает часы даже при температурах 900°С [43, 44], из этого понятно, почему трансформация в данных образцах не завершилась. Тем не менее неясна причина образования этой модификации в пленках второго этапа исследования и ее отсутствие на первом этапе. В первом приближении это можно связать с условиями окисления титана. Так, в [45] было показано, что в пленках TiO_2 образование той или иной модификации зависит от доступности кислорода, которая, очевидно, отличается при отжиге Ti/Si и $BaM/Al_2O_3/Ti/Si$. Похоже, что в пленках также присутствует титанат алюминия $TiAl_2O_5$, образование которого принципиально возможно при 900°С [46]. По-видимому, на первом этапе исследования титаната не наблюдалось, поскольку формирование этой фазы требует большего количества TiO_2 или зависит от вида его полиморфной модификации. В любом случае вопрос образования тех или иных фаз системы Al–Ti–O выходит за рамки данного исследования, так как оно сфокусировано на пленках гексаферрита. Тем не менее истощение слоя Al_2O_3 за счет его взаимодействия с TiO_2 вызывает некоторые сомнения в пригодности такого рода покрытий для выращивания гексаферрита, поскольку характер взаимодействия $BaFe_{12}O_{19}$ с $TiAl_2O_5$ не изучен. С другой стороны, титанат алюминия известен как материал с низким коэффициентом температурного расширения и высокой термостойкостью [47], что могло привести к дополнительному снижению напряжений в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текстурированные пленки гексаферрита бария были получены на подложках типа

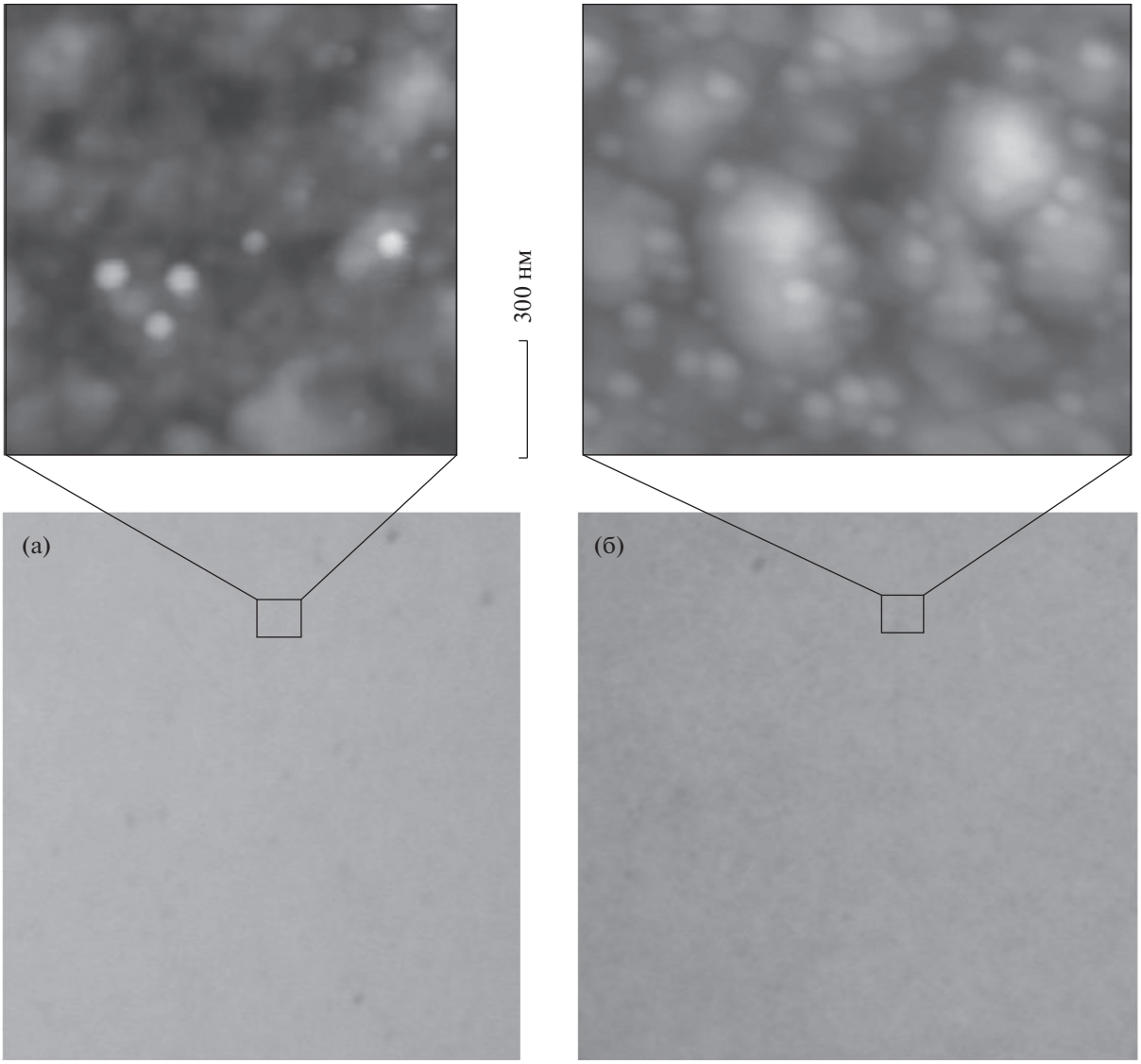


Рис. 4. Оптические снимки (увеличение ×20) и АСМ-изображения образцов $BaM/Al_2O_3/TiO_2/SiO_2/Si$ (а) и $BaM/Al_2O_3/TiO_2/Si$ (б).

$Al_2O_3/TiO_2(Ti)/Si$. В данной структуре слой TiO_2 (Ti) выступает в качестве диффузионного барьера для кремния, а Al_2O_3 как аморфная поверхность способствует спонтанному формированию текстуры гексаферрита. При непосредственном контакте $BaFe_{12}O_{19}$ и TiO_2/Ti образование гексаферрита не подтверждается данными рентгенофазового анализа. При использовании $Al_2O_3/TiO_2/Ti$ в результате фазовых превращений титана и его диоксида во время отжига происходят изменения объема пленки и, как следствие, индуцируются сильные напряжения, приводящие к образованию макроскопических дефектов. Эта проблема устранена предварительным окислением пленок Ti, но в образцах $BaM/Al_2O_3/TiO_2$ зафиксировано образование фазы $TiAl_2O_5$, что требует отдельного изучения взаимодействия этой фазы с гексаферритом. Тем не менее пленки $BaFe_{12}O_{19}$, полученные на $Al_2O_3/TiO_2/Si$, по данным РД и АСМ, имеют высокую степень текстуры, а значит обладают потенциалом к дальнейшему использованию при увеличении толщины слоя гексаферрита – применению в планарных устройствах СВЧ-электроники мм-диапазона длин волн и ТГц-спектроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

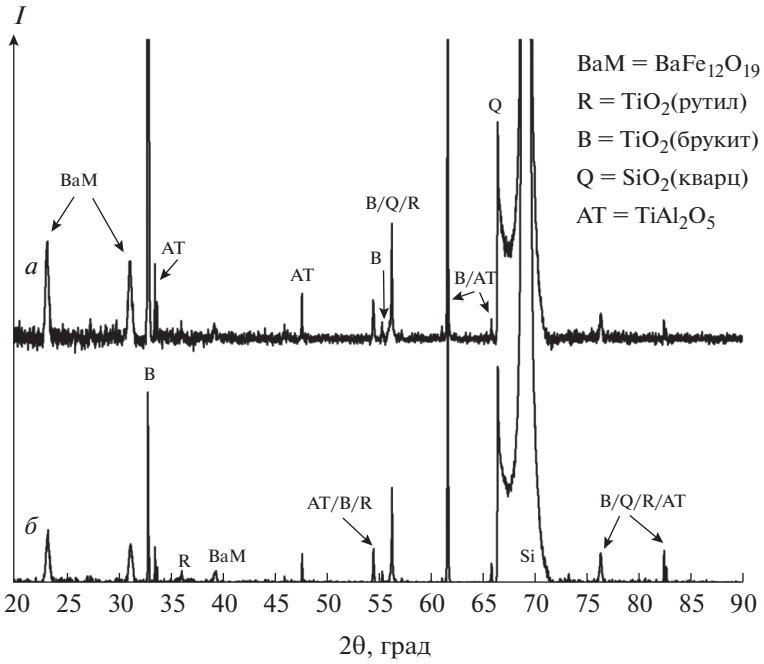


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов $BaM/Al_2O_3/TiO_2/SiO_2/Si$ (а) и $BaM/Al_2O_3/TiO_2/Si$ (б).

Таблица 2. Интерпретация РД образцов $BaM/Al_2O_3/TiO_2/SiO_2/Si$ и $BaM/Al_2O_3/TiO_2/Si$

Фаза	Положение пика, град	(*hkl*)
$BaFe_{12}O_{19}$	23.37	(006)
	31.33	(008)
	39.53	(00$\underline{10}$)
TiO_2 (рутил)	36.3	(101)
	54.65	(211)
	56.43	(220)
	76.42	(202)
	82.52	(321)
TiO_2 (брукит)	33.12	(020)
	54.65	(131)
	55.53	(421)
	56.43	(412)
	61.78	(502)
	65.97	(611)
	76.42	(432)
	82.52	(630)
SiO_2 (кварц)	56.43	(210)
	66.58	(212)
	76.42	(220)
	82.52	(311)
$TiAl_2O_5$	33.76	(023)
	47.84	(043)
	54.65	(220)
	61.78	(135)
	65.97	(241)
	76.42	(711)
	82.52	(810)
Si	69.53	(004)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pullar R.C.* // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. № 7. P. 1191. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
2. *De Julian Fernandez C., Sangregorio C., de la Figuera J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. № 15. P. 153001. https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd272
3. *Jotania R.* // AIP. Conf. Proc. 2014. V. 1621. P. 596. https://doi.org/10.1063/1.4898528
4. *Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294. [*Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalogin A.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 279. https://doi.org/10.1134/S0036023616030116]
5. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 65. № 5. С. 463. [*Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Shipko M.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 574. https://doi.org/10.1134/S0036023619050115]
6. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 5. С. 789. [*Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 5. P. 891. https://doi.org/10.1134/S1063783420050145]
7. *Li H., Zheng L., Deng D. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158638. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158638
8. *Satyapal H.K., Singh R.K., Kumar S.S. et al.* // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 44(1). P. 1833. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.011
9. *Martirosyan K.S., Galstyan E., Hossain S.M. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2011. V. 176. № 1. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.08.005

10. *Chakradhary V.K., Akhtar M.J.* // Compos. Part B. 2020. V. 183. P. 107667. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107667
11. *Zhang X., Zhang Y., Cao S. et al.* // Mater. Lett. 2019. V. 248. P. 24. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.139
12. *O'Neil B.K., Young J.L.* // IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium. San Diego, 2008. https://doi.org/10.1109/APS.2008.4619493
13. *Wang S.G., Yoon S.D., Vittoria C.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 11. P. 6728. https://doi.org/10.1063/1.1517749
14. *Solovyova E.D., Calzada M.L., Belous A.G.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015. V. 75. P. 215. https://doi.org/10.1007/s10971-015-3692-6
15. *Tang H., Zhang W., Peng B., Zhang W.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 12. P. 3342. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.038
16. *Yong An S., Won Lee S., Shim I.-B., Sung Kim C.* // Phys. Status Solidi A. 2002. V. 189. № 3. P. 893. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200202)189:3<893::AID-PSSA893>3.0.CO;2-O
17. *Verma S., Mahadevan S., Pahwa C. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2507. https://doi.org/10.1007/s10948-020-05494-2
18. *Velez C., Ewing J., Hwangbo S. et al.* // EEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP), Ann Arbor. https://doi.org/10.1109/IMWS-AMP.2018.8457152
19. *Masoudpanah S.M., Seyyed Ebrahimi S.A., Ong C.K.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 18. P. 2894. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.04.034
20. *Xu Z., Lan Z., Sun K. et al.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 575. P. 257. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.084
21. *Костишин В.Г., Миронович А.Ю., Шакирзянов Р.И. и др.* // УПФ. 2020. Т. 8. № 5. С. 370.
22. *Masoudpanah S.M., Seyyed Ebrahimi S.A., Ong C.K.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 17. P. 2654. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.040
23. *Xu Z., Lan Z., Sun K. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 271. P. 362. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.203
24. *Mwema F.M., Oladijo O.P., Akinlabi S.A., Akinlabi E.T.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 747. P. 306. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.006
25. *Глезер А.М., Шурыгина Н.А.* Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013. 509 с.
26. *Shams N.N., Matsumoto M., Morisako A.* // IEEE Trans. Magn. 2004. V. 40. № 4. P. 2955. https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.829276
27. *Morisako A., Shams N.N., Miura Y. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 2191. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.632
28. *Kulik P., Yu C., Sokolov A.* // Scripta Mater. 2020. V. 188. P. 190. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.041
29. *Паньков В.В., Стогний А.И., Кошевар В.Д., Кецко В.А.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 9. С. 1144. [*Pan'kov V.V., Stognii A.I., Koshevar V.D., Ketsko V.A.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. P. 1022. https://doi.org/10.1134/S0020168508090203]
30. *Костишин В.Г., Миронович А.Ю., Тимофеев А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 567. [*Kostishin V.G., Mironovich A.Y., Timofeev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 603. https://doi.org/10.1134/S003602362104015X]
31. *Abadias G., Chason E., Keckes J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. P. 020801. https://doi.org/10.1116/1.5011790
32. *Jiang W., Xu D., Yao S. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 43. P. 222. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.020
33. *Dergez D., Schalko J., Bittner A., Schmid U.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 284. P. 348. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.104
34. *Chawla V., Jayaganthan R., Chawla A.K., Chandra R.* // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 111. № 2–3. P. 414. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.04.048
35. *Townes W.D., Fang J.H., Perrotta A.J.* // Z. Kristallogr. 1967. V. 125. P. 437. https://doi.org/10.1524/ZKRI.1967.125.125.437
36. *Gemelli E., Camargo N.H.A.* // Revista Materia. 2007. V. 12. № 3. P. 525. https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000300014
37. *Павленко Д.В., Ткач Д.В., Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е.* // ИФЖ. 2017. Т. 90. № 3. С. 721. [*Pavlenko D.V., Tkach D.V., Danilova-Tretyak S.M., Evseeva L.E.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. № 3. P. 685. https://doi.org/10.1007/s10891-017-1616-8]
38. *Kirby R.K.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. A: Phys. Chem. 1967. V. 71. № 5. P. 363. https://dx.doi.org/10.6028%2Fjres.071A.041
39. *Федоров В.А., Березнер А.Д., Бескровный А.И. и др.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 4. С. 701. [*Fedorov V.A., Berezner A.D., Beskrovnyi A.I. et al.* // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 705. https://doi.org/10.1134/S1063783418040091]
40. *Колосов В.Ю., Швамм К.Л., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 10. С. 1481. [*Kolosov V.Yu., Shvamm K.L., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. V. 71. № 10. P. 1442. https://doi.org/10.3103/S1062873807100280]
41. *Костишин В.Г., Миронович А.Ю., Тимофеев А.В. и др.* // ФТП. 2021. Т. 55. № 3. С. 230. https://doi.org/10.21883/FTP.2021.03.50600.9542
42. *Локшин Э.П., Седнева Т.А.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 9. С. 1409.
43. *Huberty J., Xu H.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 3. P. 508. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.015
44. *Gonullu M.P., Ates H.* // Superlattices Microstruct. 2020. V. 147. P. 106699. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106699
45. *Mangum J.S., Agirseven O., Haggerty J.E.S. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 505. P. 109. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.049
46. *Azarniya A., Azarniya A., Hosseini H.R.M., Simchi A.* // Mater. Charact. 2015. V. 103. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.030
47. *Ohya Y., Yamamoto S., Ban T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 4. P. 1673. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.037

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1693–1699

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО WO_3 МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г.
Ф. Ю. Горобцов[a], *, Т. Л. Симоненко[a], Н. П. Симоненко[a], Е. П. Симоненко[a], В. Г. Севастьянов[a], Н. Т. Кузнецов[a]

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

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

Поступила в редакцию 01.07.2021 г.
После доработки 12.07.2021 г.
Принята к публикации 17.07.2021 г.

Изучен процесс синтеза наноразмерного WO_3 методом химического осаждения с использованием щавелевой кислоты. Полученный порошок исследован методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, а его термическое поведение изучено с помощью синхронного ТГА/ДСК-анализа. Установлено, что осадок до высокотемпературной обработки представляет собой смесь $WO_3 \cdot 2H_2O$ и оксалата вольфрама. Термообработка при 400°C приводит к разложению оксалата, а при 500°C формируется однофазный WO_3 с моноклинной кристаллической структурой (средний размер ОКР составляет 36 ± 4 нм, длина частиц – 50 ± 5 нм, ширина – 40 ± 4 нм). С помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии оценена работа выхода электрона с поверхности сформированных частиц WO_3 на воздухе. Показано, что химическое осаждение оксида вольфрама(VI) с использованием щавелевой кислоты является перспективным методом получения нанопорошка соответствующего состава.

Ключевые слова: оксид вольфрама, нанопорошок, работа выхода, осаждение

DOI: 10.31857/S0044457X21120035

ВВЕДЕНИЕ

Оксид вольфрама(VI) на сегодняшний день является широко востребованным материалом в самых разных областях применения. Он относится к наиболее часто исследуемым и используемым катодным электрохромным материалам [1–3], чьи электрооптические свойства были открыты почти 50 лет назад [4]. Как катодный электрохромный материал WO_3 изменяет свою окраску с прозрачной бесцветной или бледно-желтой на малопрозрачную синюю в результате частичного восстановления W^{6+} до W^{5+} и интеркаляции катионов щелочных металлов. Кроме того, WO_3 является перспективным фотокатализатором – моноклинная фаза γ-WO_3 проявляет высокую каталитическую активность при расщеплении воды [5–8] и обладает меньшей оптической шириной запрещенной зоны (2.7–3.0 эВ) и большей проводимостью, чем TiO_2. Помимо электрохромных и фотокаталитических свойств триоксид вольфрама обладает ярко выраженными фотохромными свойствами [9–12], перспективен в газовой сенсорике [13–16] и других областях.

Для получения оксида вольфрама(VI) используются различные методы и подходы, такие как золь-гель технология [17–19], электрохимическое [20–22], химическое газофазное осаждение [23, 24] и др. Гидротермальный метод, являющийся одним из наиболее удобных методов синтеза наноматериалов благодаря возможности получать анизотропные и иерархически организованные микроструктуры, варьировать кристаллическую структуру веществ [25–27], также активно используется для получения WO_3 [3, 28–30]. При этом нередко в качестве реагентов, вступающих в реакцию с вольфрамсодержащим соединением в ходе гидротермального синтеза, выступают оксалаты [29] или щавелевая кислота [31–34]. В то же время для синтеза наноразмерного оксида вольфрама(VI) применяют и метод осаждения WO_3 из растворов вольфраматов под действием сильных неорганических кислот, таких как соляная [35] или азотная [36]. Щавелевая кислота является сильной органической кислотой и может выступать в качестве хелатного лиганда, образуя комплексные соединения с различными металлами, включая вольфрам [37], но в литературе не удалось найти примеры ее применения при синтезе наноразмерного WO_3 методом химического осаждения без гидротермальной обработки. Таким образом, целью настоящей работы является изучение процесса синтеза наноразмерного WO_3 ме-

тодом химического осаждения с использованием щавелевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксида вольфрама(VI) в 43 мл дистиллированной воды при перемешивании растворяли 1.126 г паравольфрамата аммония, 0.582 г щавелевой кислоты и 0.582 г поливинилпирролидона. Затем раствор выдерживали при 25°C в течение 5 сут, после чего наблюдали выпадение осадка светло-желтого цвета. Полученный осадок отделяли от маточного раствора и промывали (два раза дистиллированной водой и один раз этиловым спиртом) путем ступенчатого центрифугирования с последующей сушкой при 50°C в течение 13 ч. Далее, опираясь на результаты термического и рентгенофазового анализа, с целью формирования однофазного оксида WO_3 порошок подвергали термообработке при 500°C на протяжении 1 ч. Для более детального изучения процесса кристаллизации оксида вольфрама был также получен порошок при более низкой температуре (400°C, 1 ч).

ИК-спектры пропускания порошка после сушки и высокотемпературной обработки регистрировали в диапазоне волновых чисел 350–4000 см$^{-1}$ с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1 см$^{-1}$). Для этого готовили суспензии в вазелиновом масле, которые помещали в виде пленки между стеклами KBr.

Термическое поведение порошка после сушки исследовали с помощью синхронного термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур 25–1000°C в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 град/мин, масса навески 21.5210 мг).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошка после сушки и высокотемпературной обработки проводили на дифрактометре D8-Advance (Bruker, CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, $E = 40$ кэВ, $I = 40$ мА, время накопления сигнала в точке 0.3 с, шаг 0.02°, диапазон углов 5°–80°).

Форму и размер частиц оксида вольфрама(VI) определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**, JEOL-JEM 1011).

Морфологию и электрофизические характеристики порошка WO_3 изучали также с помощью атомно-силовой микроскопии (**АСМ**). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, после чего каплю образовавшейся дисперсии наносили на медную подложку и подвергали сушке при 70°C в течение 2 ч. Нанесенное таким образом покрытие изучали на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO-M (NT-MDT) с использованием зондов с проводящим покрытием HA-HR/W2C+ серии ETALON (резонансная частота ~230 кГц, радиус скругления <35 нм). Измерения проводили в полуконтактном режиме, в котором также было выполнено сканирование в режиме сканирующей емкостной микроскопии и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (**КЗСМ**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено термическое поведение порошка после сушки. Как следует из термограмм (рис. 1), при нагревании до 1000°C наблюдается несколько ступеней потери массы, которые сопровождаются соответствующими тепловыми эффектами. В интервале температур от 25 до 200°C имеет место заметная потеря массы (4.301%), сопровождаемая эндоэффектом с минимумом около 100°C, что может быть связано с удалением остаточного растворителя и сорбированных газов. Дальнейшему нагреванию в интервале 200–325°C отвечает более интенсивная потеря массы (12.03%) и два экзотермических эффекта с максимумами при 293 и 326°C, относящихся к окислению органических фрагментов оксалата вольфрама. В диапазоне температур 325–475°C наблюдается менее активная потеря массы (3.355%), связанная с окислением остаточного углерода. Соответствующий экзотермический эффект с максимумом при 475°C также может быть связан с кристаллизацией WO_3. В ходе последующего повышения температуры от 475 до 1000°C масса вещества практически не изменяется. Таким образом, суммарная потеря массы в исследуемом диапазоне температур составляет 19.91%, а в качестве режима термообработки с целью кристаллизации оксида вольфрама выбран режим с выдержкой при 500°C в течение 1 ч.

С помощью ИК-спектроскопии были изучены порошки после сушки и термообработки при 500°C. В результате анализа полученного спектра (рис. 2а) и сравнения его с литературными данными для различных карбоксилатных комплексов вольфрама [37–40] установлено, что в качестве твердой фазы при осаждении образуется оксалатный комплекс вольфрама. При 1590–1700 см$^{-1}$ наблюдается набор характеристичных полос, отвечающих асимметричным колебаниям групп COO^-, полосу же около 1730 см$^{-1}$ можно отнести к колебаниям свободной карбоксильной группы. Полоса поглощения с максимумом около 810 см$^{-1}$ соответствует асимметричным колебаниям связи W–O–W, а три полосы с максимумами при 897, 934, 975 см$^{-1}$ – симметричным и асимметричным колебаниям связи W=O [41, 42]. На спектре также присутствует полоса с максимумом около 612 см$^{-1}$, которую можно отнести к симметричным колебаниям группы W–O–W. Колебания связи W–O–W могут относиться как к мостикам в составе оксалата, так и к гидрату $WO_3 \cdot 2H_2O$, имеющему, со-

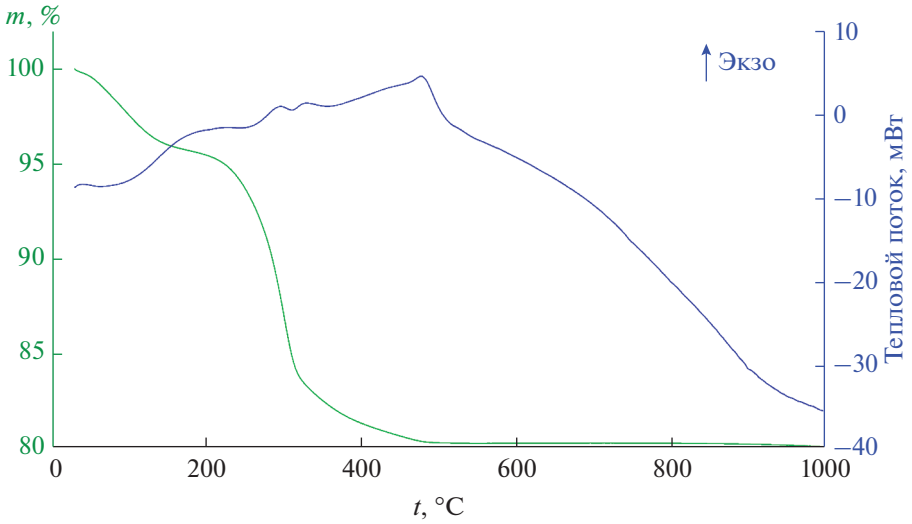


Рис. 1. Результаты ТГА/ДСК-анализа порошка после сушки при 50°C.

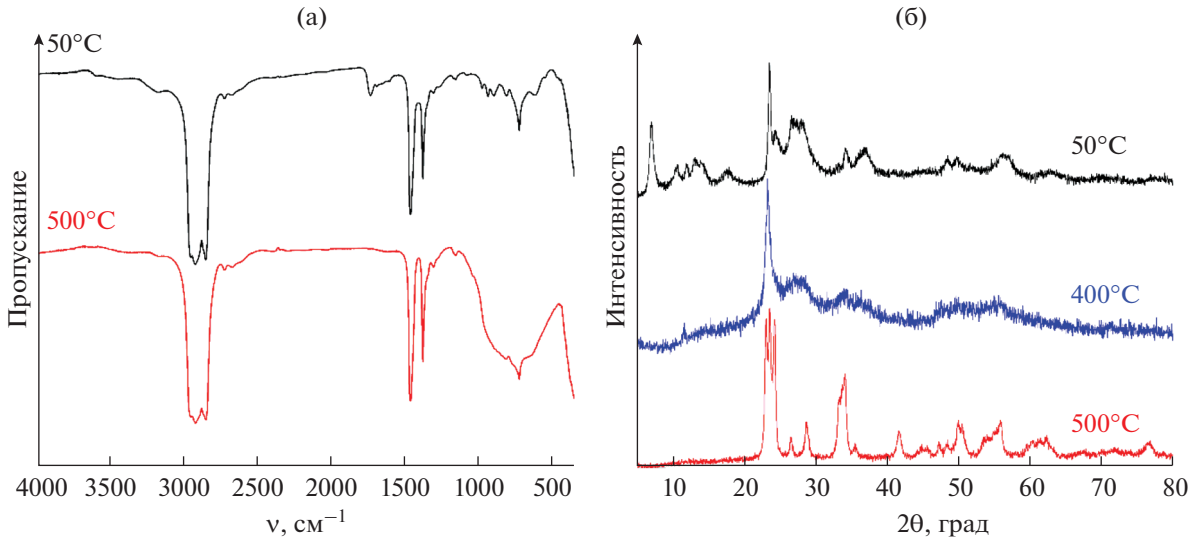


Рис. 2. ИК-спектры полученного порошка после сушки и прокаливания (а); рентгенограммы полученного порошка после сушки и прокаливания (б).

гласно литературным данным, характеристическую полосу поглощения с максимумом около 610 см$^{-1}$ [43]. В ходе термообработки при 500°C происходит разложение комплекса и гидрата с образованием WO_3, а набор и интенсивность полос поглощения свидетельствуют о формировании моноклинной модификации оксида вольфрама(VI) [43].

Для определения фазового состава порошка после сушки и высокотемпературной обработки был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 2б), который показал, что порошок после сушки представляет собой смесь карбоксилата вольфрама [40, 44] и гидрата состава $WO_3 \cdot 2H_2O$, что подтверждает предположение об отнесении полосы поглощения с максимумом около 612 см$^{-1}$ на соответствующем ИК-спектре (рис. 2а) к примесной фазе состава $WO_3 \cdot 2H_2O$. Термообработка при 400°C, по данным РФА, приводит к разложению оксалата и образованию однофазного гидрата $WO_3 \cdot 2H_2O$, а при 500°C формируется WO_3 с моноклинной структурой (пр. гр. $P21/n$, PDF 01-072-0677). Каких-либо кристаллических примесей после термообработки при 500°C не обнаружено. С помощью полнопрофильного анализа были рассчитаны параметры кристаллической решетки: a = 7.3010(8), b = 7.5004(9), c = 7.665(1) Å, β =

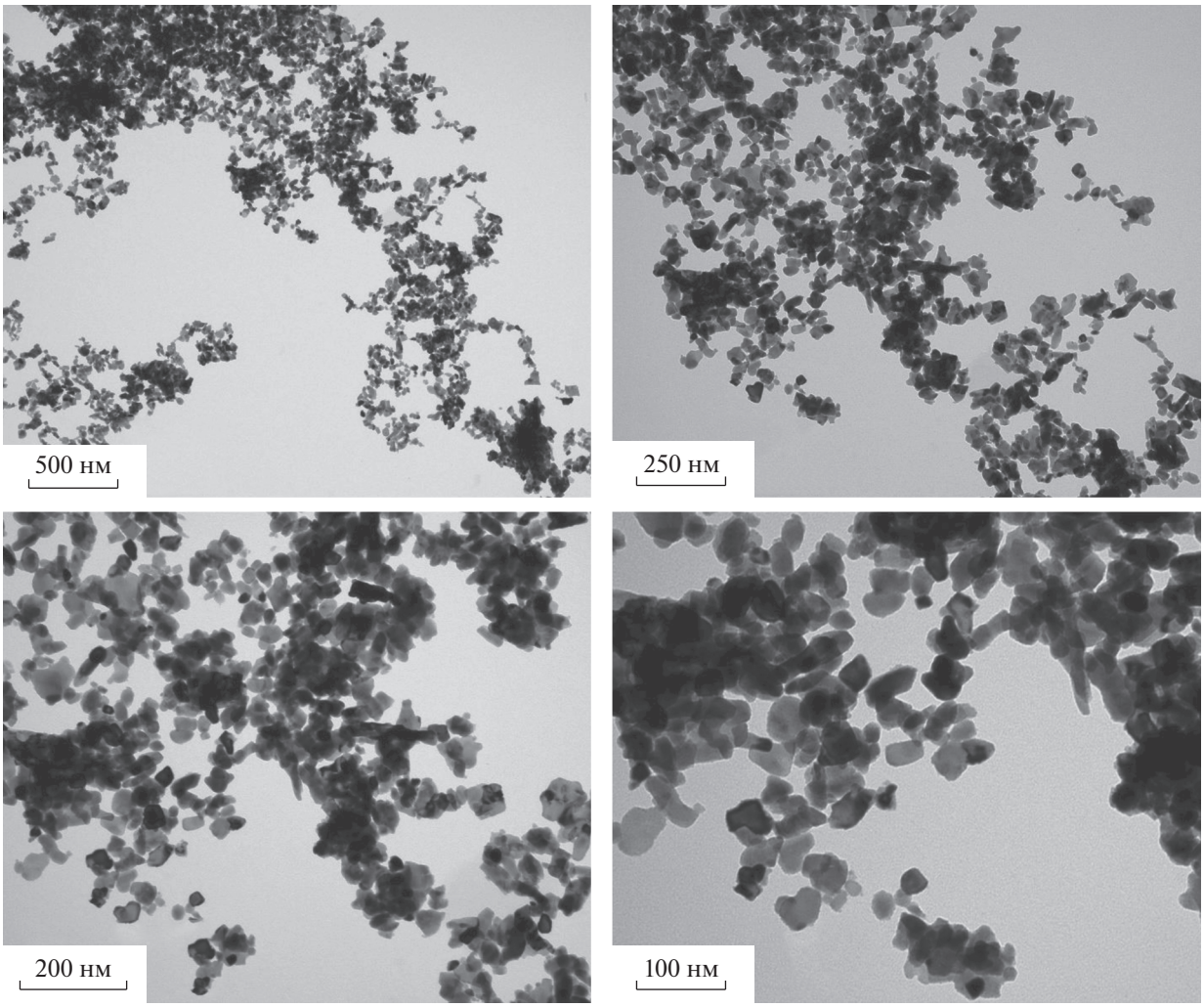


Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) порошка WO_3, полученного после прокаливания при 500°C.

= 90.487(3)°. Средний размер областей когерентного рассеяния (**ОКР**) при этом составил 36 ± 4 нм.

С помощью ПЭМ были определены форма и размер частиц полученного оксида вольфрама(VI) (рис. 3). Как видно из микрофотографий, порошок в основном состоит из частиц чуть вытянутой формы длиной ~50 ± 5 и шириной ~40 ± ± 4 нм, что достаточно хорошо согласуется с рассчитанными значениями ОКР. Таким образом, можно предположить, что сформировавшиеся частицы WO_3 состоят в основном из одного кристаллита.

Для изучения морфологии полученного порошка оксида вольфрама(VI) и изучения его локальных электрофизических характеристик применяли также атомно-силовую микроскопию (рис. 4). Так, на полученном топографическом изображении (рис. 4а) и изображении фазового контраста (рис. 4б) прослеживаются та же форма и размер частиц, как и по данным ПЭМ. При этом длина частиц равна 74 ± 9, а ширина – 40 ± ± 4 нм. Больший размер частиц в латеральной плоскости в данном случае объясняется влиянием радиуса скругления (<35 нм) острия зонда. С помощью сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии были изучены локальные электрофизические свойства сформированных в ходе термообработки при 500°C наночастиц WO_3, в частности, распределение носителей заряда на поверхности соответствующей пленки на медной подложке и работа выхода электрона. Так, из карты емкостного контраста (рис. 4в) видно, что на границах между частицами наблюдается повышенная емкость по сравнению с остальной их поверхностью. Это можно объяснить образованием обедненных электронами зон в местах контакта частиц. Распределение поверхностного потенциала (рис. 4г) свидетельствует о том, что носители заряда в большей степени сосредоточены вдали от границ между частицами,

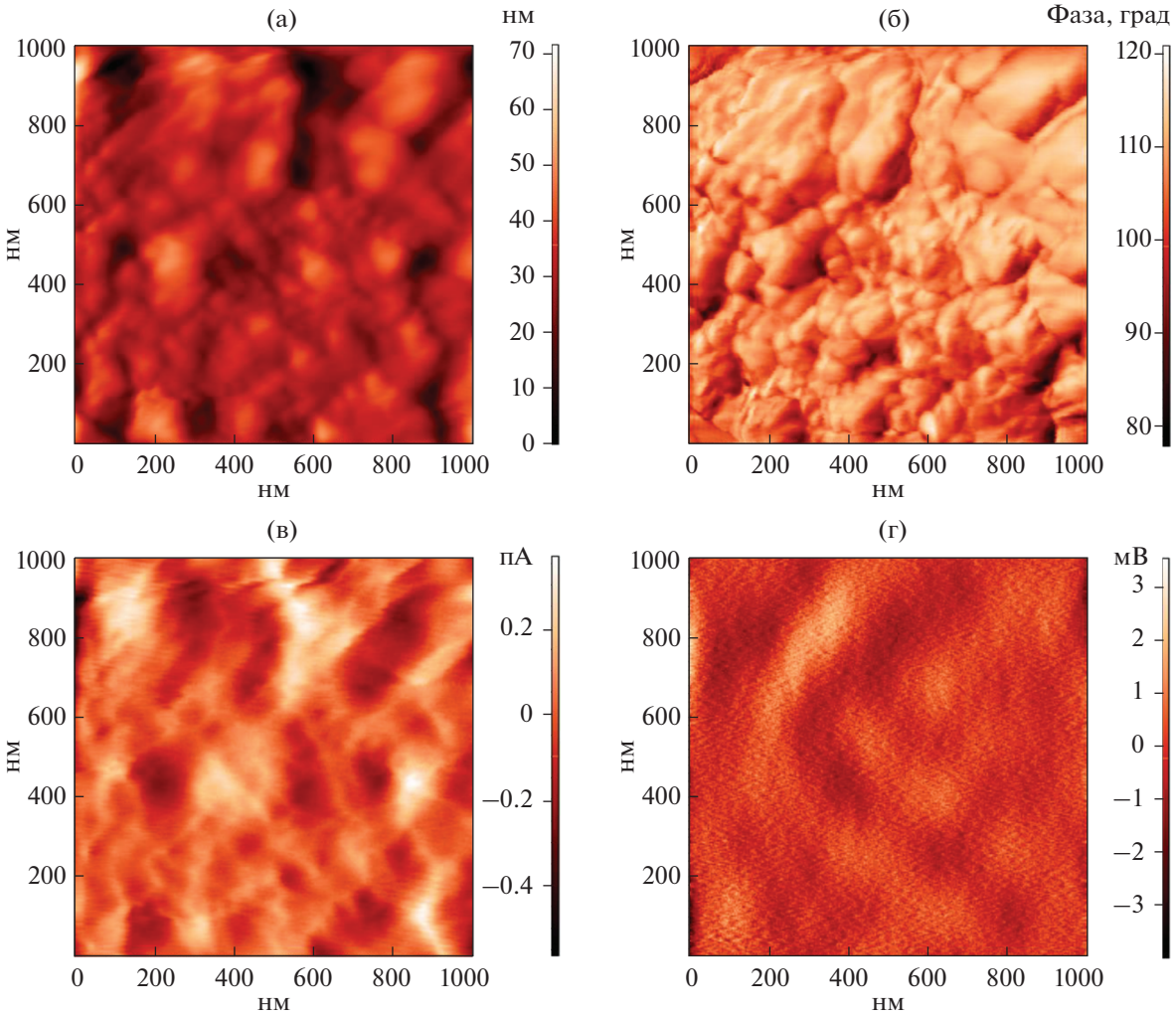


Рис. 4. Результаты АСМ пленки из частиц порошка WO_3, полученного после прокаливания при 500°C: а – топография, б – фазовый контраст, в – емкостной контраст, г – распределение поверхностного заряда.

хотя в целом поверхностный потенциал распределен достаточно равномерно по всей просканированной площади материала. Из результатов КЗСМ было рассчитано значение работы выхода электрона для полученного WO_3, составившее 4.664 ± 0.003 эВ, что близко к нижней границе диапазона значений работы выхода, встречающихся в литературе (4.7–6.4 эВ) [45], свидетельствуя о несколько повышенной электропроводности полученного оксида вольфрама(VI).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза наноразмерного WO_3 методом химического осаждения с использованием щавелевой кислоты. Полученный в результате осаждения и последующей сушки продукт, по результатам колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа, представляет собой смесь оксалата и гидрата состава $WO_3 \cdot 2H_2O$. При дальнейшей термообработке при 400°C формируется однофазный гидрат $WO_3 \cdot 2H_2O$, а при 500°C образуется нанопорошок WO_3 с моноклинной кристаллической структурой. Результаты ПЭМ и АСМ свидетельствуют о формировании оксидных частиц чуть вытянутой формы. Средний размер ОКР для данного нанодисперсного порошка γ-WO_3 составляет 36 ± 4 нм, длина частиц – 50 ± 5 нм, ширина – около 40 ± 4 нм. С помощью КЗСМ определено значение работы выхода электрона с поверхности наночастиц оксида вольфрама(VI), которое составило 4.664 ± 0.003 эВ, что близко к нижней границе диапазона значений работы выхода, встречающихся в литературе, свидетельствуя о несколько повышенной электропроводности материала.

Таким образом, в ходе исследования было показано, что с применением щавелевой кислоты

методом химического осаждения может быть получен наноразмерный оксид вольфрама(VI).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90136, в части синтеза оксида вольфрама(VI)) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения локальных электрофизических свойств полученного материала). Исследования методом РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granqvist C.G.* // Thin Solid Films. 2014. V. 564. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002
2. *Mortimer R.J.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. № 1. P. 241. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344
3. *Zhang J., Tu J.P., Xia X.H. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 14. P. 5492. https://doi.org/10.1039/c0jm04361c
4. *Deb S.K.* // Philos. Mag. 1973. V. 27. № 4. P. 801. https://doi.org/10.1080/14786437308227562
5. *Liu Y., Li J., Li W. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 27. P. 14834. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00966
6. *Zhang J., Chang X., Li C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 8. P. 3350. https://doi.org/10.1039/c7ta10056f
7. *Dong P., Hou G., Xi X. et al.* // Environ. Sci. Nano. 2017. V. 4. № 3. P. 539. https://doi.org/10.1039/c6en00478d
8. *Liu X., Wang F., Wang Q.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 22. P. 7894. https://doi.org/10.1039/c2cp40976c
9. *He T., Yao J.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 43. P. 4547. https://doi.org/10.1039/b709380b
10. *Huang R., Shen Y., Zhao L. et al.* // Adv. Powder Technol. 2012. V. 23. № 2. P. 211. https://doi.org/10.1016/j.apt.2011.02.009
11. *Songara S., Gupta V., Kumar Patra M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2012. V. 73. № 7. P. 851. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.02.020
12. *Kozlov D.A., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 1. P. 154. https://doi.org/10.3390/molecules25010154
13. *Ponzoni A., Comini E., Sberveglieri G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 20. P. 28. https://doi.org/10.1063/1.2203932
14. *Ponzoni A., Russo V., Bailini A. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2011. V. 153. № 2. P. 340. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.045
15. *Penza M., Tagliente M.A., Mirenghi L. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 1998. V. 50. № 1. P. 9. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00149-X
16. *Llobet E., Molas G., Molinàs P. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 2. P. 776. https://doi.org/10.1149/1.1393270
17. *Costa C., Pinheiro C., Henriques I. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 3. P. 1330. https://doi.org/10.1021/am201606m
18. *Breedon M., Spizzirri P., Taylor M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 1. P. 430. https://doi.org/10.1021/cg9010295
19. *Chatzikyriakou D., Krins N., Gilbert B. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 137. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.139
20. *Kwong W.L., Savvides N., Sorrell C.C.* // Electrochim. Acta. 2012. V. 75. P. 371. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.019
21. *Giannouli M., Leftheriotis G.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. № 7. P. 1932. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.024
22. *Poongodi S., Kumar P.S., Masuda Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 117. P. 96416. https://doi.org/10.1039/c5ra19177g
23. *Annanouch F.E., Haddi Z., Vallejos S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 12. P. 6842. https://doi.org/10.1021/acsami.5b00411
24. *Wu W., Yu Q., Lian J. et al.* // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. № 21. P. 3147. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.07.057
25. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459. https://doi.org/10.1134/S003602362004018X
26. *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
27. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304. https://doi.org/10.1134/S0036023620090181
28. *Phuruangrat A., Ham D.J., Hong S.J. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 9. P. 1683. https://doi.org/10.1039/b918783a
29. *Zhang J., Liu Z., Liu Z.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 15. P. 9684. https://doi.org/10.1021/acsami.6b00429
30. *Yao S., Qu F., Wang G. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 724. P. 695. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.123
31. *Liu Z., Miyauchi M., Yamazaki T. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2009. V. 140. № 2. P. 514. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.059
32. *Ma D., Wang H., Zhang Q. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 32. P. 16633. https://doi.org/10.1039/c2jm32784h
33. *Patil V.B., Adhyapak P.V., Suryavanshi S.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 590. P. 283. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.102

34. *Ding D., Shen Y., Ouyang Y. et al.* // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 24. P. 7164. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.003

35. *Nayak A.K., Lee S., Choi Y.I. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 3. P. 2741. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03084

36. *Supothina S., Seeharaj P., Yoriya S. et al.* // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 6. P. 931. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.02.007

37. *Dengel A.C., Griffith W.P., Powell R.D. et al.* // Dalton Trans. 1987. № 1. P. 17.

38. *Deepa M., Sharma N., Varshney P. et al.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 21. P. 5313. https://doi.org/10.1023/A:1004838627252

39. *Zhang H., Zhao H., Jiang Y.Q. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 351. № 1. P. 311. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00177-4

40. *Li D.M., Cui L.F., Xing Y.H. et al.* // J. Mol. Struct. 2007. V. 832. № 1–3. P. 138. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.08.014

41. *Young C.G., Gable R.W., Mackayla M.F.* // Inorg. Chem. 1990. T. 29. № 9. P. 1777. https://doi.org/ 10.1021/ic00334a036

42. *Llopis E., Ramírez J.A., Doménech A. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. № 7. P. 1121. https://doi.org/10.1039/DT9930001121

43. *Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 2. P. 235. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8

44. *Cindri M., Strukan N., Vrdoljak V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 309. № 1–2. P. 77. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00236-X

45. *Han S., Shin W.S., Seo M. et al.* // Org. Electron. 2009. V. 10. № 5. P. 791. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.03.016

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1700–1705

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.11

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $CuSm_2Ge_2O_8$

© 2021 г. Л. Т. Денисова[a, *], М. С. Молокеев[a, b], Ю. Ф. Каргин[c], Л. А. Иртюго[a], Н. В. Белоусова[a], В. М. Денисов[a]

[a] Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

[b] Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

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

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.
После доработки 08.06.2021 г.
Принята к публикации 28.06.2021 г.

Твердофазным методом с использованием в качестве компонентов CuO, Sm_2O_3 и GeO_2 выполнен синтез на воздухе при конечной температуре обжига 1273 K (200 ч) германата меди-самария состава $CuSm_2Ge_2O_8$ и определена его кристаллическая структура (пр. гр. *Cm*; a = 9.7592(2), b = 15.2608(4), c = 8.2502(2) Å, β = 148.2566(8)°, V = 646.46(3) Å^3). На температурной зависимости молярной теплоемкости $C_p = f(T)$, измеренной в интервале температур 350–1000 K, установлено наличие экстремума с максимумом при T_{max} = 498.5 K, связанного с фазовым переходом. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства.

Ключевые слова: германат меди-самария, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X21120023

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании систем $CuO–M_2O_3–ЭO_2$ (M = Al, Ga, Fe, Cr, Bi, Y; Э = Si, Ge) при 1273 K установлено образование трех новых соединений: $CuY_2Ge_2O_8$, $CuY_2Ge_4O_{12}$ и $CuY_2Si_4O_{12}$ [1]. Позднее этими же авторами замещением Y на редкоземельные элементы (за исключением Ce и Lu) получены соединения $CuR_2Ge_2O_8$ (R = La–Yb) [2]. К настоящему времени они исследованы крайне мало. Имеются сведения об их оптических (R = Sm–Tm, Y [3], $CuNd_2Ge_2O_8$ [4]) и магнитных свойствах ($CuNd_2Ge_2O_8$, $CuY_2Ge_2O_8$ и $CuLa_2Ge_2O_8$ [5], $CuR_2Ge_2O_8$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) [6]). По данным [2], структура $CuY_2Ge_2O_8$ является моноклинной с возможными пр. гр. $C\frac{2}{m}$, *Cm* и *C*2. Существует мнение, что $CuY_2Ge_2O_8$, $CuLa_2Ge_2O_8$ [5] и $CuR_2Ge_2O_8$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) [6] имеют пр. гр. *I*1*m*1. Согласно [2, 4–6], германаты РЗЭ одинакового состава $CuR_2Ge_2O_8$ и даже одни и те же соединения могут иметь разные пространственные группы (например, [2, 4] и [5, 6]). Теплофизические свойства германатов $CuR_2Ge_2O_8$ ограничены лишь данными по теплоемкости при очень низких температурах: до 15 K $CuY_2Ge_2O_8$ [5] и до 20 K $CuR_2Ge_2O_8$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) [6]. Диаграммы состояния систем $CuO–R_2O_3–GeO_2$ не построены. Для оптимизации условий синтеза и уточнения фазовых равновесий методами термодинамического моделирования необходимы сведения о термодинамических свойствах всех образующихся соединений в таких системах. Эти данные в литературе отсутствуют.

В связи с этим целью настоящей работы был синтез $CuSm_2Ge_2O_8$, определение его кристаллической структуры, измерение высокотемпературной теплоемкости и расчет термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $CuSm_2Ge_2O_8$ получали твердофазным синтезом с использованием CuO (Alfa Aesor) – 99.9995%, Sm_2O_3 – 99.96% и GeO_2 – 99.999% в качестве исходных компонентов. Стехиометрические смеси предварительно прокаленных исходных оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в форме таблеток. Зная, что при высоких температурах, при которых ведется твердофазный синтез, происходит частичное испарение оксида германия [7], синтез проводили в закрытых тиглях, как и в работе [8]. Количественный

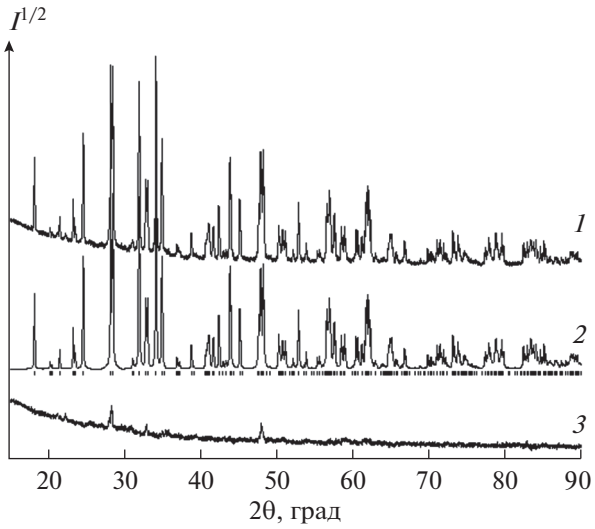


Рис. 1. Экспериментальный (*1*), расчетный (*2*) и разностный (*3*) профили рентгенограмм $CuSm_2Ge_2O_8$ (штрихи указывают расчетное положение рефлексов).

состав сложных оксидных соединений подтверждали с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 5300 DV фирмы Perkin Elmer. Спрессованные образцы последовательно обжигали на воздухе при 1223, 1248 (по 10 ч) и 1273 K (200 ч). Для увеличения глубины протекания твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетирание спека с последующим прессованием. Контроль фазового состава образцов осуществляли после каждой ступени синтеза соединения с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) с линейным детектором Vantec. Установлено, что полученные образцы содержат следовое количество примеси в виде $Sm_2Ge_2O_7$. Уточнение кристаллической структуры и определение параметров элементарной ячейки $CuSm_2Ge_2O_8$ проводили методом Ритвельда с помощью программы TOPAS 4.2 [9].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $CuSm_2Ge_2O_8$

Состав	Настоящая работа	[2]
Пр. гр.	*Cm*	*Cm*
a, Å	9.7592(2)	9.675(1)
c, Å	15.2608(4)	15.259(1)
b, Å	8.2502(2)	8.25(1)
β, град	148.2566(8)	147.95(1)
V, Å^3	646.46(3)	
Z	4	4
2θ, град	10–105	
R_{wp}, %	5.17	
R_p, %	4.11	
R_{exp}, %	4.72	
R_B, %	0.79	
χ^2	1.07	

Примечание. *a*, *b*, *c*, β – параметры ячейки; *V* – объем ячейки; факторы недостоверности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_{exp} – ожидаемый, R_B – интегральный; χ^2 – качество подгонки.

Дифференциальный термический анализ и измерение высокотемпературной теплоемкости $CuSm_2Ge_2O_8$ проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzcsh, Германия) в атмосфере воздуха. При этом для измерения теплоемкости использовали специальные держатели TG + + DSC 6.226.1–72 + S и платиновые тигли с крышкой. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ Netzsch Proteus Thermal Analysis. Математическую обработку данных проводили при помощи лицензионной программы Systat Sigma Plot 12. Методика экспериментов аналогична описанной в работах [10, 11]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена дифрактограмма полученного германата меди-самария. Почти все пики на рентгенограмме проиндицированы в моноклинной ячейке (пр. гр. *Cm*) с параметрами, близкими к таковым для $CuNd_2Ge_2O_8$ [4], поэтому структура этого кристалла была взята в качестве стартовой модели для уточнения, в которой позицию Nd заменили на ион Sm. Тепловые параметры всех атомов уточняли в изотропном приближении. Координаты *x*, *z* атома Ge2 не уточняли, это требуется для фиксации начала координат в группе *Cm*. Уточнение шло стабильно и привело к низким значениям *R*-факторов (табл. 1). Координаты атомов и основные длины связей в элементарной ячейке кристалла $CuSm_2Ge_2O_8$ представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Сравнение полученных нами параметров кристаллической структуры $CuSm_2Ge_2O_8$ с данными работы [2] показывает (табл. 1), что они в целом согласуются между собой.

Влияние температуры на теплоемкость $CuSm_2Ge_2O_8$ в интервале температур 350–1000 K иллюстрирует рис. 2. Из рисунка видно, что на кривой $C_p = f(T)$ имеется экстремум с $T_{max} = 498.5$ K ($\Delta H_{фп}$ = 506 Дж/моль, $\Delta S_{фп}$ = 1 Дж/(моль K)). Причиной его появления может быть термическая нестабильность соединения или фазовый переход. Данные о влиянии температуры на превращение Cu(II) → Cu(I) в соединении $CuSm_2Ge_2O_8$ в литературе отсутствуют. Имеются многочисленные сведения о фазовых равновеси-

ях и термодинамике систем Cu–O и CuO–Cu_2O [12–18]. В единственной работе [1] есть информация о термической стабильности изоформульного соединения $CuY_2Ge_2O_8$ в атмосфере аргона (разложение наблюдается начиная с $T = 1253$ K). В последней работе отмечено, что для многих оксидных соединений, содержащих в своем составе CuO, разложение в воздушной атмосфере начинается при температурах на 100–200 K выше, чем в атмосфере аргона. Поэтому можно принять, что наличие экстремума на кривой $C_p = f(T)$ не связано с нестабильностью $CuSm_2Ge_2O_8$. В пользу последнего свидетельствует проведенное нами гравиметрическое исследование этого соединения. В интервале температур 320–1000 K изменение массы образцов не зарегистрировано. На кривой дифференциального термического анализа $CuSm_2Ge_2O_8$ имеется очень маленький размытый экстремум в области от 472 до 518 K ($\Delta H = -0.15$ кДж/моль). Следует отметить, что аналогичные результаты получены для соединения $CuLa_2Ge_2O_8$ [2].

При исследовании влияния температуры на параметры элементарной ячейки $CuLa_2Ge_2O_8$ выявлен плавный переход моноклинной структуры в орторомбическую, который заканчивается при 548 K [2]. В указанной работе отмечено, что объемно-центрированная орторомбическая ячейка легко получается из гранецентрированной моноклинной ячейки, а возможные моноклинные пространственные группы являются подгруппами орторомбических. Не исключено, что аналогичная картина наблюдается и в нашем случае для $CuSm_2Ge_2O_8$.

С учетом близости структур $CuSm_2Ge_2O_8$ до и после перехода зависимость $C_p = f(T)$ в области исследованных температур (350–1000 K) описана уравнением Майера–Келли [19]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для данного германата без учета фазового перехода имеет следующий вид (Дж/(моль K)):

$$C_p = (302.3 \pm 1.1) + (45.54 \pm 1.10) \times 10^{-3}T - (32.30 \pm 1.19) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9973, максимальное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой – 0.96%.

С использованием полинома (2) и известных уравнений [20] для $CuSm_2Ge_2O_8$ рассчитаны его термодинамические свойства (табл. 4).

Поскольку имеющиеся в литературе сведения о теплоемкости $CuSm_2Ge_2O_8$ ограничены только температурами до 20 K [6], проведено сравнение наших результатов со значениями, рассчитанными по различным моделям: Неймана–Коппа (**НК**) [21, 22] (в этом случае учтены два варианта: расчет с использованием данных по теплоемкости оксидов CuO, Sm_2O_3, GeO_2 [21] (HK_1) или

Таблица 2. Атомные координаты и изотропные тепловые параметры (Å^2) кристалла $CuSm_2Ge_2O_8$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Sm1	0.479(13)	0.1199(6)	0.227(17)	0.2(3)
Sm2	0.488(14)	0.1199(6)	0.742(18)	0.2(3)
Ge1	0.427(7)	0.5	0.431(9)	0.2(12)
Ge2	0.509	0.5	0.0106	0.2(12)
Ge3	0.490(13)	0.290(2)	0.504(19)	0.2(7)
Cu1	0.494(14)	0.292(3)	0.962(18)	0.2(10)
O1	0.21(3)	0.5	0.05(4)	0.3(5)
O2	0.21(3)	0	0.38(4)	0.3(5)
O3	0.23(4)	0	0.06(5)	0.3(5)
O4	0.22(4)	0.5	0.39(5)	0.3(5)
O5	0.14(3)	0.091(8)	0.63(3)	0.3(5)
O6	0.15(3)	0.330(9)	0.16(3)	0.3(5)
O7	0.31(3)	0.404(8)	0.80(3)	0.3(5)
O8	0.32(3)	0.170(10)	0.34(4)	0.3(5)
O9	0.19(2)	0.237(5)	0.52(3)	0.3(5)
O10	0.160(17)	0.236(4)	0.85(2)	0.3(5)

Таблица 3. Основные длины связей в структуре $CuSm_2Ge_2O_8$

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Sm1–O3	2.34(8)	Ge1–O4	1.74(5)
Sm1–O4^{i}	2.30(7)	Ge1–O5^{vi}	1.77(12)
Sm1–O5^{ii}	2.77(14)	Ge2–O2^{vi}	1.72(16)
Sm1–O6^{iii}	2.29(9)	Ge2–O3^{vi}	1.82(5)
Sm1–O7^{iii}	2.63(14)	Ge2–O7^{ii}	1.79(12)
Sm1–O8	2.51(6)	Ge3–O5^{iii}	1.98(13)
Sm1–O9^{iii}	2.53(10)	Ge3–O6	1.85(14)
Sm1–O10^{ii}	2.46(9)	Ge3–O8	2.03(16)
Sm1–O1^{iv}	2.27(11)	Ge3–O9^{iii}	1.89(3)
Sm2–O2	2.42(12)	Ge3–O10^{iii}	1.73(11)
Sm2–O5	2.69(9)	Cu1–O6^{v}	2.05(15)
Sm2–O6^{v}	2.39(13)	Cu1–O7	1.96(13)
Sm2–O7^{iii}	2.77(9)	Cu1–O8^{v}	1.82(18)
Sm2–O8	2.24(16)	Cu1–O9	2.10(14)
Sm2–O9	2.44(8)	Cu1–O10	2.66(4)
Sm2–O10^{iii}	2.43(6)	Cu1–O10^{iii}	2.49(4)
Ge1–O1	1.74(17)		

Примечание. Элементы симметрии: (i) $x + 1/2$, $y - 1/2$, z; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $x + 1/2, -y + 1/2, z$; (iv) $x + 1/2, y - 1/2, z + 1$; (v) $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1$; (vi) $x + 1/2, y + 1/2, z$.

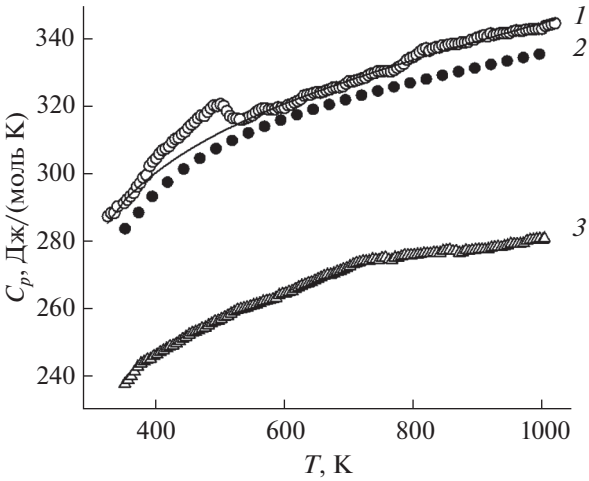


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $CuSm_2Ge_2O_8$ (*1*, *2*) и $Sm_2Ge_2O_7$ (*3*); *1* – экспериментальные (линия – аппроксимирующая кривая), *2* – расчетные данные.

CuO [21] и $Sm_2Ge_2O_8$ [23] (HK_2)), инкрементный метод Кумока (**ИМК**) [24], групповых вкладов (**ГВ**) [25], Келлога (**Кел**) [26]. Согласно результатам, обобщенным в табл. 5, лучшее согласие с экспериментом дает метод Кумока.

Отметим, что модели НК, ИМК и Кел подробно описаны в монографиях [26–28]. В то же время метод групповых вкладов [25] не так часто используется на практике. Он основан на использовании уравнения:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \qquad (3)$$

коэффициенты a, b, c и d для конкретного соединения находят путем суммирования ионных вкладов составляющих ионов, образующих это соединение (значения коэффициентов a, b, c и d для ионов приведены в работе [25]). Анализ метода ГВ, предложенный для прогнозирования теплоемкости твердых оксидов [25], выполнен авторами [29]. Установлено, что для 113 оксидов средняя ошибка расчета C_p при 298 K равна 4.8%, а максимальная погрешность – 26.3%. На основании этого анализа в [29] сделано заключение, что метод групповых вкладов не всегда дает надежное прогнозирование температурной зависимости теплоемкости оксидов. Следует отметить, что метод ГВ может быть использован для расчета $C_p = f(T)$ сложных оксидов, когда другая дополнительная информация отсутствует.

На рис. 2 приведена зависимость $C_p = f(T)$ для $Sm_2Ge_2O_7$ [23]. Можно отметить, что в этом случае значения молярной теплоемкости меньше таковых для $CuSm_2Ge_2O_8$. Используя данные по температурной зависимости теплоемкости CuO [30] и $Sm_2Ge_2O_7$ [23], мы рассчитали $C_p = f(T)$ для $CuSm_2Ge_2O_8$ (рис. 2, кривая *2*). Полученные значения близки к экспериментальным, за исключением области экстремума, обусловленного фазовым превращением. Последнее можно было ожидать априори, так как на кривых $C_p = f(T)$ для CuO и $Sm_2Ge_2O_7$ экстремумы отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезировано сложное оксидное соединение $CuSm_2Ge_2O_8$ и определена его кристаллическая

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические свойства $CuSm_2Ge_2O_8$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H°(T) - H°(350$ K), кДж/моль	$S°(T) - S°(350)$, Дж/(моль K)	$-\Delta G/T$*, Дж/(моль K)
350	291.9	–	–	–
400	300.0	14.82	39.55	2.50
450	306.8	30.00	75.32	8.65
500	312.1	45.48	107.9	16.94
550	316.6	61.20	137.9	26.63
600	320.6	77.14	165.6	37.03
650	324.2	93.26	191.4	47.92
700	327.5	109.6	215.6	59.03
750	330.7	126.0	238.3	70.30
800	333.6	142.6	259.7	81.45
850	336.5	159.4	280.0	92.47
900	339.2	176.3	299.3	103.1
950	341.9	193.3	317.8	114.3
1000	344.5	210.5	335.4	123.9

*$\Delta G/T = [H°(T) - H°(350\text{ K})]/T - [S°(T) - S°(350)]$.

Таблица 5. Сопоставление полученных данных по теплоемкости $CuSm_2Ge_2O_8$ при 298 K (уравнение (2)) с рассчитанными значениями (Дж/(моль K))

Ур. (2)	$НК_1$	Δ, %	$НК_2$	Δ, %	ИМК	Δ, %	ГВ	Δ, %	Кел	Δ, %
279.5	262.0	–6.2	264.0	–5.5	273.4	–2.2	265.9	–4.9	262.5	–6.1

структура. Исследовано влияние температуры в интервале 350–1000 K на молярную теплоемкость германата меди-самария. На температурной зависимости молярной теплоемкости $C_p = f(T)$ установлено наличие экстремума с максимумом при T_{max} = 498.5 K, связанного с фазовым переходом. По экспериментальным данным рассчитаны основные термодинамические функции (зависимости энтропии, приращения энтальпии и энергии Гиббса от температуры) германата меди-самария.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020-0013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lambert U., Eysel W.* // Powder Diff. 1986. V. 1. № 2. P. 45.
2. *Lambert U., Eysel W.* // Powder Diff. 1986. V. 1. № 3. P. 256.
3. *Baran E.J., Cascales C.* // J. Raman Spectrosc. 1999. V. 30. P. 77.
4. *Campa J.A., Gutiérez-Puebla E., Monge M.A. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 120. P. 254.
5. *Cho H., Kratochvilova M., Sim H. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 144404-1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.144404
6. *Cho H., Kratochvilova M., Lee N. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 224427-1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224427
7. *Becker U.W., Felsche J.* // J. Less-Common. Metals. 1987. V. 128. P. 269.
8. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 581. [*Denisova L.T., Kargin Yu.F., Irtyugo L.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 631.] https://doi.org/10.1134/S0036023620050071
9. *Bruker AXS* TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
10. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476. [*Denisova L.T., Irtyugo L.A., Belousova N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 3. P. 598.] https://doi.org/10.1134/S003602441903004X https://doi.org/10.1134/S004445371903004X
11. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71. [*Denisova L.T., Irtyugo L.A., Beletskii V.V. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93.] https://doi.org/10.1134/S0020168517010046 https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043
12. *Lubu A.* // J. Thermal. Analysis. 1970. V. 2. P. 445.
13. *Hallstedt B., Risold D., Gauckler L.J.* // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 5. P. 483.
14. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1554.
15. *Kosenko A.V., Emel'chenko G.A.* // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 12. https://doi.org/10.1007/s11669-001-0050-x
16. *Buch A.A., Shkuratov V.Ya., Kuz'menko A.B. et al.* // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 2. P. 335. https://doi.org/10.1134/1.1466514
17. *Hallstedt B., Gauckler L.J.* // Calphad: Comput. Phase Diagram. Thermochem. 2003. V. 27. P. 177. https://doi.org/10.1016/S0364-5916(03)00050-6
18. *Schramm L., Behr G., Löser W. et al.* // J. Phase Equilib. Diff. 2005. V. 26. № 6. P. 605. https://doi.org/10.1007/s11669-005-0005-8
19. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243. https://doi.org/10.1021/ja01347a029
20. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2010. 287 с.
21. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6
22. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D. et al.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002
23. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 193. [*Denisova L.T., Irtyugo L.A., Beletskii V.V. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. P. 167.]

https://doi.org/10.1134/S0020168518020048
https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100

24. *Кумок В.Н.* Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. 108 с.
25. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343. https://doi.org/10.1021/ie9501485
26. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
27. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 2018 с.
28. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1987. 230 с.
29. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* // Ceramics – Silikáty. 2002. V. 46. № 1. P. 29.
30. *Leitner J., Sedmidubský D., Doušova B. et al.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 348. P. 49. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00352-X

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1706–1712

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.635:538.935:539.216:621.793.18

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Y_3Fe_5O_{12}$ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$

© 2021 г.
А. И. Стогний[a], А. И. Серокурова[a], М. Н. Смирнова[b], Н. Н. Новицкий[a], С. А. Шарко[a], В. А. Кецко[b, *]

[a] *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь*

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

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

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.
После доработки 28.06.2021 г.
Принята к публикации 29.06.2021 г.

Методом ионно-лучевого распыления-осаждения смесью ионов аргона и кислорода получены пленки железоиттриевого граната ($Y_3Fe_5O_{12}$, YIG) толщиной ~2 мкм с буферным наноразмерным слоем TiO_2 на сегнетоэлектрических керамических подложках $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$. Кристаллизацию полученных гетероструктур проводили на воздухе при температуре 820°C в течение 5 мин. На основании данных рентгенофазового анализа и характеристического рентгеновского излучения установлено, что пленка $Y_3Fe_5O_{12}$ в составе гетероструктур является однофазной, а ее элементный состав соответствует заданному. В ходе магнитных измерений показано, что насыщение намагниченности слоя YIG на подложках сегнетоэлектриков достигается в поле 0.2 Тл, а ее величина составляет 0.70–0.85 от значения намагниченности насыщения монокристаллического объемного $Y_3Fe_5O_{12}$.

Ключевые слова: пленки $Y_3Fe_5O_{12}$, сегнетоэлектрические подложки $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$, синтез, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21120199

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие средств связи, телекоммуникаций, навигации и радиолокации в последние годы предъявляет новые повышенные требования к характеристикам приборов обработки СВЧ-сигнала (резонаторам, фильтрам, фазовращателям, линиям задержки и др.). Основные тенденции в развитии связаны с увеличением добротности устройств, снижением потерь и собственных шумов, возможностью электронной перестройки по частоте, фазе и времени задержки [1–4].

Широкое использование ферромагнитных структур для электронных устройств обусловлено особенностями волновых процессов в намагниченных монокристаллических пленках ферритов. К преимуществам таких волн относятся низкие потери на распространение, разнообразие дисперсионных характеристик, а также низкие фазовая и групповая скорости, позволяющие реализовывать большое разнообразие миниатюрных СВЧ-устройств. Однако электронное управление существующими устройствами осуществляется за счет изменения напряженности магнитного поля. Данный способ перестройки связан с необходимостью изменения тока в катушках электромагнита, следовательно, основными недостатками устройств являются потребляемая мощность и габариты. Другим возможным способом электронного управления сегнетоэлектрическими материалами и устройствами на их основе [5–7] является перестройка за счет изменения электрического поля.

Наиболее актуальным направлением разработок в этой области электроники является создание материалов нового типа, построенных на базе гетероструктур ферритов-сегнетоэлектриков, обладающих мультиферроидными свойствами, в связи с перспективой получения на их основе устройств стрейнтроники [8–11]. Сочетание в одной и той же слоистой структуре феррита и сегнетоэлектрика позволяет управлять рабочими характеристиками СВЧ-устройств с помощью как магнитного, так и электрического поля.

Особый интерес при создании композитных мультиферроидных структур для устройств стрейнтроники СВЧ-диапазона представляют структуры на основе тонких пленок железоиттриевого граната ($Y_3Fe_5O_{12}$, **YIG**) [1, 2]. Спиновые волны с различными типами дисперсионных характеристик могут

распространяться в этих структурах из-за низкого коэффициента затухания [2, 12]. Наличие в $Y_3Fe_5O_{12}$ магнитоупругих свойств, с одной стороны, и рекордно низкие скорости релаксации намагниченности – с другой, позволяют в композитных мультиферроидных структурах на основе YIG управлять фазой, временем задержки, полосой фильтрации, а также бистабильностью спиновых волн.

В работе [13] получена двухслойная композитная структура YIG на подложке $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ (**PZT**), описаны ее свойства и перспективы применения. Однако большинство существующих в настоящее время методов формирования таких структур основаны на механическом соединении слоев. Существенным недостатком таких слоистых структур является то, что они не позволяют проводить процессы жидкостного травления, а сами структуры быстро деградируют при термоциклировании. Эти недостатки являются принципиальными и не допускают возможности обработки этих структур методами микроэлектроники. В связи с этим открытым остается вопрос разработки технологии получения таких гетероструктур, в частности, методом ионно-лучевого распыления-осаждения [14, 15]. Ранее в работах [16, 17] была показана возможность получения слоев YIG на полупроводниковых подложках GaAs, Si, GaN с помощью ионно-лучевого распыления-осаждения. Было показано, что слои железоиттриевого граната на кремниевых и кварцевых подложках имеют сравнительно низкое структурное совершенство из-за значительного рассогласования параметров решетки и разных коэффициентов термического расширения $Y_3Fe_5O_{12}$ и Si.

Эти факты исключают эпитаксиальный рост слоев YIG непосредственно на PZT. Однако если удастся разделить процессы осаждения и кристаллизации и создать антидиффузионный слой на поверхности PZT, предотвращая побочные реакции во время отжига с высокой адгезией к поверхности подложки, получение высококачественных поликристаллических слоев $Y_3Fe_5O_{12}$ будет вполне возможным. В работе [18] были получены структуры Co/TiO_2 на подложках GaAs и Si. При этом было показано, что применение антидиффузионного слоя TiO_2 предотвращает протекание нежелательных химических реакций и в то же время сохраняет химическую индифферентность подложки по отношению к осаждаемому слою в процессе кристаллизации.

Цель настоящей работы – синтез и сопоставительный анализ свойств пленок $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных методом ионно-лучевого распыления-осаждения на сегнетоэлектрических керамических подложках $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мишени для синтеза пленок YIG были получены из порошкообразного материала $Y_3Fe_5O_{12}$, который, в свою очередь, был синтезирован методом сжигания геля [19, 20].

Керамические подложки $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ (**BST**) толщиной 400 мкм были синтезированы методом твердофазного синтеза [21]. После синтеза подложки полировали до субмикронной шероховатости поверхности и обрабатывали в кислородной плазме СВЧ-разряда.

Затем с целью доведения среднеквадратичной шероховатости до наноразмерного уровня поверхность подложек была подвергнута ионно-лучевой планаризации [22]. Планаризацию проводили в два этапа. На первом этапе барьерный слой TiO_2 толщиной ~0.2 мкм осаждали на керамическую подложку путем распыления мишени Ti ионами O^+ с энергией 1.6 кэВ. Затем поверхность с барьерным слоем распыляли в более мягком режиме теми же ионами с энергией 0.4 кэВ в течение времени, немного превышающего время осаждения слоя TiO_2. Цикл планаризации повторяли 2 раза.

Слои YIG получали на установке двойного ионно-лучевого напыления. Установка была собрана на базе вакуумного поста установки CVC и включала вакуумную камеру объемом 0.7 м^3, которую откачивали диффузионным насосом до давления не выше 10^{-3} Па. Источники ионов кислорода и аргона имеют однотипную конструкцию, базирующуюся на использовании двухкаскадного самостоятельного разряда низкого давления с холодным полым катодом в качестве эмиттера ионов. После планаризации наносили слой YIG путем распыления поликристаллической мишени $Y_3Fe_5O_{12}$ смесью ионов аргона и кислорода с энергией 1.5 кэВ при плотности тока 0.2 мА/см^2. Распыляемый материал мишени наносили на поверхность подложек при давлении 2.5×10^{-2} Па и комнатной температуре. Толщина аморфного слоя YIG составляла ~2 мкм. Его кристаллизовали отжигом на воздухе при температуре 820°C в течение 5 мин [15].

Слои были однородными по толщине с точностью до 10% на площади до 10 см^2, а их катионный состав совпадал со стехиометрическим составом мишени с точностью до 5%.

Полученные таким образом гетероструктуры были охарактеризованы с помощью растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на приборе FEI HeliosNanoLab 600. Поперечное сечение образцов исследовали с помощью сфокусированных пучков ионов галлия с энергией 30 кэВ. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием CuK_α-излучения с длиной волны 1.5405 Å. Рентгенограммы были полу-

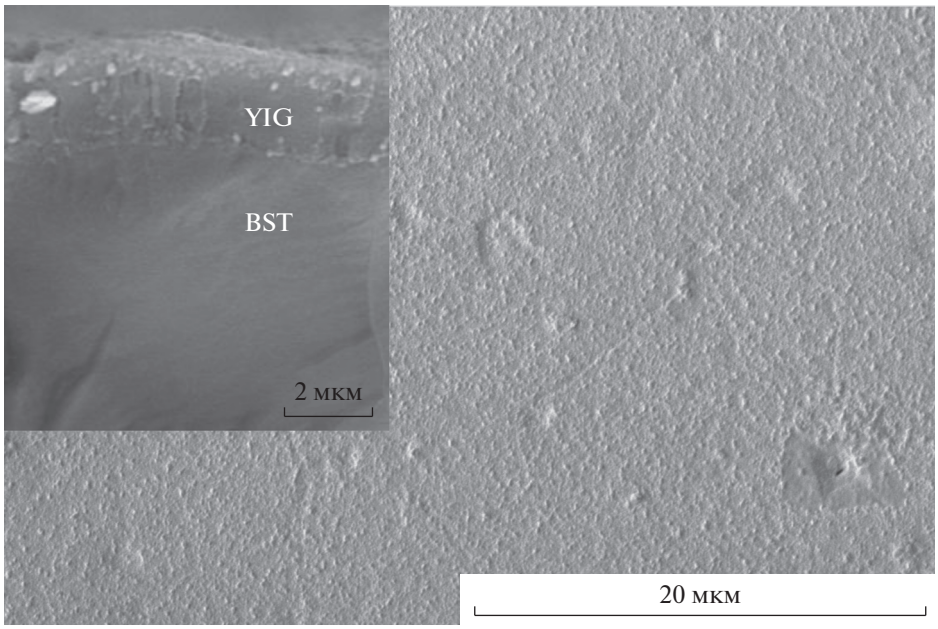


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности пленочной гетероструктуры YIG/ TiO_2/BST; на вставке естественный скол гетероструктуры.

чены в диапазоне углов 2θ 15°–80°. Каждое измерение проводили с шагом 0.0133° в течение 3 с. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных Неорганических кристаллических структур (ICSD). Элементный анализ полученных структур проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon (источник Am-241). Вибрационный магнитометр Liquid Helium Free High Field Measurement System использовали для магнитных исследований гетероструктур при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено РЭМ-изображение поверхности и естественный скол поликристаллического слоя YIG толщиной до 2 мкм гетероструктуры YIG/TiO_2/BST. Видно, что слой YIG является сплошным и покрывает плавные впадины и выступы поверхности керамики BST с TiO_2. При этом сам слой YIG состоит из плотноупакованных зерен-кристаллитов размерами ~200 нм с выраженной кристаллической огранкой, которые частично срослись между собой в монолитные образования.

На рис. 2 показана поверхность слоя YIG гетероструктуры YIG/TiO_2/PZT и ее поперечное сечение (вставка). Слой YIG характеризуется наличием сети трещин, является поликристаллическим и состоит из монокристаллических блоков с характерными размерами до 2 мкм. Зерновые соединения насыщены дефектами, что отражается на контрасте поверхностных изображений. Сеть трещин не распространяется по всей толщине слоя YIG. В этом контексте следует отметить, что образование сетей трещин было также описано для тонких слоев феррита-граната, выращенных магнетронным распылением на Si и кварцевых подложках [24]. Видно, что гетероструктуры YIG/TiO_2/BST и YIG/TiO_2/PZT (вставки на рис. 1 и 2) имеют непрерывный плоскопараллельный интерфейс без каких-либо дефектов, связанных с взаимодействием между буферным слоем и подложкой. Между слоем YIG и подложкой PZT хорошо заметна непрерывная темная полоса диоксида титана TiO_2 толщиной 0.1 мкм, который находится в аморфном состоянии, о чем свидетельствует отсутствие его рефлексов на рентгенограмме структуры YIG/TiO_2/PZT (рис. 3). К сожалению, на изображении поперечного сечения естественного скола невозможно четко разграничить слои и указать слой TiO_2 сфокусированным пучком ионов галлия (как это позволяет сделать ФИП).

Анализируя данные РФА для структур YIG/TiO_2/PZT и YIG/TiO_2/BST (рис. 3 и 4), можно отметить, что рентгенограммы слоя YIG для обеих структур содержат узкие интенсивные отражения, которые можно индексировать по кубической симметрии (пр. гр. 230) [25]. В этом случае параметр решетки для слоя субмикронной толщины составляет 1.2378 нм, что немного превышает параметр объемных монокристаллов YIG (1.2376 нм [17]). Несколько смещенные от первоначального положения пики от подложек свидетельствуют о том, что в данном случае

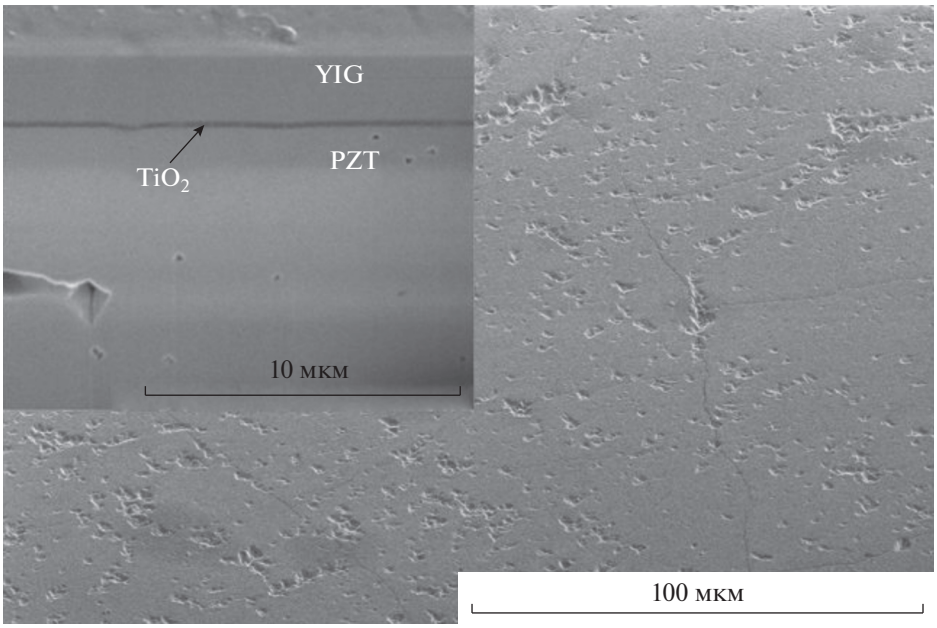


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности YIG/TiO_2/PZT; на вставке поперечное сечение гетероструктуры.

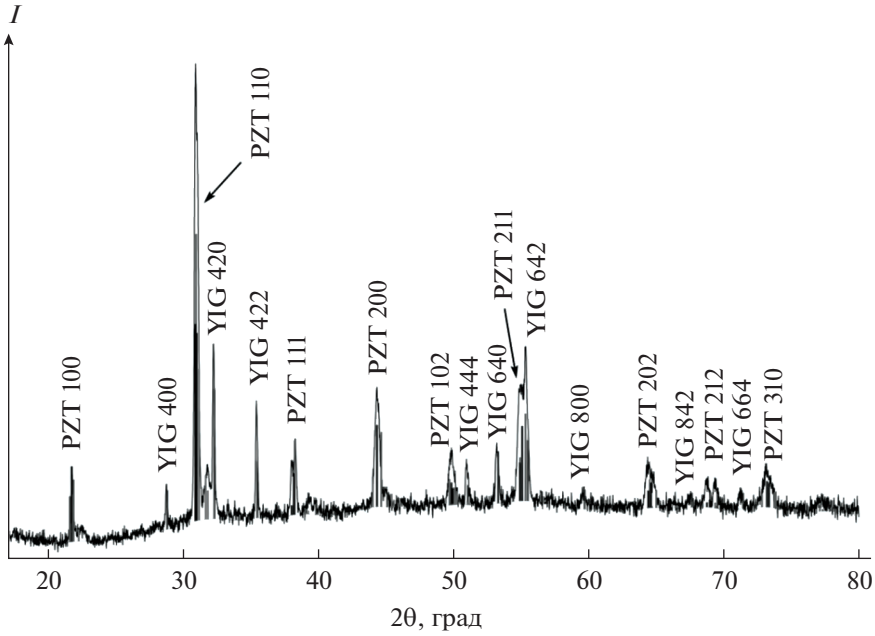


Рис. 3. Дифрактограммы образцов YIG/ TiO_2/BST.

$PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ под слоем YIG находятся в напряженном состоянии. Следует также обратить внимание на тот факт, что параметр решетки слоев феррита-граната, полученных ионно-лучевым напылением, всегда превышает параметр, характерный для объемных монокристаллов. Это можно объяснить как собственной структурой дефектов, образующихся при кристаллизации YIG, так и тем фактом, что связь слой–подложка в гетероструктурах обусловлена не эпитаксией, а адгезией.

Данные рентгеноструктурного анализа коррелируют с результатами элементного анализа полученных структур методом характеристического рентгеновского излучения. С учетом анализа спектров наложения отдельных элементов состав монолитных гетероструктур соответствует

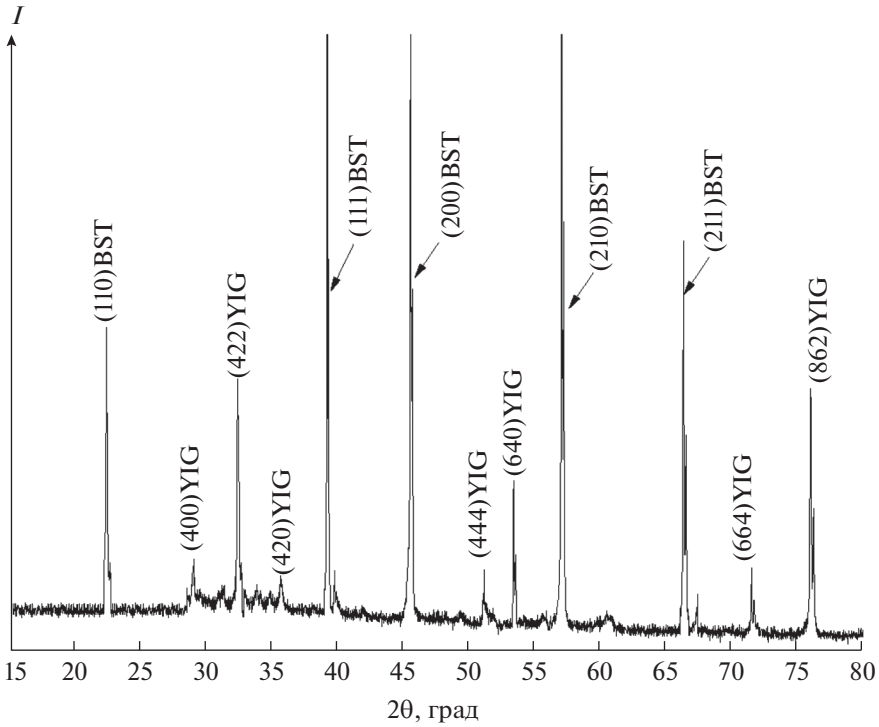


Рис. 4. Дифрактограммы образцов YIG/TiO_2/PZT.

YIG/TiO_2/PZT и YIG/TiO_2/BST. Суммарный спектр состава структур приведен в табл. 1.

Это свидетельствует об отсутствии посторонних химических соединений, наличие которых может привести к существенному ухудшению магнитных свойств.

И действительно, данные магнитных измерений и внешний вид петель намагничивания слоя YIG для гетероструктур YIG/TiO_2/PZT и YIG/TiO_2/BST (рис. 5) свидетельствуют о том, что пленки $Y_3Fe_5O_{12}$ являются сплошными и характеризуется намагниченностью насыщения 100 Гс для YIG/TiO_2/PZT и 120 Гс для YIG/ TiO_2/BST. На основании данных РЭМ с учетом вычитания площади неровностей рельефа поверхности была пересчитана эффективная намагниченность насыщения слоя YIG, которая составила >0.7 M_{SAT} (M_{SAT} = 139 Гс – намагниченность насыщения монокристаллов YIG [26]) для YIG/TiO_2/PZT и >0.85 M_{SAT} для YIG/TiO_2/BST.

Пленки YIG характеризуются узкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой Hc = 30–40 Э (рис. 5, вставка). Полученные в настоящей работе значения коэрцитивной силы свидетельствуют о высокой степени магнитной однородности слоев YIG в исследуемых нами структурах.

При этом слои YIG на подложках BST обладают большей магнитной однородностью по сравнению с аналогичными слоями на PZT (рис. 5). По-видимому, это можно объяснить тем обстоятельством, что при наличии барьерного слоя кристаллизация слоя YIG на подложке PZT при отжиге идет одновременно как от поверхности, так и от подложки. Поскольку внутренняя энергия слой/поверхность меньше, чем подложка/слой, у поверхности образуются большие кристаллиты, а у подложки – структурно менее совершенный слой. В результате этого кристаллиты прорастают в буферный слой, что приводит к увеличению дефектности и, следовательно, к магнитной неоднородности. Улучшение магнитных свойств на подложках BST можно объяснить двухстадийным формированием слоя YIG. После первой стадии

Таблица 1. Суммарный спектр состава структур YIG/TiO_2/PZT и YIG/TiO_2/BST

Элемент состава	YIG/TiO_2/PZT, ат. %	YIG/ TiO_2/BST, ат. %
O	60.5	61.8
Ti	18.1	17.2
Ba	–	9.9
Pb	10.2	–
Sr	–	5.8
Zr	4.6	–
Fe	3.6	3.8
Y	1.7	1.5

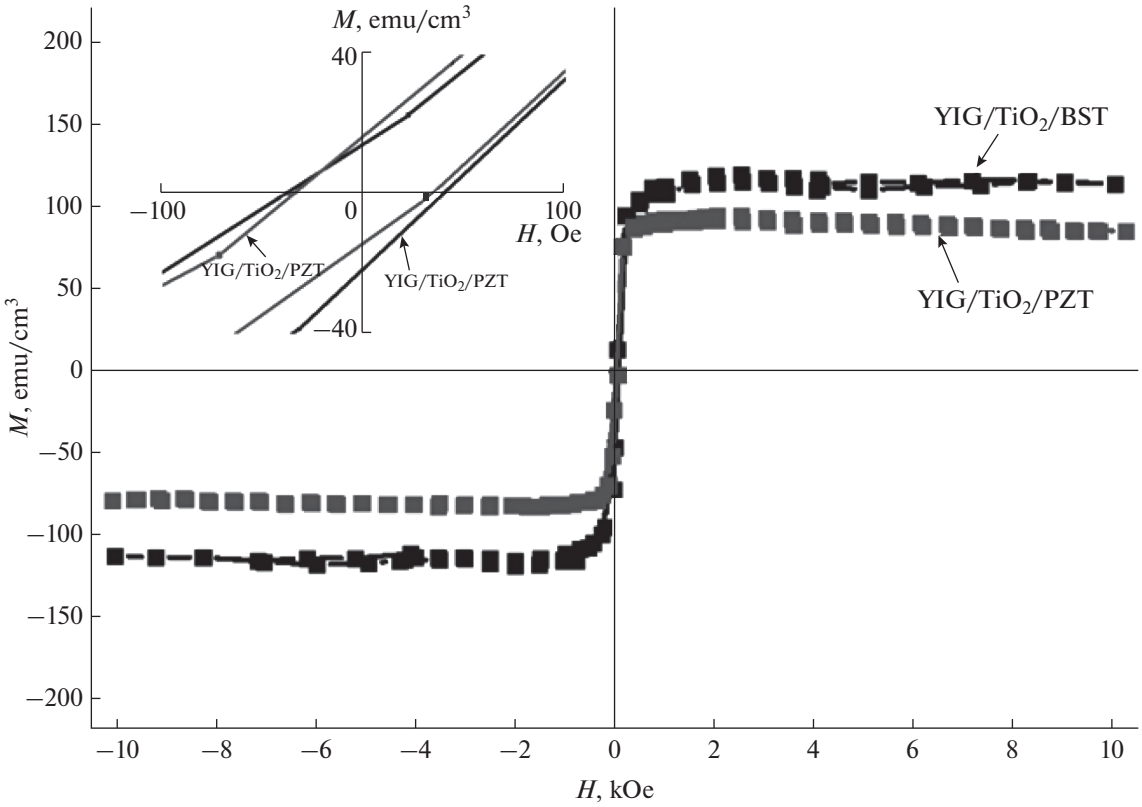


Рис. 5. Петли намагничивания слоя YIG для структур YIG/ TiO_2/BST и YIG/TiO_2/PZT при комнатной температуре. Поле направлено параллельно плоскости образца.

осаждения-распыления YIG в качестве подложки выступает уже не чистый BST, а BST с переходным слоем кристаллизованного слоя YIG, который в данном случае выступает как подложка для вновь напыляемого слоя и является для него близким по структурным и физическим свойствам. Таким образом происходит понижение свободной энергии на границе подложка/слой, в результате чего фронт кристаллизации идет не от поверхности, а от интерфейсной области, что приводит к уменьшению дефектности, которую привносит подложка в осаждаемый на нее материал. Это приводит к большей магнитной однородности YIG/BST по сравнению с аналогичными слоями на PZT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований получены пленочные структуры $Y_3Fe_5O_{12}$ толщиной ~2 мкм с буферным наноразмерным слоем TiO_2 на сегнетоэлектрических керамических подложках $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ и $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$. Полученные структуры имеют стабильный химический состав и обладают высокими значениями магнитных характеристик, устойчивы к условиям постростовой обработки методами микроэлектроники, что делает их привлекательными для использования в устройствах стрейнтроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке проекта БРФФИ Ф20Р-115 и грантов РФФИ № 19-08-00643 и 18-29-11026 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгенофазовый анализ материалов выполнен при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishak W.S.* // Proceedings of the IEEE. 1988. V. 76. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1109/5.4393
2. *Lutsev L.V., Dubovoy V.A., Stognij A.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 183903. https://doi.org/10.1063/5.0007338

3. *Mruczkiewicz M., Pavlov E.S., Vysotsky S.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 174416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.174416
4. *Balinskiy M., Ojha Sh., Chiang H. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 123904. https://doi.org/10.1063/1.4990565
5. *Jermain C.L., Aradhya S.V., Reynolds N.D. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 174411. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174411
6. *Kruglyak V.V., Demokritov S.O., Grundler D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 264001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/26/264001
7. *Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. et al.* // Phys. Usp. 2018. V. 61. № 12. P. 1175. https://doi.org/10.3367/ufnr.2018.01.038279
8. *D'Souza N., Salehi Fashami M., Bandyopadhyay S. et al.* // Nano Lett. 2016. V. 16. № 2. P. 1069. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04205
9. *Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 8. P. 847. [*Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 893.] https://doi.org/10.1134/s0020168520080154
10. *Roy K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 6. P. 063108. https://doi.org/10.1063/1.3624900
11. *Ahmad H., Atulasimha J., Bandyopadhyay S.* // Nanotechnology. 2015. V. 26. № 40. P. 401001. https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/40/401001
12. *Bessonov V.D., Mruczkiewicz M., Gieniusz R. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 104421. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.104421
13. *Sadovnikov A.V., Grachev A.A., Sheshukova S.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. № 25. P. 257203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.257203
14. *Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 514. P. 167099. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167099
15. *Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22056. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.210
16. *Stognij A.I., Novitskii N.N., Golikova O.L. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 10. P. 1069. [*Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Голикова О.Л. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1093.] https://doi.org/10.1134/s0020168517100156
17. *Lutsev L.V., Stognij A.I., Novitskii N.N. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 51. № 35. P. 355002. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad41b
18. *Стогний А.И., Пашкевич М.В., Беспалов А.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т 36. Вып. 9. С. 73.
19. *Smirnova M.N., Goeva L.V., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1301. [*Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1354.] https://doi.org/10.1134/S0036023616100193
20. *Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Beresnev E.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 439. [Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 411]. https://doi.org/10.1134/s0036023618040198
21. *Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1287. [*Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1155.] https://doi.org/10.1134/S0036023620090065
22. *Petrov V.M., Srinivasan G., Laletsin U. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 174422. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174422
23. *Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 10. P. 1070. [*Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А. и др.* // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 10. С. 1141.] https://doi.org/10.1134/S0020168516100162
24. *Stognij A.I., Lutsev L.V., Novitskii N.N. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 485002. https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/48/485002
25. International Centre for Diffraction Data. 1998. JCPDS. Card № 43-0507.
26. *Von Aulock W.H., Arnold S., Boxer*, Handbook of Microwave Ferrite Materials. N.Y.: Academic Press, 1965. P. 78.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1713–1722

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.7

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЦИНКА, КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) С 4,4'-ДИПИРИДИЛОМ

© 2021 г. М. А. Уварова[a], С. Е. Нефедов[a, *]

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

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

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.
После доработки 16.07.2021 г.
Принята к публикации 30.07.2021 г.

Установлено, что термическое нагревание в вакууме (180°C) кристаллов $[Zn_3(\mu\text{-}OH_2)_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)_2O)]$, $Co_3(\mu\text{-}OOCF_3)_4(\mu\text{-}OH_2)_2(OOCF_3)_2[O(CH_2CH_2)_2O]_2(OH_2)_2$ и $[Mn_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_3(OOCCF_3)(OH_2)][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)O]_2$ приводит к образованию порошков, растворение которых в ТГФ с последующей медленной диффузией раствора 4,4'-дипиридила (dipy) в ТГФ приводит к образованию координационных полимеров 1D $[Zn(OOCCF_3)_2(dipy) \cdot 0.5THF]_n$ с геометрией “зигзаг” и 3D $\{Co[(OOCCF_3)(dipy)]_2\}_n$ и $\{Mn[(OOCCF_3)(dipy)]_2 \cdot 3THF\}_n$, причем последний содержит в порах сольватные молекулы ТГФ. Полученные соединения исследованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: трифторметилацетаты цинка, кобальта, марганца, координационные полимеры, 1D-, 3D-полимеры, геометрия “зигзаг”, четырехъядерная металлобабочка, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21120205

ВВЕДЕНИЕ

Размерность и геометрия простейших координационных полимеров (**КП**) с 4,4'-дипиридилом (dipy), который является сильным основанием Льюиса, формирующихся за счет донорно-акцепторных взаимодействий, во многом определяется природой металла, аниона, донорного сшивающего реагента, а также условиями синтеза [1–5].

Так, установлено, что в случае 3*d*-металлов из водных ацетатов в основном образуются димеры $[(\eta^2\text{-}OOCMe)M(\mu\text{-}OOCMe)]_2$, в которых каждый атом металла связан с двумя молекулами dipy с формированием 1D-линейного КП с геометрией “обычная лестница” (M = Zn [6, 7], Ni [8], Co [9], Mn [10, 11]).

Подобные полимеры, охарактеризованные данными РСА, получены для бензоатов 3*d*-металов (M = Co, Mn), они отличаются количеством сольватов и температурой съемки [12–15]. В то же время для бензоатов обнаружен другой тип КП, когда атомы металлов располагаются в 1D-линию за счет мостиковых карбоксилат-анионов и каждый из них связан с двумя дипиридилами, что приводит к формированию 2D-полимера $[M_2(\mu\text{-}OOCPh)_2dipy_2]_n$ (M = Co, Mn) [16, 17].

В 1D-КП $\{[Zn_2(\mu\text{-}OOCMe)_3(\mu,\eta^2\text{-}OOCMe)]dipy\}_n$, полученном испарением в течение 5 сут совместного раствора в метаноле дипиридила и ацетата цинка, димеры связаны dipy, а сам полимер загзагообразный [18].

Единственный известный ацетат, формирующийся за счет моноядерного металлофрагмента, – комплекс $[Co(OH_2)_2(OOCMe)_2dipy]$ [12] – представляет собой 1D-КП с геометрией “прямая линия”.

Для менее электронодонорных и более стерически нагруженных бензоат-анионов по сравнению с ацетат-анионами геометрия соединений значительно разнообразнее. Так, были получены полимеры dipy с центральными фрагментами ZnPhOH (зигзаг) [14], $Zn(\eta^2\text{-}OOCPh)(OOCPh)$ (ступенчатый) [17], $M(OOCPh)_2L_2$, где M = Ni, Co; L = H_2O, MeOH: зигзаг и спираль соответственно [17, 18].

Необычный биядерный комплекс $dipy(H_2O)_2Ni(\mu\text{-}dipy)Ni(OH_2)_2dipy$ образуется при выдерживании в автоклаве в течение 3 сут при 180°C смеси dipy, нитрата никеля и бензойной кислоты в присутствии NH_4OH [19].

Необходимо отметить, что специальные реакции пивалатов с dipy не проводили, однако были

получены 2D-КП на основе трехъядерных кластеров $[M^{II}(\mu_3\text{-}O)Fe^{III}(OOCBu^t)_6(dipy)]_n$ (M = Co, Ni) и изучены их сорбционные свойства [20, 21].

Таким образом, для анионов относительно слабых кислот, несмотря на присутствие сильнодонорного дипиридила, атомы кислорода в ходе реакций стремятся собрать катионы металлов в полиядерные комплексы или димеры.

Цель настоящей работы – синтез и изучение строения координационных полимеров на основе анионов сильной трифторуксусной кислоты с катионами цинка, кобальта(II), марганца(II) и dipy.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексы $[Zn_3(\mu\text{-}OH_2)_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)_2O)]$, $Co_3(\mu\text{-}OOCCF_3)_4(\mu\text{-}OH_2)_2(OOCCF_3)_2[O(CH_2CH_2)_2O]_2(OH_2)_2$ и $[Mn_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_3(OOCCF_3)(OH_2)][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)O]_2$ получали согласно [22, 23].

Синтез комплексов

Синтез $[Zn(OOCCF_3)_2(dipy) \cdot 0.5THF]_n$ (1). Навеску 0.4 г (0.3 ммоль) монокристаллов $[Zn_3(\mu\text{-}OH_2)_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)_2O)]$ выдерживали в течение 2 ч в вакууме водоструйного насоса при нагревании до 180°C до получения порошка, который растворяли в 10 мл ТГФ и переносили в пробирку (1 × 15 см) со шлифом. К полученному раствору аккуратно приливали раствор 0.3 г (2 ммоль) 4,4'-дипиридила в 10 мл ТГФ, плотно закрывали пробкой и оставляли под тягой на 2 нед. Образовавшиеся при этом крупные бесцветные кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали бензолом, гексаном. Выход составил 21% (0.09 г).

	C	H	N
Найдено (порошок), %:	38.10;	2.18;	6.02.
Для $C_{14}H_8F_6N_2O_4Zn$			
вычислено, %:	37.57;	1.80;	6.26.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3029 сл., 2877 сл., 1684 с., 1614 с., 1589 сл., 1539 ср., 1499 сл., 1422 с. 1389 сл., 1336 сл., 1176 с., 1129 с., 1075 ср., 1050 ср., 1016 ср., 909 сл., 846 ср., 817 с., 792 с., 726 с., 648 ср., 606 сл., 574 сл., 518 сл., 476 сл.

Синтез $\{Co[(OOCCF_3)(dipy)]_2\}_n$ (2). Навеску 0.4 г (0.36 ммоль) монокристаллов комплекса $Co_3(\mu\text{-}OOCCF_3)_4(\mu\text{-}OH_2)_2(OOCCF_3)_2[O(CH_2CH_2)_2O]_2(OH_2)_2$ выдерживали в вакууме водоструйного насоса при нагревании до 180°C в течение 2 ч до получения порошка, который растворяли в 10 мл ТГФ и переносили в пробирку (1 × 15 см) со шлифом. К полученному раствору аккуратно приливали раствор 0.3 г (2 ммоль) 4,4'-дипиридила в 10 мл ТГФ, плотно закрывали пробкой и оставляли под тягой на 2 нед. Образовавшиеся при этом крупные синие кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали бензолом, гексаном. Выход 17% (0.1 г).

	C	H	N
Найдено (порошок), %:	48.54;	2.14;	8.94.
Для $C_{24}H_{16}CoF_6N_4O_4$			
вычислено, %:	48.26;	2.70;	9.38.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3079 сл., 2979 сл., 2875 сл., 1770 сл., 1683 с., 1607 с., 1536 ср., 1492 сл., 1417 с., 1389 сл., 1320 сл., 1196 с., 1177 с., 1123 с., 1065 с., 1009 ср., 991 сл., 909 сл., 830 ср., 816 с., 791 ср., 733 сл., 716 с., 631 с., 601 сл., 576 ср., 515 ср., 478 сл.

Синтез $\{Mn[(OOCCF_3)(dipy)]_2 \cdot 3THF\}_n$ (3). Навеску 0.4 г (0.5 ммоль) монокристаллов $[Mn_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_3(OOCCF_3)(OH_2)][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)O]_2$ выдерживали в вакууме водоструйного насоса при нагревании до 180°C в течение 2 ч до получения порошка. Полученный порошок растворяли в 10 мл ТГФ и переносили в пробирку (1 × 15 см) со шлифом. К раствору аккуратно приливали раствор 0.3 г (2 ммоль) 4,4'-дипиридила в 10 мл ТГФ, плотно закрывали пробкой и оставляли под тягой на 2 нед. Образовавшиеся при этом крайне неустойчивые крупные бледно-розовые кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно бензолом и гексаном.

Выход 24% (0.19 г).

	C	H	N
Найдено (порошок), %:	49.15;	3.11;	9.12.
Для $C_{24}H_{16}F_6MnN_4O_4$			
вычислено, %:	48.58;	2.72;	9.44.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2979 сл., 2855 сл., 1681 с., 1606 с., 1536 ср., 1492 сл., 1492 сл., 1421 с., 1389 сл., 1323 сл., 1198 с., 1178 с., 1123 с., 1066 с., 1046 ср., 1007 ср., 909 сл., 860 сл., 831 ср., 817 с., 793 ср., 735 сл., 717 с., 628 с., 600 сл., 574 ср., 514 ср., 486 сл.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum 65 с Фурье-преобразованием методом нарушенного полного внутреннего отражения в интервале частот 400–4000 см$^{-1}$.

Рентгеноструктурный анализ полимеров **1–3** выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λMo, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Уточнение структур проведено с использованием комплекса

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов **1**–**3**

Параметр	**1**	**2**	**3**
CCDC	2072350	2072351	2072352
Брутто-формула	$C_{16}H_{12}F_6N_2O_{4.5}Zn$	$C_{24}H_{16}CoF_6N_4O_4$	$C_{36}H_{40}F_6MnN_4O_7$
М. м.	483.64	597.34	809.66
Цвет	Бесцветный	Синий	Бледно-розовый
T, K	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пр. гр.	$C2/c$	$I4_1/acd$	$P4_2$
a, Å	16.3515(5)	29.5651(12)	21.2320(7)
b, Å	13.6052(5)	29.5651(12)	21.2320(7)
c, Å	17.6181(5)	17.5881(8)	9.1098(4)
α, град	90	90	90
β, град	112.2390(10)	90	90
γ, град	90	90	90
V, Å^3	3627.9(2)	15373.7(14)	4106.7(3)
Z	4	16	4
$d_{расч}$, мг/м^3	1.771	1.032	1.357
μ, мм$^{-1}$	1.443	0.501	0.400
F(000)	1936	4816	1740
Размеры кристалла, мм	0.26 × 0.24 × 0.22	0.24 × 0.22 × 0.20	0.24 × 0.22 × 0.20
θ-область сканирования, град	2.50–30.00	2.69–24.99	2.14–28.00
Интервалы индексов отражений	$-22 \le h \le 22$, $-19 \le k \le 19$, $-20 \le l \le 24$	$-35 \le h \le 35$, $-29 \le k \le 35$, $-20 \le l \le 20$	$-27 \le h \le 27$, $-27 \le k \le 27$, $-11 \le l \le 10$
Число отражений	20702	47149	41194
Число независимых отражений	5094 [R_{int} = 0.0382]	3365 [R_{int} = 0.1339]	6680 [R_{int} = 0.0849]
$GOOF$	1.042	1.373	1.014
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1$ = 0.0410, $wR2$ = 0.0856	$R1$ = 0.1076, $wR2$ = 0.3127	$R1$ = 0.0855, $wR2$ = 0.2098
R (по всем рефлексам)	$R1$ = 0.0577, $wR2$ = 0.0915	$R1$ = 0.1447, $wR2$ = 0.3331	$R1$ = 0.1089, $wR2$ = 0.2248
max/min пики электронной плотности, e Å^{-3}	0.821 и –0.536	1.121 и –0.642	1.294 и –0.897

программ SHELXTL PLUS (PC-версия) [24–27]. Кристаллографические данные и детали уточнения структур **1**–**3** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2–4. В комплексе **1** атомы фтора разупорядочены с кратностью 0.5 и уточнены изотропно.

Структурные данные для комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2072350, 2072351, 2072352 для комплексов **1**, **2**, **3** соответственно) и доступны по ссылке http://www.ccdc.cam.ac.uk/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что растворение порошка, полученного в результате деградации кристаллов комплекса $[Zn_3(\mu\text{-}OH_2)_2(\mu\text{-}OOCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2][\mu\text{-}O(CH_2CH_2)_2O)]$ при 180°C, в ТГФ и медленная

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в комплексе **1**

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Zn(1)–O(1)	1.9614(16)	Zn(1)– O(3)	1.9629(16)
Zn(1)–N(1)	1.9996(18)	Zn(1)–N(2)	2.0352(18)
Zn(1)–O(1)	1.9614(16)	Zn(1)–O(3)	1.9629(16)
Угол	**ω, град**	**Угол**	**ω, град**
O(1)Zn(1)O(3)	112.05(7)	O(1)Zn(1)N(1)	107.05(7)
O(3)Zn(1)N(1)	121.99(7)	O(1)Zn(1)N(2)	98.12(7)
O(3)Zn(1)N(2)	103.75(7)	N(1)Zn(1)N(2)	111.29(7)
O(1)Zn(1)N(1)	107.05(7)	C(6)N(1)Zn(1)	117.94(15)
C(5)N(1)Zn(1)	123.97(15)	C(11)N(2)Zn(1)	123.18(15)
C(7)N(2)Zn(1)	118.24(15)	C(1)O(1)Zn(1)	111.37(14)
C(3)O(3)Zn(1)	108.63(14)	O(1)Zn(1)O(3)	112.05(7)

диффузия 2 молей dipy в ТГФ в течение 2 нед. приводят к образованию монокристаллов 1D-КП $[Zn(OOCCF_3)_2(dipy) \cdot 0.5THF]_n$ (**1**). В полимере, по данным РСА (табл. 1, 2, рис. 1), атом металла имеет искаженное тетраэдрическое окружение двумя атомами кислорода анионов и двумя атомами азота дипиридила (Zn–O 1.9614(16), 1.9629(16) Å; Zn–N 1.9996(18), 2.0352(18) Å). В полученном КП с геометрией "зигзаг" атомы металла располагаются на расстоянии 7.594 Å с углом 62.3°, при этом плоскости координированных молекул dipy находятся под углом 64.2° (рис. 2). В кристаллической ячейке присутствует также сольватная молекула ТГФ.

В монокристаллах полимера **2**, полученного по аналогичной методике, по данным РСА (табл. 1, 3, рис. 3), атом кобальта(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении атомов кислорода двух анионов (Co–O 2.065(4), 2.065(4) Å) и четырех атомов азота четырех координированных молекул dipy (Co–N 2.142(5)–2.152(5) Å), что обеспечивает формирование 3D-КП. Элементарный фрагмент такого полимера – искаженный четырехугольник с геометрией металлобабочки (угол между крыльями 61.5°) и расстояниями металл–металл (или длиною сторон) 11.342 Å (рис. 4, 5).

Аналогичное строение имеет и полимер марганца **3** (табл. 1, 4, рис. 6): искаженное октаэдрическое окружение атома металла (Mn–O 2.146(5), 2.149(5) Å, Mn–N 2.242(6)–2.286(5) Å) и элементарный тетраядерный фрагмент с геометрией металлобабочки и сторонами 11.561 и 11.599 Å и углом между крыльями 58.8°.

Пустоты полимера занимают три сольватные молекулы ТГФ (рис. 7, 8).

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в комплексе **2**

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Co(1)–O(1)	2.065(4)	Co(1) –N(1)	2.142(5)
Co(1)–O(1)#1	2.065(4)	Co(1)–N(1)#1	2.142(5)
Co(1) –N(2)#2	2.152(5)	Co(1)–N(2)#3	2.152(5)
Угол	**ω, град**	**Угол**	**ω, град**
O(1)Co(1)N(1)	87.88(18)	Co(1)#4 N(2)C(1)	120.1(4)
O(1)Co(1)O(1)#1	173.24(19)	O(1)Co(1)N(1)#1	87.41(18)
O(1)Co(1)N(2)#2	91.73(18)	O(1)Co(1)N(2)#3	92.99(18)
O(1)#1 Co(1)N(1)	87.41(18)	N(1)Co(1)N(1)#1	91.63(19)
N(1)Co(1)N(2)#2	88.48(18)	N(1)Co(1)N(2)#3	179.13(19)
O(1)#1Co(1)N(1)#1	87.88(18)	O(1)#1 Co(1)N(2)#2	92.99(18)
O(1)#1Co(1)N(2)#3	91.73(18)	N(1)#1 Co(1)N(2)#2	179.1(2)
N(1)#1Co(1)N(2)#3	88.48(18)	N(2)#2Co(1)N(2)#3	91.44(18)

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 $x, -y, ½ - z$; #2 $¼ + y, ¾ - x, 1/4 - z$; #3 $¼ + y, -3/4 + x, 1/4 + z$; #4 $¾ - y, -1/4 + x, ¼ - z$.

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в комплексе **3**

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Mn(1)–O(1)	2.141(6)	Mn(1)–O(3)	2.150(6)
Mn(1)–N(3)	2.240(7)	Mn(1)–N(2)#1	2.276(6)
Mn(1)–N(1)	2.274(7)	Mn(1)–N(4)#2	2.283(7)
N(4)–Mn(1)#4	2.283(7)		
Угол	**ω, град**	**Угол**	**ω, град**
O(1)Mn(1)O(3)	178.14(19)	O(1)Mn(1)N(3)	91.6(2)
O(3)Mn(1)N(3)	87.4(2)	O(1)Mn(1)N(2)#1	89.4(2)
O(3)Mn(1)N(2)#1	91.7(2)	N(3)Mn(1)N(2)#1	177.6(2)
O(1)Mn(1)N(1)	89.0(2)	O(3)Mn(1)N(1)	89.5(2)
N(3)Mn(1)N(1)	91.7(2)	N(2)#1Mn(1)N(1)	90.5(2)
O(1)Mn(1)N(4)#2	93.67(19)	O(3)Mn(1)N(4)#2	87.88(19)
N(3)Mn(1)N(4)#2	91.3(2)	N(2)#1Mn(1)N(4)#2	86.5(2)
N(1)Mn(1)N(4)#2	175.9(2)	C(1)O(1)Mn(1)	153.8(5)

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 $-y + 1, x + 1, z + ½$; #2 $y, -x + 1, z + ½$; #3 $y - 1, -x + 1, z - ½$; #4 $-y + 1, x, z - 1/2$.

Отметим, что единственный известный КП трифторацетата переходного металла с дипиридилом был получен в реакции дихлорида кобальта с трифторацетатом серебра в метаноле с последующей медленной диффузией эфира (Co–O 2.066–2.071 Å, Co–N 2.166–2.180 Å) [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что для анионов относительно слабых кислот (уксусной и бензойной), когда преимущественно образуются биядерные или полиядерные комплексы и геометрия сформиро-

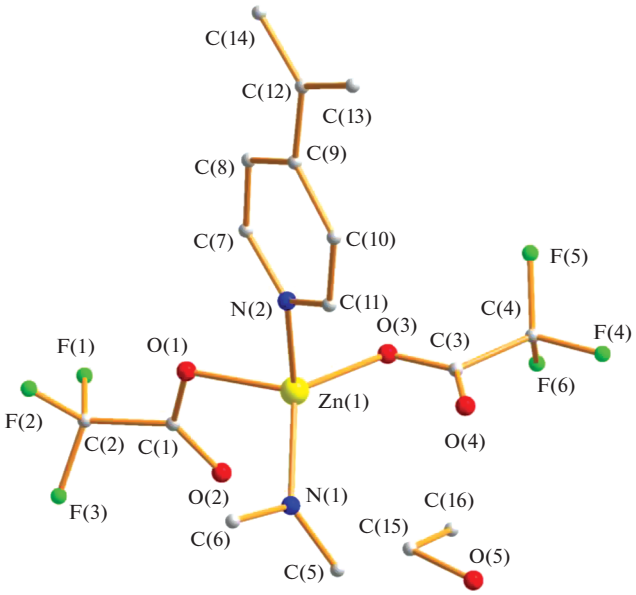


Рис. 1. Независимая часть полимера **1**.

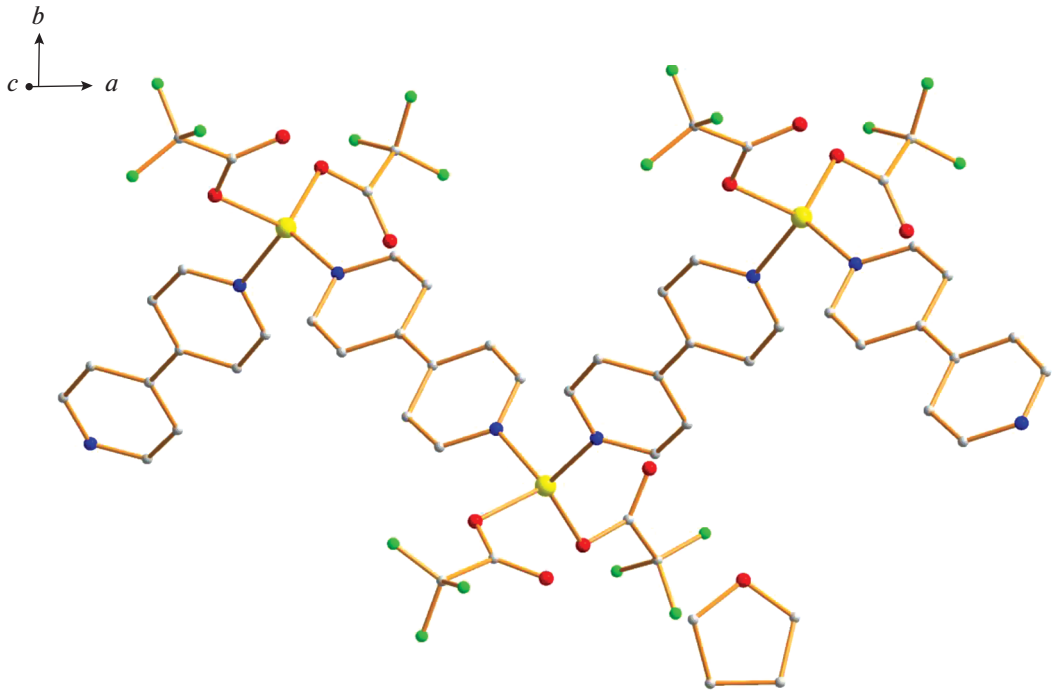


Рис. 2. Строение полимера **1**. Цвета атомов: цинк – желтый, фтор –зеленый, азот – синий, кислород – красный.

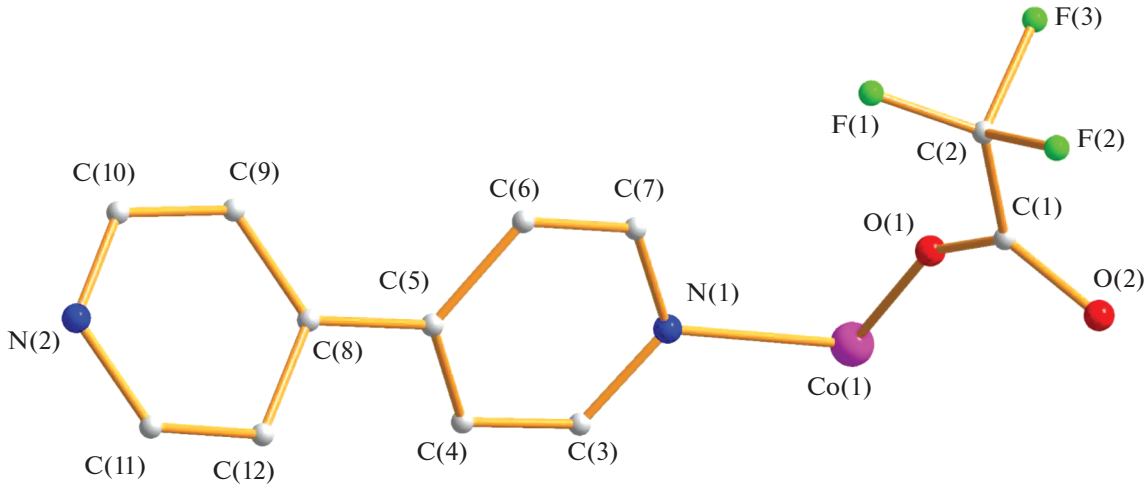


Рис. 3. Независимая часть полимера **2**.

ванных 1D-КП крайне ограничена, для анионов сильных кислот, в частности трифторуксусной, возможно образование координационных полимеров различной размерности (в зависимости от природы металла), в том числе и 3D-КП, содержащих поры, в которые могут входить молекулы растворителя.

БЛАГОДАРНОСТЬ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

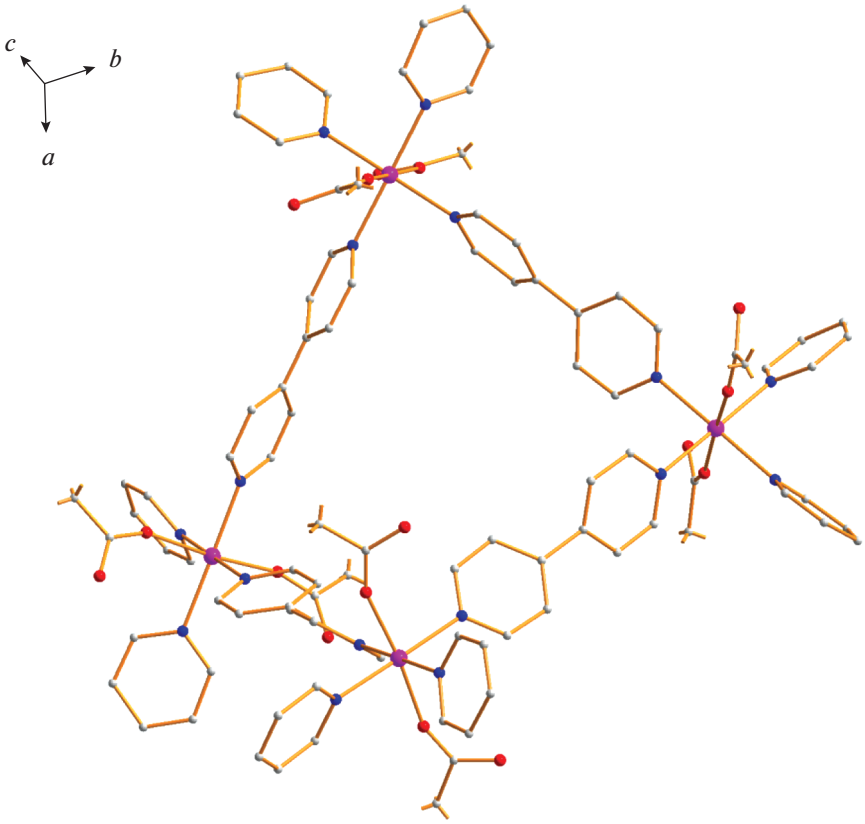


Рис. 4. Четырехъядерный фрагмент-металлобабочка полимера **2**. Цвета атомов: кобальт – фиолетовый, азот – синий, кислород – красный, атомы фтора для ясности не показаны.

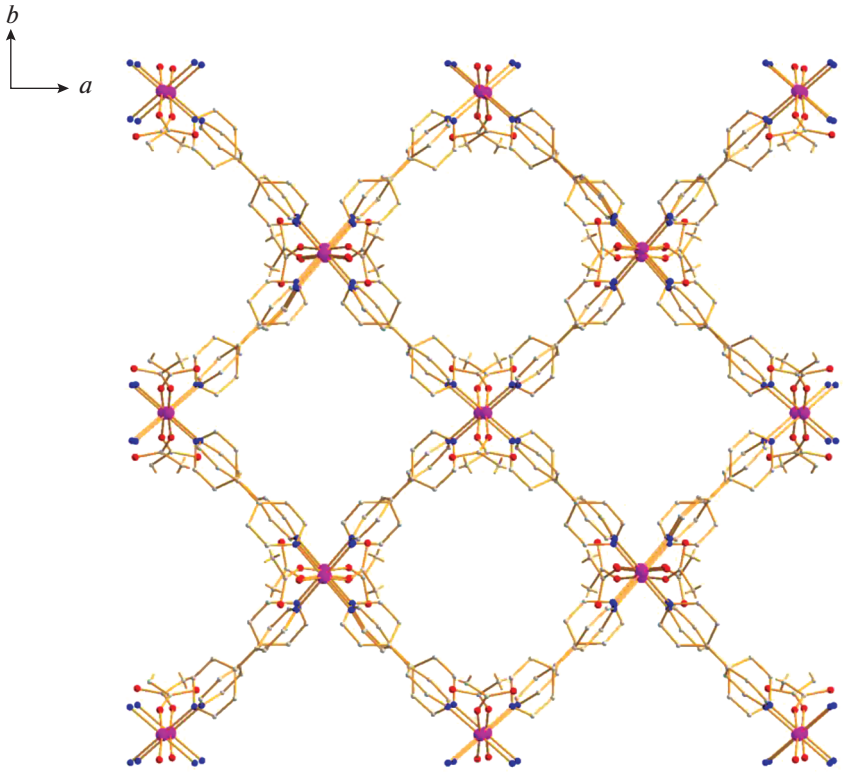


Рис. 5. Строение полимера **2**. Цвета атомов: кобальт – фиолетовый, азот – синий, кислород – красный, атомы фтора для ясности не показаны.

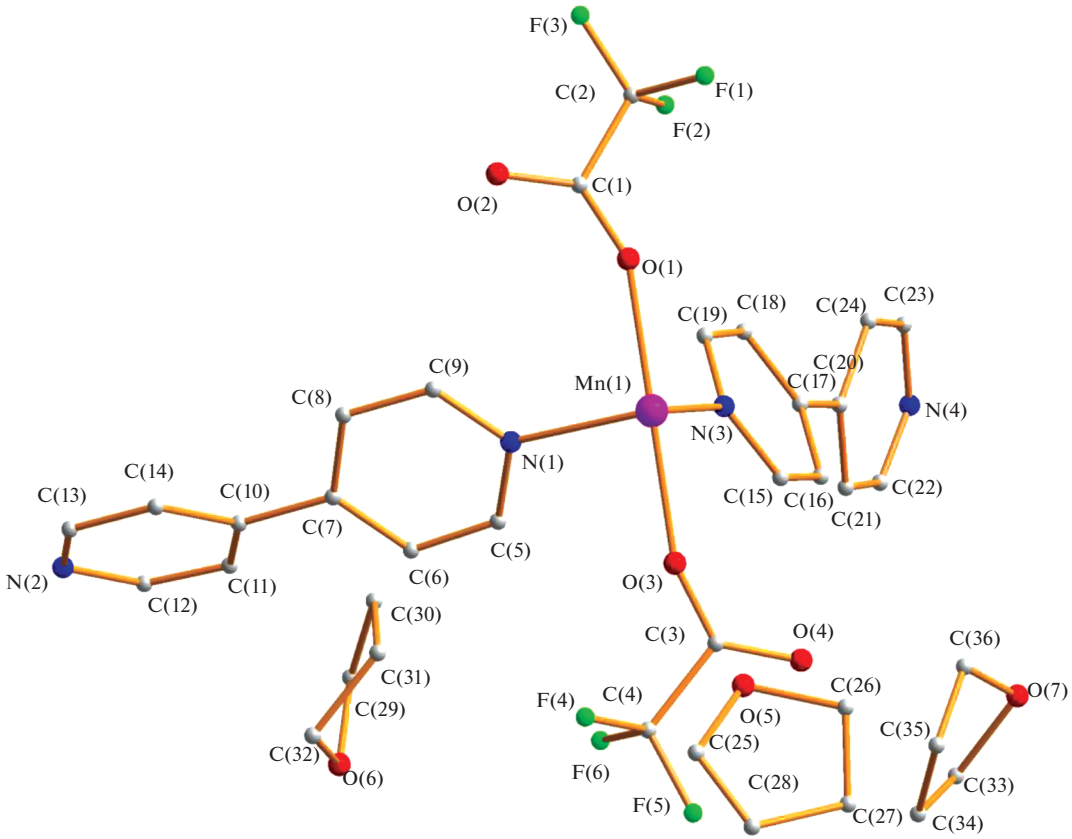


Рис. 6. Независимая часть комплекса **3**.

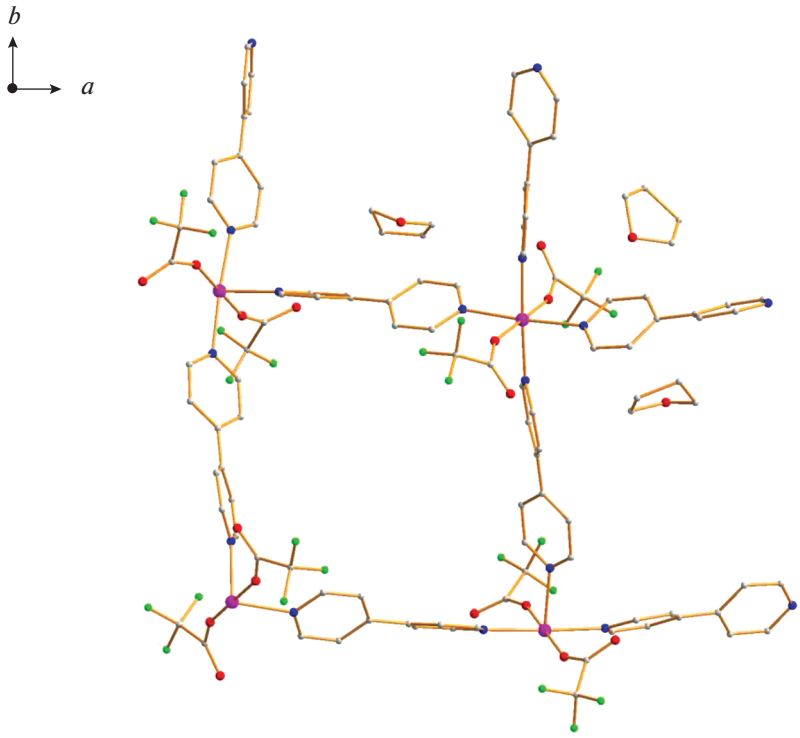


Рис. 7. Тетрамер-металлобабочка, основной фрагмент полимера **3**.

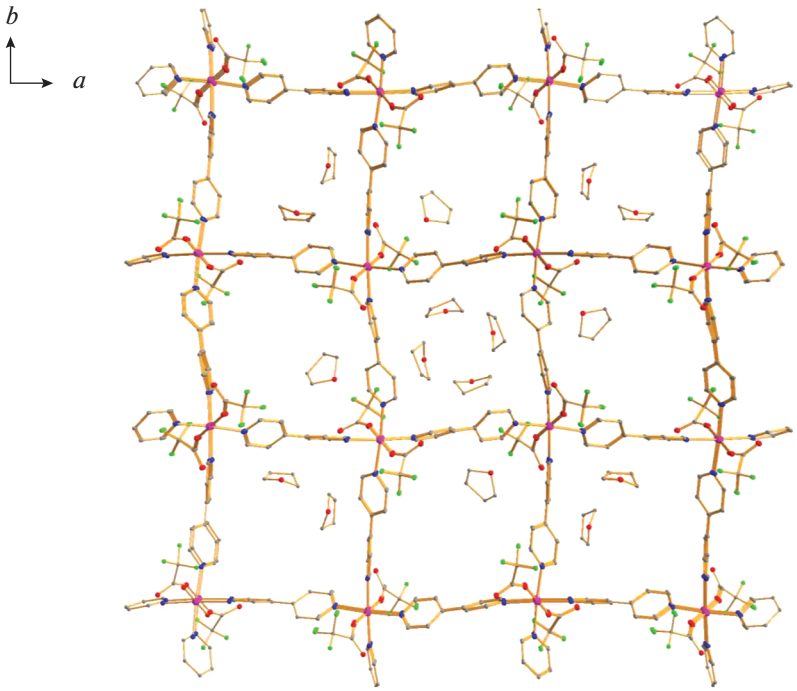


Рис. 8. Строение полимера **3**.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 1. P. 734. https://doi.org/10.1021/cr3002824
2. *Leininger S., Olenyuk B., Stang P.J.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 53. https://doi.org/10.1021/cr9601324
3. *Eddaoudi M., Moler D.B., Li H.-L. et al.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. № 4. P. 319. https://doi.org/10.1021/ar000034b
4. *Li J.-R., Ma Y., McCarthy M.C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 55. № 15–16. P. 1791. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012
5. *Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q.-R. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 23–24. P. 3042. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019
6. *Conerney B., Jensen P., Kruger P.E. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2003. V. 5. № 80. P. 454. https://doi.org/10.1039/b311278k
7. *Amiri M.G., Morsali A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. № 15. P. 2491. https://doi.org/10.1002/zaac.200600203
8. *Fu Y.-L., Xu Z.-W., Ren J.-L., Ng S.W.* // Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online 2005. V. 61. № 10. P. m1897. https://doi.org/10.1107/S1600536805027078
9. *Lu J., Yu C., Niu T. et al.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 18. P. 4637. https://doi.org/10.1021/ic971614g
10. *Fu F., Li D.-Sh., Yang X.-G. et al.* // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2009. V. 39. P. 373. https://doi.org/10.1080/15533170903129505
11. *Wang G.-H., Li Z.-G., Xu J.-W., Hu N.-H.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2007. V. 63. № 1. P. m289. https://doi.org/10.1107/S1600536806054377
12. *Zhang Y.-Sh., Enright G.D., Breeze S.R., Wang S.* // New J. Chem. 1999. V. 23. № 6. P. 625. https://doi.org/10.1039/a900562e
13. *Datchuk R.R., Grineva A.A., Uvarova M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1220. https://doi.org/10.1134/S0036023619100036
14. *Song Y.J., Kwak H., Lee Y.M. et al.* // Polyhedron. 2009. V. 28. № 7. P. 1241. https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.02.014
15. *Zhang Zh.-X., Li Y., Li K.-Ch. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. № 11. P. 1276. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.08.006
16. *Kar P., Biswas R., Ida Y. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 12. P. 5305. https://doi.org/10.1021/cg2008649

17. *Grineva A.A., Grekhova O.D., Datchuk R.R. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 1014. https://doi.org/10.1134/S0036023619080047

18. *Lee T.-W., Lau J.P.-K., Wong W.-T.* // Polyhedron. 2004. V. 23. № 6. P. 999. https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.020

19. *Yu X.-K., Zhai X.-Sh., Zheng Y.-Q., Zhu H.-L.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2014. V. 69. № 1. P. 62. https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-3242

20. *Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A. et al.* // Chem.-Eur. J. 2011. V. 32. P. 4985. https://doi.org/10.1002/ejic.201100791

21. *Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 5055. https://doi.org/10.1002/ejic.201000929

22. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 839. https://doi.org/10.1134/S0036023621060206

23. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 9. P. 608. https://doi.org/10.1134/S1070328420090079

24. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.

25. SAINT. Area-Detector Integration Sofware. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.

26. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.

27. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1723–1731

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.4;546.311;548.737

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 2-ОКСИ-5-ЭТИЛФЕНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (H_3L). КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$

© 2021 г.
И. С. Иванова[a], Г. С. Цебрикова[b, *], Ю. И. Рогачева[c], А. Б. Илюхин[a], В. П. Соловьев[b], Е. Н. Пятова[a], В. Е. Баулин[c]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
[b] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия*
[c] *Институт физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия*
**e-mail: tsebrikova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.
После доработки 31.05.2021 г.
Принята к публикации 01.06.2021 г.

Взаимодействием меди(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой (H_3L) синтезирован комплекс $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ и методом РСА изучена его структура. Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования кислоты H_3L и константы устойчивости ее комплексов с Cu^{2+} в воде. Установлено, что комплекс $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ обладает малой токсичностью и высокой анальгетической активностью.

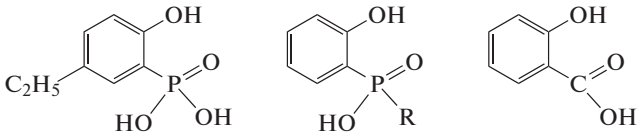
Ключевые слова: медь(II), РСА, ИК-спектроскопия, константа протонирования кислоты, константа устойчивости комплекса металл-лиганд

DOI: 10.31857/S0044457X21120060

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–7], что фосфорорганические соединения играют большую роль в органическом синтезе, катализе и биохимии, а фосфорсодержащие фенолы являются необходимыми компонентами в синтезе более сложных структур [8, 9]. Методы синтеза различных фосфорилсодержащих фенолов недавно были проанализированы авторами [10–12]. В работе [11] описан синтез 2-оксифенилфосфонистой (L^1), 2-оксифенилфосфоновой (L^2) и 2-окси-5-этилфенилфосфоновой (H_3L) кислот, которые относятся к классу 2-фосфорилфенолов. Эти соединения являются структурными аналогами салициловой кислоты (L^3), в которой C(O)OH-группа заменена на группу $P(O)(OH)_2$. Кислота L^3 является хорошо известным органическим лигандом, производные которого обладают противовоспалительным, жаропонижающим и обезболивающим действием [13] и широко используются в современной фармацевтике [14]. Известно, что комплексы органических лигандов с катионами металлов часто проявляют более высокую биологическую активность и менее токсичны, чем исходные лиганды [15–18]. Так, комплексы меди с органическими лигандами обладают широким спектром биологической активности (противоопухолевой, антимикробной, противовоспалительной и др.) [19–26] и представляют интерес в качестве компонентов радиофармпрепаратов [27–30]. Однако данных о строении и свойствах координационных соединений катионов металлов с 2-фосфорилфенолами (фосфорильными аналогами салициловой кислоты) известно мало. Комплексы 2-фосфорилфенолов с некоторыми лантанидами(III) описаны в работе [31], в [32] представлены кристаллические структуры некоторых комплексов меди(II) с фосфорилфенолами.

В продолжение изучения [11] физико-химических, биологических свойств и строения фосфорильных аналогов салициловой кислоты в настоящей работе синтезирован комплекс 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (H_3L) с катионом меди(II) – $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$. Состав комплекса подтвержден методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Определены константы протонирования кислоты H_3L и константы устойчивости ее комплексов с Cu^{2+} в воде. Методом РСА установлена кристаллическая структура комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$. Проведена оценка острой токсичности и анальгетической активности комплекса.



H_3L L^1–R = H L^3

L^2–R = OH

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (H_3L) описан в [11]. Комплекс $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ получали взаимодействием водных растворов H_3L и $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ при эквимолярном соотношении исходных компонентов. Смесь растворов ярко-голубого цвета на непродолжительное время оставляли на воздухе. Выпавший светло-голубой кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе при комнатной температуре. Варьирование соотношения реагентов и проведение реакции в присутствии 1 экв NaOH не влияет на выход и состав образующегося осадка. Комплекс малорастворим в воде и малополярных органических растворителях, но хорошо растворим в этаноле, ДМФА и ДМСО. Кристаллы для РСА получены в результате медленной кристаллизации водного раствора.

	C	H
Найдено, %:	38.43, 38.57;	5.32, 5.34.
Для $C_{16}H_{24}CuO_{10}P_2$		
вычислено, %:	38.29;	4.82.

Элементный анализ проводили на C,H,N-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Italy) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS Advantage (“Thermo Jarrell Ash”, США).

ИК-спектры поглощения записывали в диапазоне 4000–550 см$^{-1}$ методом НПВО на спектрометре Nexsus Nicolete.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 600°C при скорости нагревания 4 град/мин в токе аргона.

Константы протонирования кислоты H_3L и константы устойчивости ее комплексов с перхлоратом меди(II) определяли методом потенциометрического титрования. Методика титрования с использованием потенциометра OP-300 Radelkis изложена в [33]. Для изучения комплексообразования использовали гексагидрат перхлората меди(II) марки “х. ч.”.

Четыре титрования H_3L, выполненные стандартным 0.1 М раствором NaOH при температуре 298 ± 0.1 K и ионной силе I = 0.1 М KCl, включали от 41 до 54 точек. Исходная аналитическая концентрация H_3L составляла 0.62, 0.80, 0.99 и 1.57 ммоль/л. Титрование проводили в интервале pH от 3.0 до 11.2. Константы протонирования H_3L определены с помощью программы CHEMEQUI с использованием трех алгоритмов [34, 35], позволяющих значительно повысить надежность оценок констант протонирования. Расчеты констант выполнены как для каждого эксперимента, так и для объединенных четырех экспериментов, обеспечивая наименьшие погрешности в оценке констант. В качестве критериев согласия предполагаемого набора равновесных реакций в растворе с экспериментальными данными использовали R-фактор Гамильтона (HRF) и коэффициент детерминации (R^2_{det}) [33]. В зависимости от эксперимента и алгоритма программы фактор HRF варьировали от 0.26 до 1.28%, а коэффициент R^2_{det} – от 0.999 до 1.0. Всего выполнено 18 оценок констант, по которым вычислены их средние значения, за исключением, согласно правилу Томсона [36], резко отклоняющихся величин.

Титрования растворов H_3L с $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, выполненные в аналогичных условиях, включали от 49 до 50 точек. Исходные аналитические концентрации H_3L и $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в трех титрованиях составляли 0.76 и 0.36; 0.69 и 0.34; 0.41 и 0.21 ммоль/л. Титрование проводили в интервале pH от 3.3 до 10.9. Медь(II) образует в воде устойчивые гидроксиды [37], поэтому оценки констант комплексообразования Cu^{2+} с изучаемыми кислотами были выполнены как с учетом реакций гидролиза меди(II), так и без их учета. В расчетах использовали следующие константы устойчивости ($\lg\beta_n$) гидроксокомплексов в воде: –6.29 и –13.10 соответственно для равновесий $Cu^{2+} + nH_2O = Cu^{2+}(OH^-)_n + nH^+$, n = 1, 2 [37]. Оба подхода дали близкие оценки констант комплексообразования с пересекающимися интервалами их стандартных отклонений. Константы комплексообразования H_3L с $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ были оценены с помощью программы CHEMEQUI [34, 35] с использованием четырех алгоритмов: EQ, Simplex, Monte-Carlo и Genetic Algorithm [38]. В этих экспериментах фактор HRF варьировался от 0.88 до 1.68%, а R^2_{det} – от 0.996 до 0.999. По трем титрованиям и четырем алгоритмам выполнено 12 оценок констант, по которым вычислены их средние значения, за исключением (по правилу Томсона) резко отклоняющихся величин [36]. В расчетах констант комплексообразования Cu^{2+} с протонированными формами $H_nL^{(3-n)-}$ (n = 0, 1, 2) константы диссоциации кислоты H_3L не варьировали,

Таблица 1. Основные структурные данные и результаты уточнения структуры I

Параметр	Значение
Соединение	I
T, K	150(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
a, Å	35.570(2)
b, Å	4.8324(3)
c, Å	12.7041(7)
β, град	110.891(2)
V, Å^3	2040.1(2)
Z	4
$\rho_{выч}$, г/см^3	1.634
μ, мм$^{-1}$	1.279
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.20 × 0.12
интервал θ, град	2.452, 30.074
Интервал индексов	$-50 \le h \le 50$ $-6 \le k \le 6$ $-17 \le l \le 17$
Собранных отражений	10739
Независимых отражений (R_{int})	2978, 0.0940
Полнота до θ = 25.242°, %	99.9%
Max, min пропускание	0.746, 0.5479
Ограничения/ параметры	0/135
GOOF	1.053
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0644, 0.1658
R_1, wR_2 (весь массив)	0.0675, 0.1685
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å^{-3}	1.787, –0.714

они взяты как ранее оцененные в предыдущих титрованиях H_3L. Оценки констант комплексообразования могут быть несколько смещены вследствие образования осадка – помутнения раствора при pH > 6, что свидетельствует о малой растворимости комплексов. Смещение оценок можно считать незначительным, поскольку при варьировании (оптимизации, что возможно с помощью программы CHEMEQUI) аналитической концентрации как лиганда, так и лиганда и меди(II) по результатам титрований были получены достаточно согласованные величины.

РСА. Экспериментальные данные для соединения $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ (**I**) получены на дифрактометре Bruker SMART APEX3 (λ(MoK_α), графитовый монохроматор) [39], ЦКП ИОНХ РАН. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS [40]). Структура определена комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Кристалл оказался псевдомероэдрическим двойником – матрица 0/–1/0/0/0/–1/1/0/1 преобразует моноклинную ячейку в псевдоромбическую (a = 4.832, b = = 12.704, c = 33.232 Å, α = 90.03°, β = 90.00°, γ = = 90.00°), соотношение доменов равно 0.72 : 0.28. Метильный фрагмент лиганда разупорядочен по двум позициям в соотношении 1 : 1. Структура уточнена полноматричным анизотропно-изотропным (разупорядоченный атом C) МНК. Атомы водорода частично локализованы из разностного синтеза Фурье, частично рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [41].

Экспериментальные данные для структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2077739; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные структурные данные приведены в табл. 1, геометрия водородных связей – в табл. 2.

Биологические испытания. Исследование острой токсичности H_3L и комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ проводили путем однократного внутрижелудочного или внутрибрюшинного введения водного/водно-крахмального раствора мышам CD1 обоего пола массой 21–24 г. Наблюдение проводили в течение 14 сут. Значения ЛД$_{50}$ рассчитывали по методу Литчфилда и Уилкоксона [42].

Анальгетическую активность H_3L и $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ исследовали на белых беспородных мышах обоих полов массой 18–24 г на модели корчей, вызванных внутрижелудочным введением 0.25 мл 0.75%-ного раствора уксусной кислоты на 10.00 г веса животного. Исследуемые вещества вводили однократно в виде водного/водно-крахмального раствора в соотношении 0.10 мл на 100.00 г веса мыши за 1 ч до введения уксусной кислоты. Количество корчей подсчитывали в течение 15 мин. Каждую дозу исследовали

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

D–H...A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	∠(DHA), град
O(3)–H(1)···O(2) (x, y + 1, z)	0.90	1.60	2.498(4)	175
O(4)–H(2)···O(3) (x, –y + 1, z – 1/2)	0.82	2.02	2.835(5)	178
O(5)–H(3)···O(1) (x, y – 1, z)	0.90	1.82	2.719(5)	180
O(5)–H(4)···O(2) (–x + 1, y, –z + 3/2)	0.90	1.92	2.722(5)	148

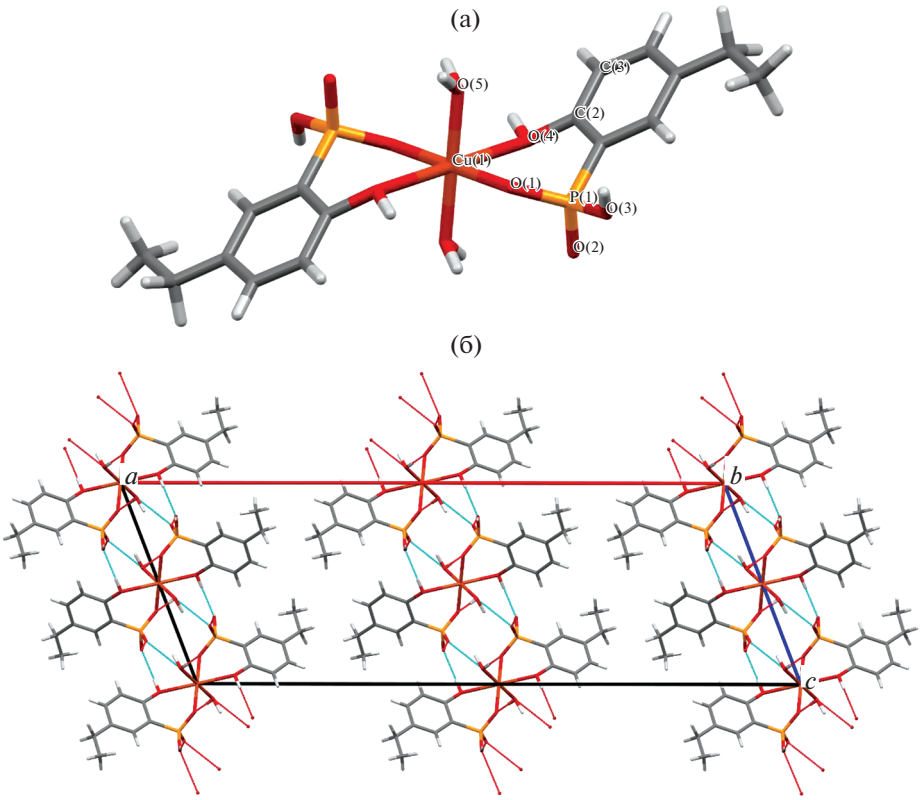


Рис. 1. Строение комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ в структуре I (Cu(1)–O(1) 1.967(3), Cu(1)–O(4) 2.448(3), Cu(1)–O(5) 1.949(3) Å) (а) и проекция структуры I вдоль оси *b* (б).

на шести животных. Контрольным животным вводили соответствующий объем растворителя (вода), в случае комплекса добавляли крахмал. Активность оценивали по величине $ЕД_{50}$, т.е. дозе, вызывающей 50% эффекта (уменьшения количества корч по сравнению с контролем). В качестве препарата сравнения использовали анальгин (ООО “ГРОТЕКС”, Россия).

Работа выполнена с соблюдением всех применимых международных, национальных и институциональных руководящих принципов по уходу и использованию животных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура I образована центросимметричными комплексами $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ (рис. 1а). Координационное окружение 4 + 2 обычно для Cu^{2+}. Короткая водородная связь (**ВС**) O(3)–H...O(2) между некоординированными атомами O фосфоновых фрагментов объединяет комплексы в 1D-цепочку, параллельную оси *b*, совместное действие четырех ВС приводит к образованию 2D-структуры (слои перпендикулярны оси *a*), т.е. в структуре I присутствуют гидрофильные и гидрофобные области (рис. 1б). Отсутствие значимых вторичных взаимодействий в гидрофобной области приводит к разупорядоченности этильного фрагмента H_2L.

Известно, что в результате комплексообразования наибольшие изменения в ИК-спектрах испытывают частоты валентных колебаний донорных групп, принимающих участие в образовании координационных и водородных связей.

Отнесение некоторых колебательных частот донорных групп в ИК-спектрах H_3L и $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$, позволяющих судить о координации лиганда, проведено с учетом совокупных спектральных и структурных исследований фосфорилподандов – производных *бис*-фосфоновых кислот, их комплексов [43–46] и ортозамещенных фенолов [47, 48], выполненных ранее.

Известно, что молекулы такого рода соединений, как кислота H_3L, в свободном состоянии ассоциированы за счет образования ВС, в результате в ИК-спектрах полосы, обусловленные колебаниями донорных групп, могут быть существенно смещены в низкочастотную область [49]. В ИК-спектре H_3L валентные колебания фенольной OH-группы $\nu(OH)_{Ph}$ проявляются в виде широкой полосы средней интенсивности с максимумом около 2971 $см^{-1}$ (~3600 $см^{-1}$ в спектре свободного фенола). Полосы валентных колебаний фос-

фонатных OH-групп $\nu(OH)_P$ лежат ниже, это малоинтенсивная широкая асимметричная полоса с максимумом при ~2690 см$^{-1}$ и полоса около 2290 см$^{-1}$. Существенное смещение в низкочастотную область и уширение полос валентных колебаний всех групп OH свидетельствуют об их участии в образовании водородных связей.

В ИК-спектре H_3L около 1230 см$^{-1}$ присутствует полоса средней интенсивности, которая, в соответствии со спектральными исследованиями [43–46], относится к $\nu(P{=}O)$. Полосу средней интенсивности при 1270 см$^{-1}$ можно отнести к $\nu(Ph{-}O)$ фенольной группы [44, 49, 50].

Полосы деформационных колебаний фосфонового фрагмента $\delta(POH)$ должны лежать около 1000 см$^{-1}$ [49]. Действительно, в ИК-спектре H_3L в этой области наблюдаются две интенсивные полосы: дублетная при 991, 979 см$^{-1}$ и интенсивная полоса при 949 см$^{-1}$.

Комплексообразование приводит к незначительному понижению $\nu(P{=}O)$ в ИК-спектре $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ по сравнению со спектром свободного H_3L (1230 → 1225 см$^{-1}$). Похожая ситуация, когда фосфорильные атомы кислорода не участвуют в координации катиона меди, а изменение частоты $\nu(P{=}O)$ происходит только за счет образования водородных связей, наблюдалась в случае комплекса меди, описанного в [44]. Частота $\nu(Ph{-}O)$ в спектре комплекса повышается до 1284 см$^{-1}$. В области деформационных колебаний фосфонового фрагмента в спектре комплекса появляется новая интенсивная полоса $\delta(POH)$ около 1017 см$^{-1}$ вместо дублетной полосы (991, 979 см$^{-1}$) в спектре H_3L.

В ИК-спектре $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ также появляется новая широкая полоса с двумя максимумами около 3314 и 3201 см$^{-1}$ вместо полосы при 2971 см$^{-1}$ в спектре свободного H_3L. Полоса при 3314 см$^{-1}$ обусловлена, по-видимому, колебаниями $\nu(H_2O)$ координированных молекул воды; колебания $\delta(H_2O)$ проявляются около 1700 см$^{-1}$ в виде широкой полосы средней интенсивности. Полоса при 3201 см$^{-1}$ относится, на наш взгляд, к $\nu(OH)_{Ph}$, что значительно выше, чем в спектре свободного H_3L. Полосы, обусловленные валентными колебаниями OH-групп фосфонового фрагмена $\nu(OH)_P$, участвующих в образовании водородных связей, смещаются в низкочастотную область: 2690 → 2570 и 2290 → 2273 см$^{-1}$.

Термогравиметрические исследования $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ показали, что при нагревании комплекса при температуре ~124°C происходит удаление двух молекул воды, что составляет 7.88% от общей массы вещества (рассчитано 7.17%), которое на кривой ДТА сопровождается соответствующим эндотермическим эффектом. Столь высокое значение температуры указывает на внутрисферный характер молекул воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному разложению комплекса, а на кривой ДТА появляются три эндотермических эффекта при 219, 284 и 333°C.

Методом потенциометрического титрования были определены константы протонирования кислоты H_3L (табл. 3). Ранее для 2-оксифенилфосфоновой кислоты (L^2) константы протонирования фосфоновой группы были определены методом потенциометрии, а константа протонирования фенольной группы – спектрофотометрическим методом [51]. Значения вторых констант $\lg K_2$ этих кислот близки: 6.36 ± 0.37 (H_3L) и 6.46 (L^2 [51]); значения же первой и третьей констант различаются значительно. Более низкая кислотность H_3L ($\lg K_1 = 3.20 \pm 0.74$) по сравнению с L^2 ($\lg K_1 = 1.66$ [51]) обусловлена, по-видимому, присутствием донорного этильного заместителя, который затрудняет ионизацию фосфоновой группы. Кроме того, константа $\lg K_1$ была оценена со значительной величиной стандартного отклонения в связи с тем, что полную константу $\lg\beta_3 = 21.14 \pm 0.69$ (табл. 3) не удалось определить с достаточной точностью. Более низкая кислотность фенольной группы кислоты H_3L ($\lg K_3 = 11.58 \pm 0.24$) по сравнению с величинами $\lg K_3$, равными 10.03 и 10.56 [51] соответственно для 3- и 4-оксифенилфосфоновых кислот, указывает на внутримолекулярную водородную связь кислоты H_3L. Наличие этой связи в молекуле H_3L подтверждено данными ИК-спектроскопии. Значение $\lg K_3 = 15.40$ [51] для L^2 представляется завышенным: маловероятно, чтобы в воде внутримолекулярная водородная связь изменила значение K_3 на пять порядков по сравнению с K_3 3- и 4-оксифенилфосфоновых кислот.

Диаграмма распределения протонированных форм $H_nL^{(3-n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) кислоты H_3L в зависимости от pH представлена на рис. 2. При физиологическом значении pH 7.4 в воде преобладает анион HL^{2-} при миллимолярных концентрациях кислоты. В интервале pH от 3 до 5.5 кислота находятся преимущественно в форме аниона H_2L^-.

Константы устойчивости комплексов Cu^{2+} с депротонированными формами кислоты H_3L определены методом потенциометрии с помощью программы CHEMEQUI (табл. 4). Согласно диаграмме распределения комплексов Cu^{2+} с кислотой H_3L (рис. 3), в растворе образуются комплексы состава Cu : L = 1 : 2 и в гораздо меньшем количестве комплексы Cu : L = 1 : 1, что согласуется с преимущественной кристаллизацией ком-

Таблица 3. Ступенчатые и полные константы протонирования кислоты H_3L в воде при температуре 298 K и ионной силе 0.1 M KCl [а]

i	Равновесие	$\lg K_i \pm sd$ [б]	Равновесие	$\lg\beta_i \pm sd$ [в]
1	$H_2L + H = H_3L$	3.20 ± 0.74	$L + H = HL$	11.58 ± 0.24
2	$HL + H = H_2L$	6.36 ± 0.37	$L + 2H = H_2L$	17.94 ± 0.28
3	$L + H = HL$	11.58 ± 0.24	$L + 3H = H_3L$	21.14 ± 0.69

[а] Для простоты представления равновесий заряды химических форм не указаны: вместо $H^+ + L^{3-} = HL^{2-}$ приведено $H + L = HL$ и т.д. [б] $\lg K_i$ и sd – ступенчатые константы равновесий и их стандартные отклонения, вычисленные по результатам нескольких титрований и расчетов (см. экспериментальную часть) с использованием закона сложения случайных ошибок и стандартных отклонений для полных констант равновесий $\lg\beta_i$. [в] $\lg\beta_i$ и sd – полные константы равновесий и их стандартные отклонения, рассчитанные с помощью программы CHEMEQUI.

Таблица 4. Ступенчатые и полные константы устойчивости комплексов Cu^{2+} с кислотой H_3L в воде при температуре 298 K и ионной силе 0.1 M KCl

i	Равновесие	$\lg K_i \pm sd$	Равновесие	$\lg\beta_i \pm sd$
1	$Cu + L = CuL$	8.91 ± 0.06	$Cu + L = CuL$	8.91 ± 0.06
2	$CuL + L = CuL_2$	8.39 ± 0.08	$Cu + 2L = CuL_2$	17.30 ± 0.05
3	$CuL + OH = Cu(OH)L$	4.48 ± 0.12	$Cu + L + OH = Cu(OH)L$	13.39 ± 0.11
4	$CuL_2 + OH = Cu(OH)L_2$	4.46 ± 0.44	$Cu + 2L + OH = Cu(OH)L_2$	21.76 ± 0.44

плекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$. При начальных концентрациях реагентов ~0.5 ммоль/л максимумы концентраций комплексов наблюдаются при pH 6.6 (CuL^-) и pH 8.5 (CuL_2^{4-}). При pH > 8 происходит образование и рост доли гидроксилсодержащих комплексов $Cu(OH)L^{2-}$ и $Cu(OH)L_2^{5-}$ (рис. 3).

Первая из констант устойчивости ($\lg K_1 = 8.91$ и $\lg K_2 = 8.39$) комплексов CuL^- и CuL_2^{4-} оказалась ниже соответствующей константы комплексов салициловой кислоты с Cu^{2+} ($\lg K_1 = 10.83$ и $\lg K_2 = 8.05$ [52, 53]. Очевидно, это связано с тем, что фенольный кислород лиганда H_3L в меньшей степени участвует в комплексообразовании, чем кислород фосфорильной группы. Согласно структурным данным, длины связей Cu–OPh (2.448(3) Å) и Cu–OP(O)(OH)Ph (1.967(3) Å) существенно различаются (см. рис. 1), т.е. эффект кооперативного связывания двумя координаци-

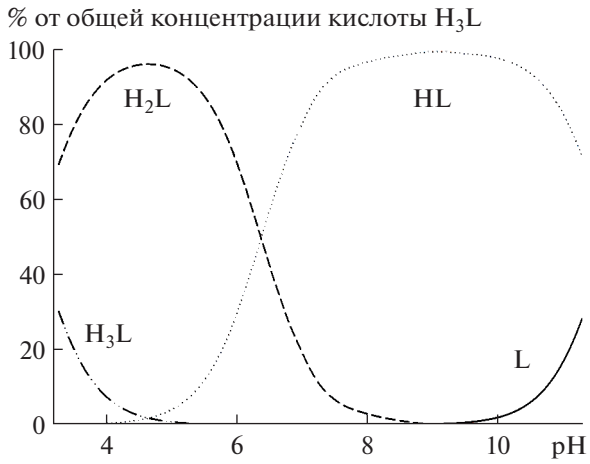


Рис. 2. Распределение химических форм кислоты H_3L в зависимости от pH в воде при 298 K, ионной силе 0.1 M и аналитической концентрации 1.0 ммоль/л. Для упрощения заряды не включены в формулы анионов кислот.

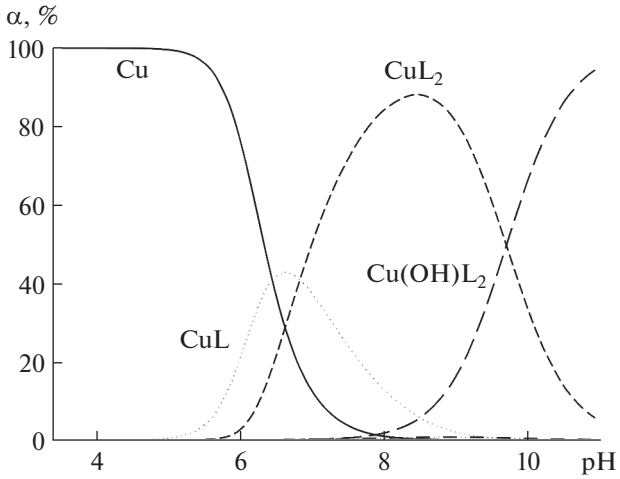


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексов Cu^{2+} с кислотой H_3L в зависимости от pH в воде при 298 K, ионной силе 0.1 M и начальных концентрациях реагентов 0.69 (H_3L) и 0.34 ммоль/л (Cu^{2+}). Для упрощения заряды не включены в формулы, α – доля в процентах относительно общей концентрации Cu^{2+}.

онными центрами лиганда незначительный, в отличие, например, от 4-метоксисалициловой кислоты, для которой связи Cu–OPh (1.899 Å) и Cu–OC(O)Ph (1.889 Å) близки по длине [54]. Тем не менее значение $\lg K_1$ комплекса Cu^{2+} с H_3L (табл. 4) несколько выше соответствующих констант ($\lg K_{CuL}$ = 8.51 [55], 7.69 [56], 7.27 [56]) комплексов Cu^{2+} с подандами 1,5-*бис*[2-(диоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентаном, 1,5-*бис*[2-(диоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентаном и 1,8-*бис*[2-(диоксифосфорил)фенокси]-3,6-диоксаоктаном, являющимися алкилированными аналогами 2-оксифенилфосфоновой кислоты. Это косвенно указывает на определенное участие фенольной группы кислоты H_3L в комплексообразовании с Cu^{2+} с учетом того, что, согласно данным РСА [44, 46], в связывании с катионом меди(II) участвуют только фосфорильные группы указанных подандов.

Предсказание устойчивости комплексов Cu^{2+} на основе ранее полученных моделей структура лиганда–устойчивость комплекса [57] дает согласующиеся с экспериментальными оценки констант $\lg K_1$ и $\lg K_2$ с учетом их погрешностей: 6.5 ± ± 1.1 (73) и 7.7 ± 1.1 (55). В скобках указано число моделей структура–свойство, вовлеченных в предсказание.

Известно, что одними из самых распространенных противовоспалительных препаратов являются производные салициловой кислоты, обладающие как противовоспалительным, так и анальгетическим действием [58]. Однако их передозировка может привести к серьезным побочным эффектам [59, 60]. Салицилатные комплексы Cu(II) оказались более эффективными лекарственными средствами с меньшим токсическим воздействием [61, 62]. Ранее [23] нами было показано, что 2-оксифенилфосфонистая кислота (L^1) обладает низкой токсичностью и заметной анальгетической и противовоспалительной активностью. Поскольку биологическая активность H_3L и $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ не исследовалась, была проведена оценка острой токсичности и анальгетической активности этих соединений.

Установлено, что при внутрижелудочном введении H_3L и комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ для мышей обоего пола значения $ЛД_{50} \geq 2000$ мг/кг. При внутрибрюшинном способе введения H_3L существует гендерное различие, а именно: для мышей самок LD_{50} составляет 350 мг/кг, для самцов – 400 мг/кг. Тем не менее при обоих способах введения по своим основным токсикометрическим параметрам H_3L относится к 4 классу токсичности – к малотоксичным соединениям.

Проверка анальгетической активности показала, что введение $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ вызывает у мышей дозозависимое уменьшение количества корчей, вызванных внутрижелудочным введением уксусной кислоты. Результаты проверки острой токсичности и анальгетической активности комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ в сравнении с H_3L [11] и анальгином приведены в табл. 5.

Таблица 5. Острая токсичность и анальгетическая активность H_3L, $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ и анальгина

Соединение	LD_{50}, мг/кг	Анальгетическая активность	
		ED_{50}, мг/кг	TI
H_3L	2000	70	28.6
$[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$	2000	5.8	344.8
Анальгин	3390	42	80.7

Анализ результатов показал, что при малой токсичности анальгетический эффект комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ на моделях уксусных корчей значительно выше, чем у анальгина и свободной H_3L, и даже выше анальгетического эффекта 2-оксифенилфосфонистой кислоты (L^1) (ED_{50} = = 18; TI = 194), о которой говорилось в [11]. Результаты вскрытия лабораторных животных не показали ульцерогенного воздействия кислоты H_3L в дозах, соответствующих $ЕД_{50}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа продолжает изучение 2-оксифенилфосфоновых кислот – фосфорильных аналогов салициловой кислоты. При комплексообразовании 2-окси-5-этилфенилфосфоновая кислота (H_3L) выступает в роли сильной кислоты в качестве хелатирующего лиганда. В координации с катионом меди(II) участвуют атомы кислорода фенольной и депротонированной фосфорильной групп. Впервые получены константы протонирования 2-окси-5-этилфосфоновой кислоты и константы устойчивости ее комплексов с Cu^{2+} в воде. Результаты биологических исследований показали, что комплекс $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ обладает высокой анальгетической активностью, при этом оба соединения не обладают ульцерогенным действием в дозах, соответствующих $ЕД_{50}$. По своим основным токсикометрическим параметрам кислота H_3L и комплекс $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ относятся к малотоксичным веществам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Института физиологически активных веществ РАН (тема № 0090-2019-0008) и при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00294, расчеты констант; проект № 21-43-00020, тестирование биологической активности).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quin L.D.* A Guide to Organophosphorus Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 2000. 408 p.
2. Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry / Ed. Timperley C.M. London: Academic Press, 2013. 786 p. https://doi.org/10.1016/C2011-0-04165-0
3. *De Clercq E.* // Biochem. Pharmacol. 2011. V. 82. № 2. P. 99. https://doi.org/10.1016/j.bcp.2011.03.027
4. *Pradere U., Garnier-Amblard E.C., Coats S.J. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 18. P. 9154. https://doi.org/10.1021/cr5002035
5. *Queffélec C., Petit M., Janvier P. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 7. P. 3777. https://doi.org/10.1021/cr2004212
6. *Shameem M.A., Orthaber A.* // Chem. - A Eur. J. 2016. V. 22. № 31. P. 10718. https://doi.org/10.1002/chem.201600005
7. *Dutartre M., Bayardon J., Jugé S.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 20. P. 5771. https://doi.org/10.1039/C6CS00031B
8. *Ivanova I.S., Ilyukhin A.B., Tsebrikova G.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 497. P. 119095. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119095
9. *Иванова И.С., Баулин В.Е., Полякова И.Н. и др.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1833. [*Ivanova I.S., Baulin V.E., Polyakova I.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2574. https://doi.org/10.1134/S107036321711010X]
10. *Zhang M., Jia X., Zhu H. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2019. V. 17. № 11. P. 2972. https://doi.org/10.1039/C9OB00129H
11. *Баулин В.Е., Калашникова И.П., Вихарев Ю.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 9. С. 1438. [*Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Vikharev Y.B. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 9. P. 1786. https://doi.org/10.1134/S1070363218090049]. https://doi.org/10.1134/s0044460x18090044
12. *Иванова И.С., Баулин В.Е., Пятова Е.Н. и др.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 9. С. 1524. [*Ivanova I.S., Baulin V.E., Pyatova E.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 9. P. 1867. https://doi.org/10.1134/S1070363218090177] https://doi.org/10.1134/s0044460x18090172
13. *Weder J.E., Dillon C.T., Hambley T.W. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 232. № 1–2. P. 95. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00086-3
14. *Novak E., Osborne D.W., Matheson L.E. et al.* // Drug Dev. Ind. Pharm. 1991. V. 17. № 3. P. 373. https://doi.org/10.3109/03639049109043833
15. *Hambley T.W.* // Dalton Trans. 2007. № 43. P. 4929. https://doi.org/10.1039/b706075k
16. *van Rijt S.H., Sadler P.J.* // Drug Discov. Today. 2009. V. 14. № 23–24. P. 1089. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2009.09.003
17. *Ronconi L., Sadler P.J.* // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 13-14 spec. iss. P. 1633. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.11.017
18. *Thompson K.H., Orvig C.* // Science. 2003. V. 300. № 5621. P. 936. https://doi.org/10.1126/science.1083004
19. *Wehbe M., Leung A.W.Y., Abrams M.J. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 33. P. 10758. https://doi.org/10.1039/c7dt01955f
20. *Eshaghi Malekshah R., Salehi M., Kubicki M. et al.* // J. Coord. Chem. 2018. V. 71. № 7. P. 952. https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1447668
21. *Sadhu M.H., Kumar S.B., Saini J.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 466. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.006
22. *Ndagi U., Mhlongo N., Soliman M.E.* // Drug Des. Devel. Ther. 2017. V. 11. P. 599. https://doi.org/10.2147/DDDT.S119488
23. *Shabbir M., Akhter Z., Ismail H. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.127
24. *Piri Z., Moradi-Shoeili Z., Assoud A.* // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 84. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.08.005
25. *Jayamani A., Sengottuvelan N., Chakkaravarthi G.* // Polyhedron. 2014. V. 81. P. 764. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.076
26. *Uzun N., Colak A.T., Emen F.M. et al.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 6. P. 949. https://doi.org/10.1080/00958972.2014.1003371
27. *Ling X., Cutler C.S., Anderson C.J.* The Radiopharmaceutical Chemistry of the Radioisotopes of Copper Springer Nature Switzerland AG 2019, 2019. P. 335. https://doi.org/10.1007/978-3-319-98947-1_19
28. *Bandara N., Sharma A.K., Krieger S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 36. P. 12550. https://doi.org/10.1021/jacs.7b05937
29. *Орлова М.А., Трофимова Т.П., Золотова Н.С. и др.* // Изв. АН Сер. хим. 2019. № 10. С. 1933. [*Orlova M.A., Trofimova T.P., Zolotova N.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 10. P. 1933. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2649-2]
30. *McInnes L.E., Noor A., Kysenius K. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 5. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03466
31. *Shuvaev S., Kotova O., Utochnikova V. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 20. P. 73. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.02.020
32. *Shuvaev S., Bushmarinov I.S., Sinev I. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 27. P. 4823. https://doi.org/10.1002/ejic.201300540
33. *Цебрикова Г.С., Барсамян Р.Т., Соловьев В.П. и др.* // Изв. АН Сер. хим. 2018. № 12. С. 2184. [*Tsebrikova G.S.,*

Barsamian R.T., Solov'ev V.P. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2018. V. 67. № 12. P. 2184. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2352-8]

34. *Соловьев В.П.* Программа ChemEqui для расчета констант химических равновесий и сопутствующих параметров, исходя из экспериментальных результатов физико-химических методов, таких как УФ, ИК и ЯМР спектроскопия, калориметрия, потенциометрия и кондуктометрия. http://vpsolovev.ru/programs/ (12 августа 2020).

35. *Solov'ev V.P., Tsivadze A.Y.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2015. V. 51. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1134/S2070205115010153

36. *Muller P.H., Neumann P., Storm R.* Tafeln der mathematischen Statistik. Leipzip: VEB Fachbuchverlag, 1979.

37. *Bandyopadhyay S., Das A., Mukherjee G.N. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 12. P. 3563. https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.05.010

38. *Ali M., Pant M., Abraham A.* // Trans. Inst. Meas. Control. 2012. V. 34. № 6. P. 691. https://doi.org/10.1177/0142331211403032

39. Bruker AXS Inc. // APEX3 and SAINT 2016.

40. *Sheldrick G.M.* // SADABS, Programs Scaling Absorpt. Correct. Area Detect. Data. 1997.

41. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

42. *Беленький М.Л.* Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медицинская литература, 1963. 146 с.

43. *Tsebrikova G.S., Polyakova I.N., Solov'ev V.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 478. P. 250. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.007

44. *Баулин В.Е., Кискин М.А., Иванова И.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 739. [*Baulin B.E., Kiskin M.A., Ivanova I.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 5. P. 671. https://doi.org/10.1134/S0036023612050038]

45. *Баулин В.Е., Миначева Л.Х., Иванова И.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 8. С. 1293. [*Baulin V.E., Minacheva L.K., Ivanova I.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 8. P. 1222. https://doi.org/10.1134/S0036023611080043]

46. *Баулин В.Е., Миначева Л.Х., Иванова И.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 8. С. 1303. [*Baulin V.E., Minacheva L.K., Ivanova I.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 8. P. 1232. https://doi.org/10.1134/S0036023611080055]

47. *Демин С.В., Нефедов С.Е., Баулин В.Е. и др.* // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 4. С. 223. [*Demin S.V., Nefedov S.E., Baulin V.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 4. P. 333. https://doi.org/10.1134/S1070328413040052] https://doi.org/10.7868/s0132344x13040051

48. *Полякова И.Н., Баулин В.Е., Иванова И.С. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 63. [*Polyakova I.N., Baulin V.E., Ivanova I.S. et al.* // Crystallogr. Reports. 2015. V. 60. № 1. P. 57. https://doi.org/10.1134/S1063774515010162] https://doi.org/10.7868/s0023476115010166

49. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 590 с. [*Bellamy L.J.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London–New York: Methuen & Co. LTD, JHN Wiley & Sons, Inc., 1954.]

50. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с. [*Nakanishi K.* Infrared Absorption Spectroscopy. San Francisco: Holden-Day, Inc.; Tokyo: Nankodo Company Limited, 1962].

51. *Nualláin C.Ó.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 2. P. 339. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80020-5

52. *Lajunen L.H.J., Portanova R., Piispanen J. et al.* // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. № 2. P. 329. https://doi.org/10.1351/pac199769020329

53. *Venkatnarayana G., Swamy S., Lingaiah P.* // Indian J. Chem. 1984. V. 23A. № 6. P. 501.

54. *Puchoňová M., Matejová S., Jorík V. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.036

55. *Аль Ансари Я.Ф., Баулин В.Е.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 445. [*Al Ansari Y.F., Baulin V.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 550. https://doi.org/10.1134/S0036023619040028] https://doi.org/10.1134/s0044457x19040020

56. *Игнатьева Т.И., Баулин В.Е., Цветков Е.Н., Раевский О.А.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 7. С. 1503.

57. *Solov'ev V., Varnek A., Tsivadze A.* // J. Comput. Aided. Mol. Des. 2014. V. 28. № 5. P. 549. https://doi.org/10.1007/s10822-014-9741-3

58. *Doutremepuich C.* // Thrombosis. 2012. V. 2012. Special Issue. P. 1. https://doi.org/10.1155/2012/626289

59. *Turnbull C.M., Rossi A.G., Megson I.L.* // Expert Opin. Ther. Targets. 2006. V. 10. № 6. P. 911. https://doi.org/10.1517/14728222.10.6.911

60. *Buttgereit F., Burmester G.R., Simon L.S.* // Am. J. Med. 2001. V. 110. № 3 Suppl. 1. P. 13. https://doi.org/10.1016/s0002-9343(00)00728-2

61. *Jacka T., Bernard C.C.A., Singer G.* // Life Sci. 1983. V. 32. № 9. P. 1023. https://doi.org/10.1016/0024-3205(83)90934-7

62. *O'Connor M., Kellett A., McCann M. et al.* // J. Med. Chem. 2012. V. 55. № 5. P. 1957. https://doi.org/10.1021/jm201041d

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1732–1738

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С ГИДРАЗОНАМИ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ $MoO_2L^1 \cdot MeOH$ (H_2L^1 – ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОН АЦЕТИЛАЦЕТОНА) И $MoO_2L^2 \cdot Me_2SO$ (H_2L^2 – БЕНЗОИЛГИДРАЗОН БЕНЗОИЛАЦЕТОНА)

© 2021 г.
В. С. Сергиенко[a, b, *], В. Л. Абраменко[c], А. В. Чураков[a], М. Д. Суражская[a]

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

[b] *Всероссийский институт научно-технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125315 Россия*

[c] *Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Молодежный квартал, 20А, Луганск, 91034 Украина*

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

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.
После доработки 21.06.2021 г.
Принята к публикации 25.06.2021 г.

Проведен синтез и методом рентгеноструктурного анализа исследовано строение двух сольватокомплексов: $MoO_2L^1 \cdot MeOH$ (H_2L^1 – изоникотиноилгидразон ацетилацетона) (I) и $MoO_2L^2 \cdot Me_2SO$ (H_2L^2 – безоилгидразон бензоилацетона) (II). Атомы молибдена в I и II октаэдрически координированы двумя лигандами *цис*-O_2(оксо), атомами $N(L^{1,2})$, O(Solv) в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами $O(L^{1,2})$ в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Средние длины связей в I и II соответственно равны: Mo–O(оксо) 1.698 и 1.695, Mo–$N(L^{1,2})$ 2.216 и 2.217, Mo–$O(L^{1,2})$ 1.985 и 1.969, Mo–O(Solv) 2.333 и 2.316 Å. Валентные углы O(оксо)MoO(оксо) равны 105.7° и 105.2° соответственно в I и II.

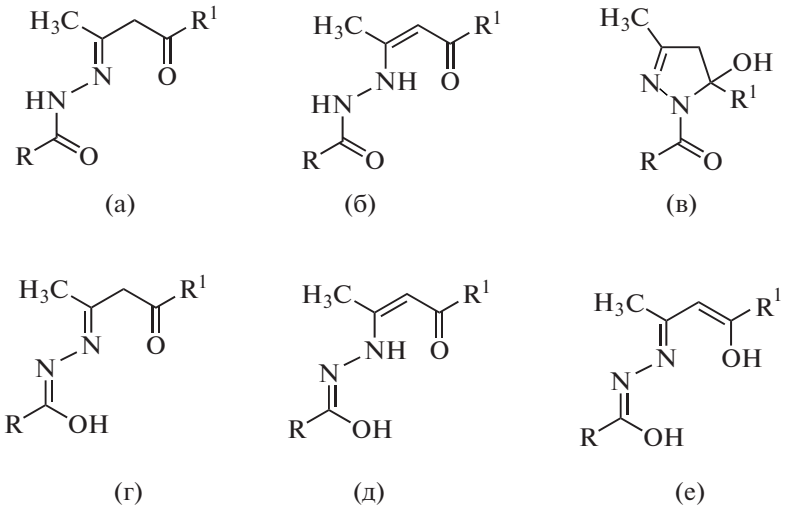
Ключевые слова: ацилгидразоны β-дикетонов, таутомерия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21120151

ВВЕДЕНИЕ

Координационная химия диоксомолибдена(VI) с ацилгидразонами альдегидов и кетонов вызывает устойчивый интерес исследователей, что связано прежде всего с перспективами их практического применения в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов [1–6] и модельных объектов для изучения механизма биохимических процессов [7–10]. В теоретическом плане ацилгидразоны альдегидов и кетонов представляют интерес в координационной химии как амбидентные лигандные системы, существующие в органических растворителях и в кристаллическом состоянии в виде прототропных таутомеров, что позволяет получать на их основе с кислотами Льюиса комплексы различного типа и строения [11–13]. Для ацилгидразонов β-дикарбонильных соединений (**H_2L^n**) теоретически возможно существование следующих таутомерных форм.

Однако проведенные авторами ранних работ исследования методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показали, что продуктами взаимодействия бензоилацетона с гидразидами кислот являются гидразоны лишь в енгидразинной (б) или в циклической 5-оксипиразолиновой (в) таутомерных формах [14–16]. При этом в растворе хлороформа ацилгидразоны существуют только в циклической форме (в), тогда как в растворе диметилсульфоксида гидразоны представлены в виде равновесной смеси двух таутомеров: (б) ↔ (в). Позже циклическое строение ряда кристаллических ацилгидразонов было доказано методом РСА [17–21]. Вместе с тем авторами [19] наряду с циклическим изомером (в) выделен и охарактеризован методом РСА кристаллический бензоилгидразон бензоилацетона ($R = R^1 = C_6H_5$) в енгидразинной таутомерной форме (б).



При образовании внутрикомплексных хелатных соединений происходит перегруппировка связей гидразонов с последующим их депротонированием и образованием двух металлоциклов [16, 22–25]. В частности, в комплексе $[NiL^3 \cdot A]$ ($(L^3)^{2-}$ – анион ацетилгидразона бензоилацетона, $R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$, $A = NH_3$, Py, Pipe (пиперидин), PPh_3) лиганд $(L^3)^{2-}$ координирован, по мнению авторов [16], в дважды депротонированной енгидразин-α-оксиазинной таутомерной форме (д), не существующей в органической молекуле H_2L^3.

В развитие представлений о стабилизации определенных таутомерных форм гидразонов β-дикарбонильных соединений в комплексах *d*-металлов и в продолжение работ по изучению комплексообразования диоксомолибдена(VI) с гидразонами [13, 26–29] синтезирована и определена кристаллическая структура двух сольватокомплексов: $MoO_2L^1 \cdot MeOH$ (H_2L^1 – изоникотиноилгидразон ацетилацетона, $R = 4\text{-}C_5H_4N$, $R^1 = (CH_3)$ (**I**) и $MoO_2L^2 \cdot Me_2SO$, (H_2L^2 –бензоилгидразон бензоилацетона, $R = R^1 = C_6H_5$) (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H_2L^1 осуществляли аналогично [16] конденсацией ацетилацетона и гидразида изоникотиновой кислоты в спирте. К раствору 1.00 г (0.01 моль) ацетилацетона в 10 мл этанола добавляли слабо нагретый раствор 1.37 г (0.01 моль) изоникотиноилгидразина. Смесь оставляли для кристаллизации при комнатной температуре на сутки. Выпавшие бесцветные кристаллы фильтровали на фильтре Шотта, промывали холодным метанолом и сушили в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$. Выход продукта составил ~80% от теоретического. Кристаллизацией из смеси бензол-этанол (1 : 1) получены бесцветные кристаллы H_2L^1, $t_{пл} = 139–140°C$.

	C	N	H
Найдено, %:	60.12;	19.27;	6.05.
Для $C_{11}H_{13}N_3O_2$			
вычислено, %:	60.26;	19.16;	5.98.

Аналогично H_2L^1 получены бесцветные кристаллы **H_2L^2**, выход составил 75% от теоретического, $t_{пл} = 137–138°C$.

	C	N	H
Для H_2L^2 найдено, %:	68.40;	9.46;	6.15.
Для $C_{17}H_{16}N_2O_2 \cdot H_2O$			
вычислено, %:	68.44;	9.39;	6.08.

Комплекс I синтезировали методом лигандного обмена между ацетилацетонатом молибденила и H_2L^1 в спиртовой среде. К кипящему раствору 0.326 г (0.001 моль) $MoO_2(Acac)_2$ в 10 мл MeOH добавляли при перемешивании горячий раствор 0.219 г (0.001 моль) H_2L^1 в том же растворителе. Смесь кипятили с частичным упариванием в течение 10 мин и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Из образовавшегося темно-красного раствора выпадали хорошо сформированные кристаллы I, которые после отделения на фильтре сушили над $CaCl_2$. При нагревании выше 160°C комплекс I десольватируется, плавясь с разложением выше 270°C.

	Mo	N	C	H
Найдено, %:	25.35;	11.22;	38.15;	4.08.

	Mo	N	C	H
Для $C_{12}H_{15}MoN_3O_5$				
вычислено, %:	25.43;	11.14;	38.21;	4.01.

Комплекс I образуется также с хорошим выходом темплатным методом при взаимодействии ацетилацетоната молибденила с эквимольным количеством гидразида изоникотиновой кислоты в кипящем метаноле.

Комплекс II получали аналогично I с добавлением в реакционную смесь 0.5 мл диметилсульфоксида. Комплекс десольватируется при нагревании выше 170°C, разлагается выше 270°C.

	Mo	N	C	H
Найдено, %:	19.85;	5.70;	47.03;	4.09.
Для $C_{19}H_{20}MoN_2O_5S$				
вычислено %:	19.81;	5.78;	47.11;	4.16.

Элементный анализ проводили с помощью C,H,N-анализатора Carlo-Erba 1106. Содержание молибдена в комплексах определяли, как и в [26], прокаливанием навески до весовой формы MoO_3.

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

РСА соединения I проводили на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 150 K (MoK_α-излучение, λ = 0.07107 Å, графитовый монохроматор), РСА комплекса II – на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при 293 K (CuK_α-излучение, λ = 1.54178 Å). Поправку на поглощение вводили на основании измерений интенсивности эквивалентных отражений [30]. Кристаллографические и экспериментальные данные для комплексов I и II приведены в табл. 1. Обе структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов (SHELXTL [31]). Все атомы водорода найдены из разностного ряда электронной плотности и уточнены изотропно. Структурные характеристики комплексов I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2078211 и 2077831 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах комплексов I, II исчезают интенсивные полосы ν(C=O), проявляющиеся при 1653 см$^{-1}$ в спектре H_2L^1 и при 1650 см$^{-1}$ в спектре H_2L^2. Интенсивные полосы при 938, 907 см$^{-1}$ (I) и 935, 905 см$^{-1}$ (II) относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи Mo=O *цис*-MoO_2-группы. В низкочастотной области в ИК-спектрах комплексов I, II появляются новые полосы около 680 и 575 см$^{-1}$, которые следует отнести к валентным колебаниям связей Mo–N_L и Mo–O_L соответственно [32]. Таким образом, с учетом литературных данных и на основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить, что комплексные соединения I, II имеют типичное для диоксокатионов металлов VIB группы октаэдрическое строение с двумя оксолигандами в *цис*-положении друг к другу [33].

Согласно данным РСА, двухосновные лиганды $(L^{1,2})^{2-}$ координированы с центральным атомом молибдена в дважды депротонированной енгидразинной форме тридентатным *бис*(хелатным) способом по типу ONO с замыканием двух металлоциклов. Атомы N($L^{1,2}$) в комплексах I, II находятся в *транс*-позиции к оксолигандам, два атома O($L^{1,2}$) – в *цис*-положениях к лигандам O(оксо) и в *транс*-позиции друг к другу. Шестое координационное место в октаэдрах MoO_5N комплексов I и II в *транс*-позициях к оксоатомам молибденилловой группы MoO_2^{2+} занимают атомы O(Solv) (Solv = MeOH в I и Me_2SO в II). Средние длины связей Mo–O(оксо) в комплексах I и II составляют 1.698(2) и 1.695(3) Å соответственно. Связи Mo–N($L^{1,2}$) и Mo–O(Solv) (2.216(2) и 2.333(2) Å в I, 2.217(3) и 2.316(3) Å в II) сильно удлинены по сравнению со стандартными значениями (Mo–O(CT) 2.04, Mo–N(CT) 2.10 Å [34]) вследствие структурного проявления трансвлияния кратносвязанного оксолиганда. При этом связи Mo–$O_{транс}$ удлинены в существенно большей степени, чем Mo–$N_{транс}$. Связи Mo–O($L^{1,2}$) в *цис*-положениях к оксолигандам и в *транс*-позициях друг другу одинарные (средние значения 1.985(2), 1.969(3) Å) и существенно короче, чем Mo–O(Solv) (на 0.348 и 0.347 Å соответственно в I и II). В пиридиновом цикле структуры I связи N–C (средн. 1.337(5) Å) существенно короче (в среднем на 0.052, чем C–C(Py) (средн. 1.389(5) Å). Средние расстояния N(1)–N(2), N(1, 2)–C и O–C составляют соответственно 1.404(3), 1.397(4) и 1.408(4) Å; 1.323(5), 1.334(4) и 1.333(5) Å в I и II. Лиганды $(L^{1,2})^{2-}$ в структурах I и II при координации с атомом металла замыкают два металлоцикла, сочлененных по связи M–N: шестичленный $MoNC_3O$ и пятичленный MoN_2CO.

Валентные углы при атомах молибдена в координационных октаэдрах MoO_5N обеих структур существенно (и закономерно) отклоняются от идеальных значений 90° и 180°. Самые большие углы – $O_{оксо}MoO_{оксо}$ (105.7(1)° в I и 105.2(1)° в II). Четыре угла $O_{оксо}$MoO($L^{1,2}$) (96.2(1)°–101.5(1)° в I, 95.6(1)–104.2(1)° в II), как и $O(2)_{оксо}$MoN($L^{1,2}$) (97.4(1)° и 92.9(1)° соответственно в I и II), также

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного анализа для соединений I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{12}H_{15}MoN_3O_5$	$C_{19}H_{20}MoN_2O_5S$
M	377.21	484.39
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.20 × 0.20	0.15 × 0.12 × 0.08
Излучение	$\lambda Mo K_\alpha$	$\lambda Cu K_\alpha$
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	*Cc*	$P\bar{1}$
Параметры ячейки:		
a, Å	14.1418(6)	8.172(3)
b, Å	7.6032(3)	9.867(3)
c, Å	13.9830(8)	13.432(3)
α, град	90	104.94(3)
β, град	111.709(1)	96.12(2)
γ, град	90	104.86(4)
V, Å^3	1396.86(11)	993.9(5)
Z	4	2
$\rho_{выч}$, г/см^3	1.794	1.618
μ, мм$^{-1}$	0.965	6.698
F(000)	760	490
Область θ, град	3.10–29.99	4.86–69.91
Интервалы индексов	$-19 \le h \le 19$ $-10 \le k \le 9$ $-18 \le l \le 19$	$-9 \le h \le 9$ $-12 \le k \le 12$ $-16 \le l \le 16$
Всего отражений	8067	7319
Независимых отражений	3872 (R_{int} = 0.0212)	3766 (R_{int} = 0.0218)
Кол-во переменных	251	294
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0206	0.0431
wR_2 (все данные)	0.0492	0.1220
Параметр Флэка	0.01(2)	
Добротность по F^2	1.028	1.050
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e/Å^3	–0.251/0.286	0.839/–1.075

превышают 90°. Углы в металлоциклах $O(L^{1,2})MoN(L^{1,2})$ (73.2(1)° и 83.2(1)° в I, 71.8(1)° и 82.2(1)° в II) существенно меньше 90°, как и углы $N(L^{1,2})MoO(Solv)$ (75.2(1)° в I, 77.5(1)° в II). *Транс*-углы $O_{оксо}Mo(L^{1,2})$ (155.7(1)° в I, 159.6(1)° в II) и $O(L^{1,2})MoO(L^{1,2})$ (152.3(1)° в I и 149.7(1)° в II) заметно (на ~30°) отклонены от строго линейного значения 180°. Меньшее отклонение от 180° имеет место для углов $O_{оксо}MoO(Solv)$ (172.6(1)° в I и 170.1(1)° в II).

Строение комплексов I и II приведено на рис. 1а и 2 соответственно. В структуре I комплексные молекулы объединены водородными связями O(5)–H(11)...N(3) 0.5 + *x*, 1.5 – *y*, 0.5 + *z* (O(5)–H(11) 0.65(5), H(11)...N(3) 2.02(5), O(5)...N(3) 2.569(3) Å, угол O(5)H(11)N(3) 167(5)°) с образованием бесконечных 1D-цепочек (рис. 1б). В структуре II нет коротких внутри- и межмолекулярных контактов.

Отметим, что структура I была определена ранее при комнатной температуре 293 K (Ia [35]). При этом наш РСА структуры I проведен при низкой температуре 150 K и с несколько более высокой точностью (R_1 = 0.0206 и 0.0213, wR_2 = = 0.0492 и 0.0557 соответственно для I и Ia). Средние значения аналогичных расстояний в структурах I и Ia сходны (в Ia $Mo–O_{оксо}$ 1.695(2), $Mo–O(L^1)$ 1.988(2), Mo–O(MeOH) 2.351(2),

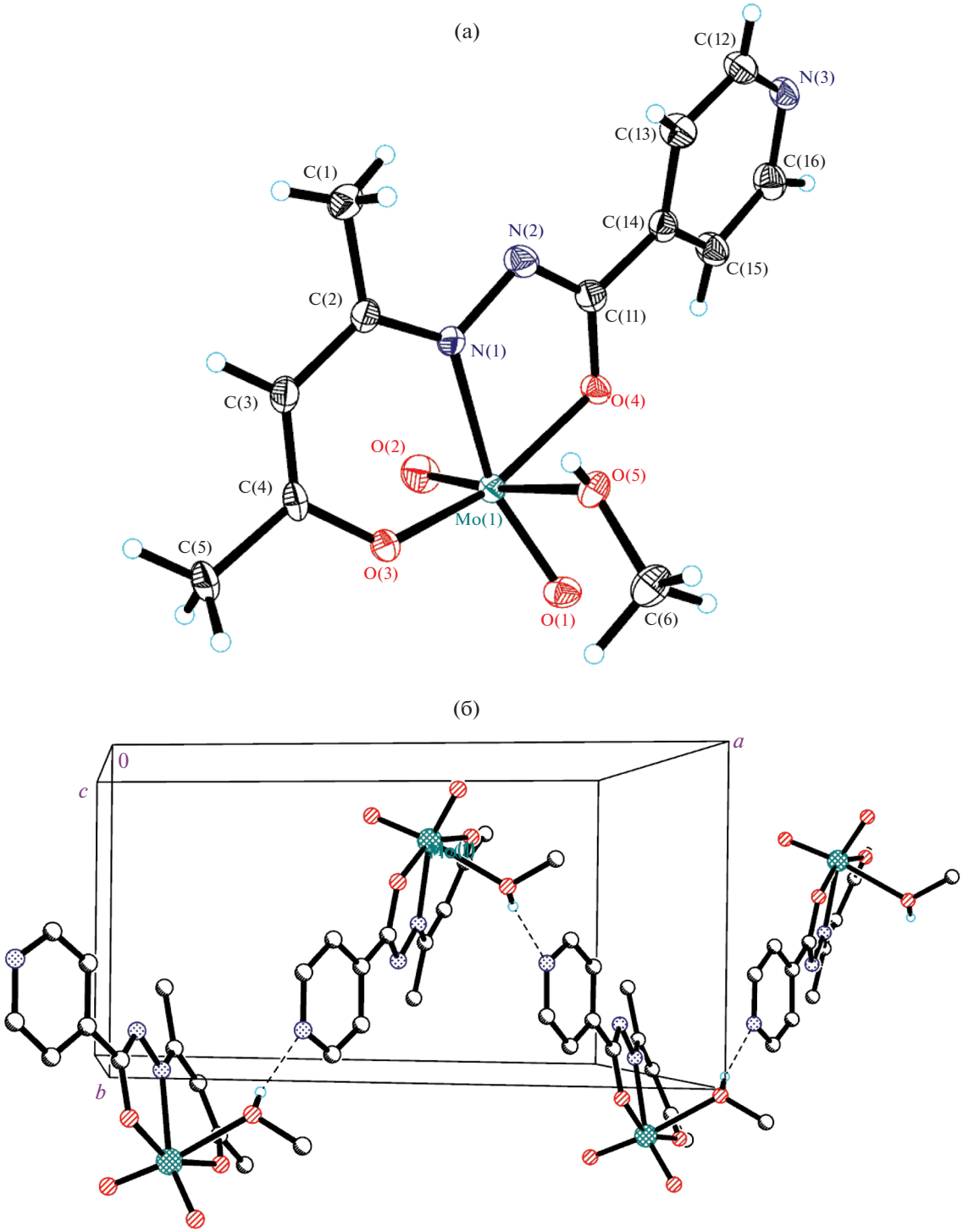


Рис. 1. Строение комплекса I. Основные межатомные расстояния (Å): Mo(1)–O(1) 1.706(2), Mo(1)–O(2) 1.690(2), Mo(1)–O(3) 1.960(2), Mo(1)–O(4) 2.009(2), Mo(1)–O(5) 2.333(2), Mo–N(1) 2.216(2) (а); упаковка структурных единиц в кристалле I (водородные связи показаны пунктиром) (б).

Mo–N(L^1) 2.219(2) Å), как и геометрические параметры водородной связи (MeOH)O–H...N(Py) (O–H 0.82(2), H...N 1.89(2), O...N 2.686(2) Å, угол OHN 171(2)°).

Сходное строение с комплексами I, II имеют еще пять соединений с основаниями Шиффа – тридентатными (O,N,O) *бис*(хелатными) гидразоновыми лигандами: MoO_2L^4 · MeOH **(III)** [22],

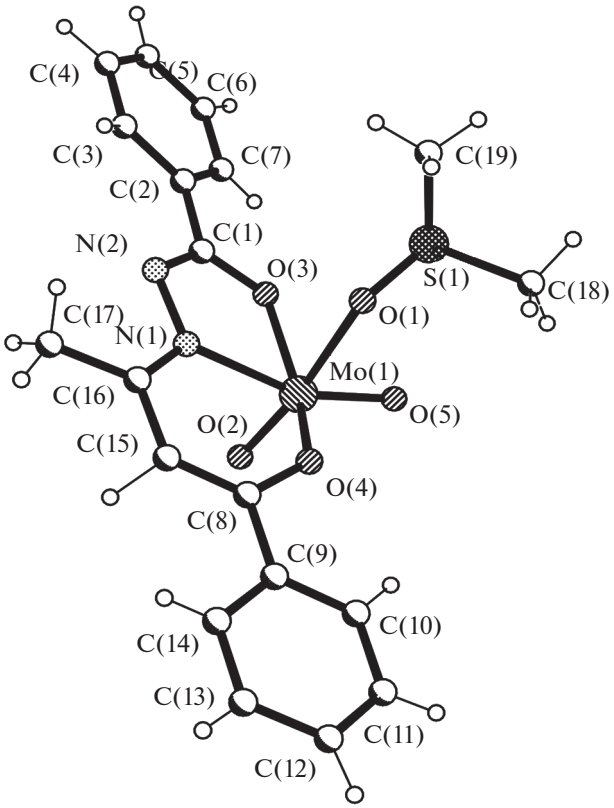


Рис. 2. Строение комплекса II. Основные межатомные расстояния (Å): Mo(1)–O(1) 2.316(3), Mo(1)–O(2) 1.682(3), Mo(1)–O(3) 1.995(3), Mo(1)–O(4) 1.943(3), Mo(1)–O(5) 1.708(3). Mo–N(1) 2.217(3).

$MoO_2L^5 \cdot OPPh_3$ **(IV)** [22], $MoO_2L^6 \cdot MeOH$ **(V)** [35], $MoO_2L^7 \cdot MeOH$ **(VI)** [35] и $MoO_2L^8 \cdot MeOH$ **(VII)** [27]; H_2L^4 – бензоилгидразон салицилового альдегида $C_{14}H_{13}N_2O_2$; H_2L^5 – бензоилгидразон бензоилацетона $C_{17}H_{14}N_2O_2$; H_2L^6 – (4-оксо-4-фенилбутан-2-илиден)изоникотиноилгидразид $C_{16}H_{15}N_3O_2$; H_2L^7 – (2,3-дигидроксибензилиден)бензогидразид $C_{14}H_{12}N_2O_3$; H_2L^8 – изоникотиноилгидразон салицилового альдегида $C_{13}H_{11}N_3O_2$. Геометрические параметры комплексов III–VII сопоставимы с аналогичными величинами в исследованных нами соединениях I, II: средние значения Mo–O(оксо) 1.694(3), 1.694(2), 1.697(2), 1.693(3), 1.696(3); Mo–N$(L^n)_{транс}$ 2.243(3), 2.226(4), 2.245(2), 2.245(2), 2.250(2); Mo–O$(L^n)_{цис}$ 1.961(3), 1.960(2), 1.958(1), 1.964(2), 1.965(2); Mo–O(Solv)$_{транс}$ 2.356(3), 2.239(2), 2.367(2), 2.359(3), 2.333(2) Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования дают основание полагать, что образование сольватокомплексов диоксомолибдена(VI) с гидразонами β-дикарбонильных соединений, как и комплексообразование других *d*-металлов [16, 23–25], сопровождается кольчато-цепной перегруппировкой циклической таутомерной формы гидразонов в линейную с последующим депротонированием и образованием пяти- и шестичленного металлоциклов.

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. *Moradi-Shoeili Z., Boghae D.M., Amini M. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 27. № 1. P. 26.
2. *Pasayat S., Dash S.P., Roy S. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 1.
3. *Kurbah S.D., Kumar A., Syiemlieh I. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 86. № 1. P. 1.
4. *Bikas R., Lippolis V., Noshiranzadeh N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 6. P. 999.
5. *Maurya M.R., Rana L., Avecilla F.* // Polyhedron. 2017. V. 126. P. 60.
6. *Xu W.-X., Xue L.-W., Zhang C.-X.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2014. V. 44. № 5. P. 713.
7. *Pisk J., Bilić L., Đaković M. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 70.
8. *Cordas C.M., Moura J.J.G.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 394. № 1. P. 53.
9. *Asha T.M., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 151.
10. *Kuriakose D., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 749.
11. *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.
12. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
13. *Абраменко В.Л., Сергиенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 10. С. 1645.
14. *Юсупов В.Г., Якимович С.И., Насирдинов С.Д., Парпиев Н.Я.* // Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. № 2. С. 415.
15. *Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю.* // Журн. орг. химии. 1982. Т. 18. № 4. С. 762.
16. *Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Якимович С.И., Парпиев Н.Я.* // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 3. С. 387.
17. *Худояров А.Б., Шарипов Х.Т., Юсупов В.Г., Парпиев Н.Я.* // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 9. С. 1113.

18. *Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Юсупов В.Г. и др.* // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 5. С. 551.
19. *Kraudelt H., Ludwig E., Schilde U., Uhlemann E.* // Z. Naturforsch. 1995. V. 51b. № 1. S. 95.
20. *Kargar H., Kia R., Froozandeh F. et al.* // Acta Crystallogr. 2011. V. E67. № 1. P. o209.
21. *Kargar H., Kia R., Moghadamm M., Tahir M.N.* // Acta Crystallogr. 2011. V. E67. № 2. P. o367.
22. *Banβe W., Ludwig E., Schilde U., Uhlemann E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd.621. № 8. S.1275.
23. *Ludwig E., Hefele H., Uhlemann E. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd.621. № 1. S. 23.
24. *Hefele H., Ludwig E., Uhlemann E. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 9. S. 1431.
25. *Banβe W., Ludwig E., Schilde U. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1995. V. 59. № 2-3. P. 730.
26. *Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 11. С. 1500.
27. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Миначева Л.Х. и др.* // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 1. С. 28.
28. *Илюхин А.В., Сергиенко В.С., Абраменко В.Л.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 912.
29. *Илюхин А.В., Сергиенко В.С., Абраменко В.Л.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 692.
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3.
31. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of G31.
32. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Суражская М.Д.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 475. https://doi.org/10.31857/S0044457X20040169
33. *Abramenko V.L., Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 13. P. 2031.
34. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
35. *Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 88. № 1. P. 63.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1739–1747

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЭКЗО- И ЭНДОЭНДРАЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДОПИРОВАННОГО МАГНИЕВОГО КЛАСТЕРА $Mg_{17}Ni$

© 2021 г. А. П. Мальцев[a, b, *], О. П. Чаркин[a, **]

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

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

*e-mail: maltsevaleksej@gmail.com

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

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.
После доработки 01.06.2021 г.
Принята к публикации 27.06.2021 г.

На основании DFT- и IRC-расчетов сопоставлены поверхности потенциальной энергии каналов гидрирования кластера $Mg_{17}Ni$. В “экзоэдральных” каналах сорбционные, постсорбционные и миграционные процессы атомов H полагаются локализованными на поверхности каркаса с максимальными барьерами ~14 ккал/моль. В “эндоэдральном” канале с барьером ~6 ккал/моль ключевую роль играют трансформации плоской конфигурации поверхностной NiH_4-группы в тетраэдрическую, при которой два ее нижних атома H мигрируют через внутреннюю полость и выходят на поверхностные позиции, инвертируя через квадратную и смежные треугольные грани в нижней половине каркаса. Протекание последнего процесса требует более мягких условий по сравнению с экзоэдральными каналами.

Ключевые слова: метод функционала плотности, влияние допанта, хранение водорода

DOI: 10.31857/S0044457X21120114

ВВЕДЕНИЕ

Магний является перспективным материалом для обратимого хранения водорода благодаря высокой емкости образующихся гидридов, однако его применение ограничено из-за ряда недостатков, к которым относятся высокие активационные барьеры сорбции-десорбции водорода и медленные скорости диффузии водорода через гидридный слой [1–3]. Эффективным способом улучшения кинетических характеристик считается введение каталитических добавок, таких как переходные 3*d*-металлы, и изменение микроструктуры сплавов с увеличением площади межфазных границ и уменьшением размеров зерен до субмикронных или наноразмерных [4, 5]. Тем не менее достигнутые результаты еще не полностью соответствуют требованиям для практического применения магниевых сплавов, а экспериментальное изучение наноразмерных материалов на основе магния, в том числе механизмов их гидрирования, сопровождается техническими трудностями. В связи с этим в последние годы быстро растет интерес к квантово-химическому изучению наноразмерных магниевых кластеров и моделированию элементарных процессов сорбции-десорбции водорода на металлических кластерах или магниевых поверхностях.

Благодаря интенсивному развитию методов масс-спектроскопии, ИК-спектроскопии в низкотемпературных инертных матрицах в совокупности с применением квантово-химических расчетов, стало возможным получать и идентифицировать наноразмерные смешанные магний-алюминиевые кластеры [6–10], гомоядерные магниевые кластеры [11] и их гидриды [12]. В последние годы активно проводятся квантово-химические расчеты гомоядерных магниевых кластеров Mg_n (n = 2–56) [13–18], особенно стремительно растет интерес к квантово-химическим расчетам малых магниевых кластеров. Так, в работах [19–21] проведены расчеты серии бериллий-допированных магниевых кластеров $Mg_nBe_m^Q$ (n = 1–20; m = 1, 2; Q = 0, –1), найдены глобальные минимумы структур, определены их энергетические характеристики, установлено, что наиболее стабильными являются кластеры $BeMg_9$, Be_2Mg_5, $Be_2Mg_5^-$ и $Be_2Mg_8^-$. Аналогичные расчеты выполнены для кластеров Mg_nSi (n = 3–12) [22], Mg_nZn_m (n = 1–5, m = 1, 2) [23], Mg_nZr (n = 1–11) [24], Mg_2B_n (n = 4–14) [25],

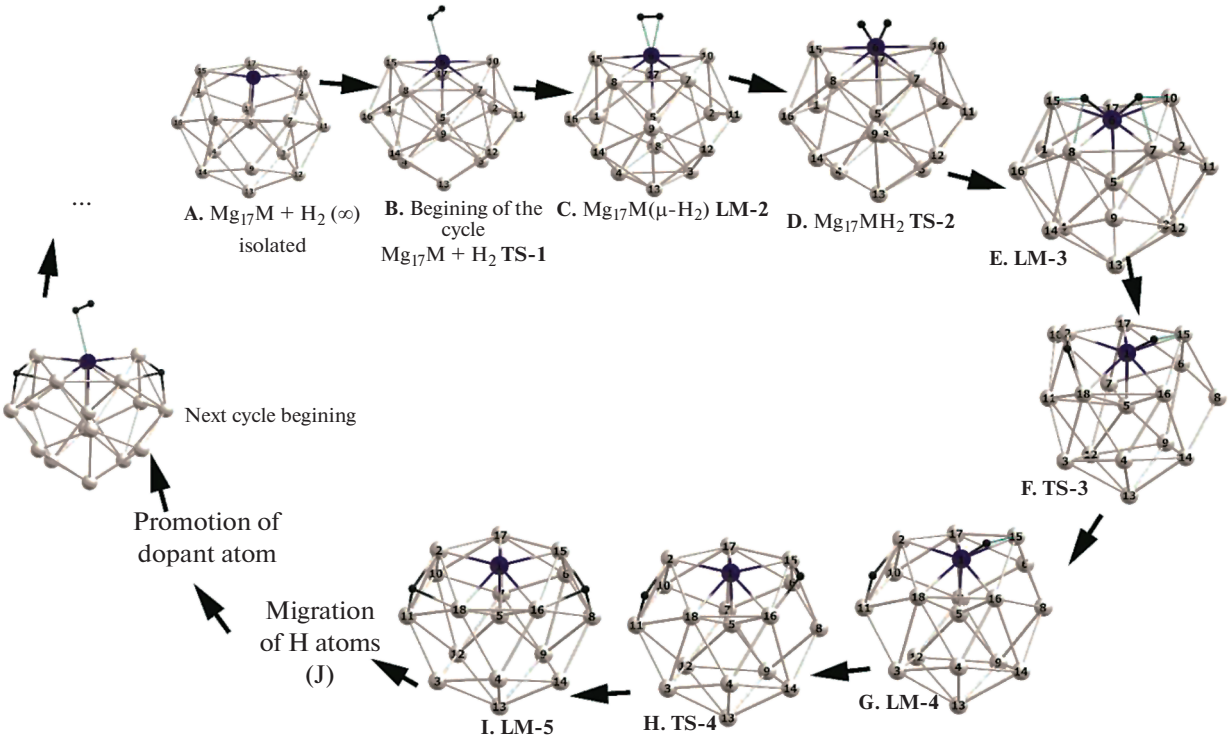


Рис. 1. Оптимизированные ключевые структуры интермедиатов и переходных состояний каталитического цикла реакций (1).

Mg_nX (X = Ge, C, Sn; n = 2–12) [26]. Для кластеров Mg_nZn_m и Mg_2B_n авторами работ [23 и 25] рассчитаны соответственно гидриды $Mg_nZn_mH_2$ и $Mg_2B_nH_2$, определены их геометрические и энергетические параметры. Показано, что энергия хемосорбции в кластерах, допированных Zr, варьируется от 20 до 30 ккал/моль, а энергия физической сорбции в кластерах Mg_2B_n составляет ~5 ккал/моль.

Значительный интерес представляет квантово-химическое моделирование элементарных реакций гидрирования допированных кластеров. Ранее эта проблема подробно исследовалась для родственных реакций наноразмерных алюминиевых кластеров, для которых были рассчитаны поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**) вдоль минимальных энергетических путей (**МЭП**) с участием допантов Mg, Si [27, 28], B, C, P, Ca [28] и атомов переходных металлов 3*d*- и 4*d*-периодов [29–32]. Реакции водорода с допированными магниевыми кластерами исследованы в меньшей степени. В работе [33] выполнены расчеты ППЭ гидрирования магний-алюминиевого кластера Mg_5Al_7Ni, а в работах [34, 35] – допированных магниевых кластеров Mg_nL (n = 2–10; M = Rh, Co), показано, что энергия присоединения молекулы H_2 составляет ~15–20 ккал/моль.

Недавно проведены расчеты ППЭ реакций гидрирования гомоядерного кластера Mg_{18} [36], допированных кластеров $Mg_{17}L$

$$Mg_{17}L + H_2 \rightarrow Mg_{17}LH_2 \quad (1)$$

с допантами L атомов переходных 3*d*-металлов от Ti до Ni [37], а также серии реакций типа (1) последовательного присоединения шести молекул H_2 к кластеру $Mg_{17}Ni$ [38]. Отвечающий им каталитический цикл изображен на рис. 1.

Согласно [36], барьеры перемещений атомов H на поверхности кластера Mg_{18} не превышают нескольких ккал/моль и свидетельствуют о возможности квазисвободной поверхностной миграции атомов H у родственных гомоядерных кластеров в условиях обычных или умеренно повышенных температур. Энергия гидрирования кластера Mg_{18} оценивается в ~5 ккал/моль, но осуществление этой реакции затруднено высоким активационным барьером сорбции и диссоциации молекулы H_2, достигающим ~30 ккал/моль. Замещение поверхностного атома Mg атомом L переходного 3*d*-металла снижает этот барьер до ~1–3 ккал/моль, так что в системах с допантами 3*d*-элементов сорбция H_2 и образование “первичного” дигидрида $Mg_{17}LH_2$ (**E**) должны проходить без существенных изменений энергии. Энергии образования $Mg_{17}LH_2$ (**E**) монотонно уменьшаются с уве-

личением порядкового номера допанта L от ~30 и ~20 ккал/моль у Ti и V до ~12 ккал/моль у Ni. В постсорбционном участке реакции лимитирующей является стадия очистки допанта M от связанных с ним атомов H. Соответствующие ей активационные барьеры тоже уменьшаются с увеличением порядкового номера допанта L от ~20 ккал/моль у Ti и V до ~10–12 ккал/моль у Ni [37, 38].

При последовательном присоединении первых шести (n = 6) молекул H_2 к кластеру $Mg_{17}Ni$ (параллельно со смещениями атомов H по поверхности) атом допанта тоже смещается с поверхностной позиции и погружается ("ныряет") во внутреннюю полость каркаса Mg_{17} на ~1.5 Å и более. В подобных "закрытых" внутренних позициях допант экранирован соседними атомами магния, затрудняющими его взаимодействие с новой молекулой H_2. Для восстановления каталитической активности допант должен быть возвращен ("промотирован") в открытое поверхностное положение. Оценки необходимых для этого энергий промотирования ($E_{пром}$) не превышают умеренных 4–6 ккал/моль у первых трех реакций (n = 3), но увеличиваются до ~20 ккал/моль при n = 6, так что промотирование становится лимитирующей стадией при увеличении n и может привести к обрыву цепочки циклов при скромном числе сорбированных молекул H_2. При значительных n картина еще усложняется одновременными структурными перестройками каркаса Mg_{17}, в ходе которых один или несколько атомов Mg выходят из состава каркаса в "надповерхностную" сферу и образуют внешние терминальные связи Ni–Mg, которые еще сильнее экранируют допант и тоже могут обрывать процесс последовательного гидрирования.

Настоящая работа является продолжением работ [36–38] и посвящена поиску способов обойти трудности, связанные с энергиями промотирования допанта, с использованием модифицированного цикла

$$H_{2n-2}Mg_{17}(NiH_2) + H_2 \rightarrow H_{2n}Mg_{17}(NiH_2), \quad (2)$$

в котором атом допанта Ni остается фиксированным в составе группы NiH_2 на открытой поверхностной позиции кластера $Mg_{17}Ni$ на всех участках МЭП от начальной структуры **A** до конечной **J** и не требует затрат энергии на промотирование.

Цель настоящей работы – расчет геометрических, энергетических и электронных характеристик ключевых структур, отвечающих особым точкам ППЭ серии реакций (2), и сравнение относительных энергий интермедиатов и активационных барьеров реакций (2) с аналогичными характеристиками реакций (1) гидрирования голого кластера $Mg_{17}Ni$ [36].

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Как и ранее [36–38], расчеты выполняли в рамках метода функционала плотности (**DFT**) BP86 [39] с использованием программы GAUSSIAN-09 [40] и базиса 6-31G*. Характер особых точек ППЭ контролировали расчетами частот нормальных колебаний и методом внутренней координаты реакции (irc). Согласно нашим DFT-расчетам синглетного и триплетного термов, выполненным ранее в [37], у всех локальных минимумов и переходных состояний вдоль рассмотренных минимальных энергетических путей равновесные структуры у обоих термов очень близки, а триплет лежит выше синглета на почти постоянную величину ~10 ккал/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция $H_{2n}Mg_{17}(NiH_2) + H_2 \rightarrow H_{2n+2}Mg_{17}(NiH_2)$

Начальный (сорбционный) участок ППЭ реакции (1), отвечающий присоединению первой молекулы H_2 к голому кластеру $Mg_{17}Ni$ и образованию первичного дигидрида $Mg_{17}NiH_2$ (**E**), ранее подробно рассматривался в [36]. На рис. 2 и 3 приведены ключевые структуры, отвечающие МЭП реакции

$$Mg_{17}(NiH_2) + H_2 \rightarrow H_2Mg_{17}(NiH_2), \quad (2а)$$

и молекулярные диаграммы

$$H_2Mg_{17}(NiH_2) + H_2 \rightarrow H_4Mg_{17}(NiH_2). \quad (2б)$$

На стадии сорбции присоединения второй молекулы H_2 к дигидриду $Mg_{17}NiH_2$ (**E**) образуется тетрагидрид $Mg_{17}NiH_4$ (**2E**) с группой NiH_4, расположенной над поверхностью магниевого каркаса на расстоянии ~1.23 Å. Дигидрид **E** и тетрагидрид **2E** разделены двумя барьерами ~7 ккал/моль, первый (**2B**) из которых отвечает физической сорбции молекулы H_2 и образованию комплекса μ-H_2, а последний – диссоциации молекулы водорода на атомы. Из сравнения молекулярных диаграмм на рис. 3 можно проследить ряд отличий реакций (1) и (2) на стадии сорбции. У реакции (2а) барьер физосорбции (**2B**) вдвое выше, чем у реакции (1). У реакции (1) диссоциация молекулы H_2 с образованием дигидрида $Mg_{17}NiH_2$ проходит в одну стадию (при одновременном образовании обоих симметричных мостиков Ni–H_b–Mg) с малоощутимым барьером (несколько десятых долей ккал/моль), в то время как у реакции (2а) распад H_2 на атомы протекает в две ступени с последовательным образованием первого и второго водородных мостиков, причем барьер диссоциации **2D** вполне ощутим и сопоставим с барьером физосорбции **2E** (~7 ккал/моль). Кроме того, в отличие от реакции (1), при переходе от дигидрида **E** к тетрагидриду **2E** реакция (2а) проходит через интермедиат NiH_3H (**2C***), в котором три ато-

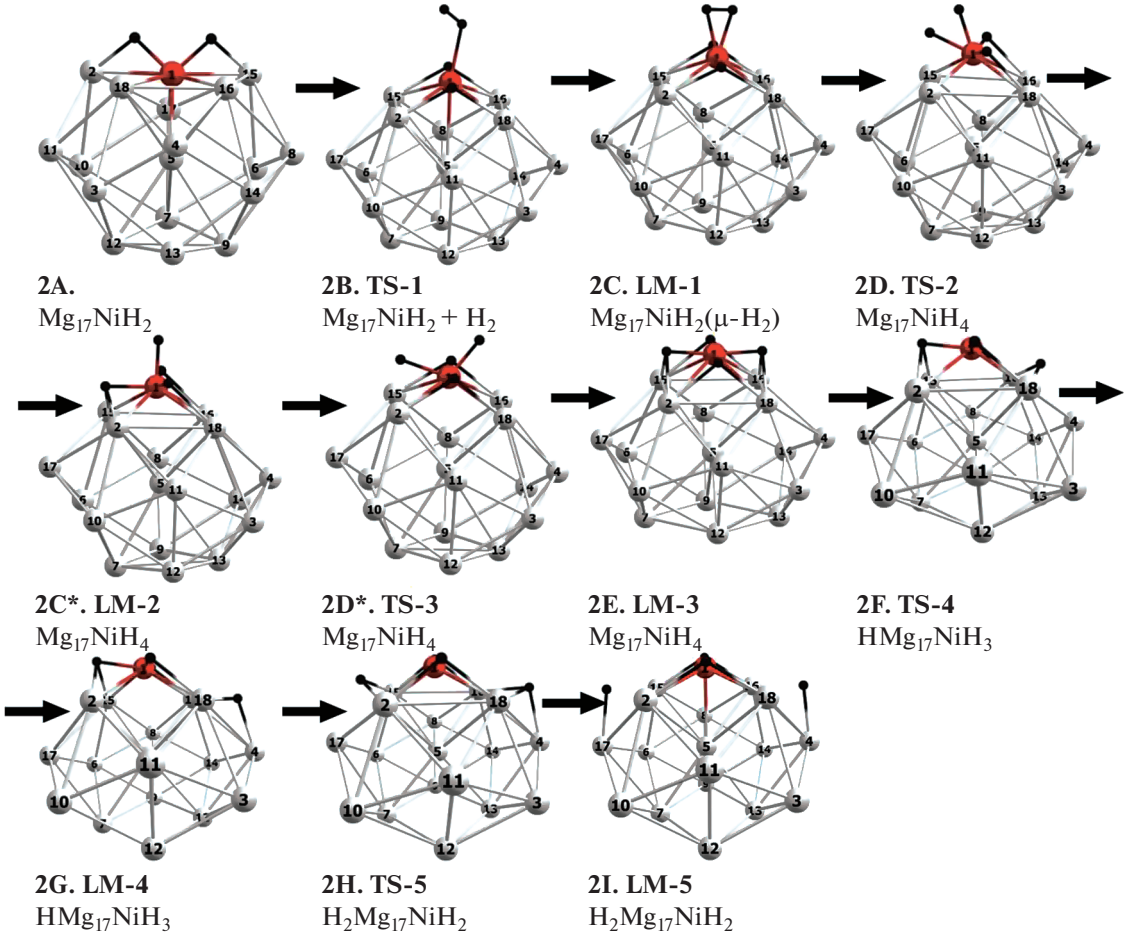


Рис. 2. Оптимизированные ключевые структуры интермедиатов и переходных состояний реакции $Mg_{17}NiH_2 + H_2 \rightarrow$ $\rightarrow H_2Mg_{17}(NiH_2)$ (2a).

ма H расположены на смежных гранях Mg–Mg–Ni, а четвертый атом H образует вертикальную терминальную связь NiH (рис. 2). Комплекс NiH_3H (**2C***) отделен от тетрагидрида **2E** небольшим барьером **2D*** ~1.5 ккал/моль.

Внутри сорбционного участка **2B**–**2C** реакции (2a) имеет место перестройка структуры магниевого каркаса, которая приближается к структуре сферически ароматичного кластера Mg_{17} [16] и с небольшими деформациями сохраняется на остальных стадиях (от **E** до **J**) не только у реакции (2a), но и в последующих реакциях присоединения третьей и четвертой молекул H_2. По сравнению с дигидридом $Mg_{17}NiH_2$ (**E**) длины связей Mg–Mg в тетрагидриде $Mg_{17}NiH_4$ (**2E**) укорачиваются на 0.05–0.1 Å, а их колебательные частоты увеличиваются на 5–10 $см^{-1}$. В квадратной группе NiH_4 тетрагидрида $Mg_{17}NiH_4$ (**2E**) атомы H располагаются в мостиковых позициях над магниевыми ребрами с расстояниями R(NiH) = 1.56 и R(MgH) = 2.08 Å и углом φ(MgHMg) = 100°. Энергия образования $Mg_{17}NiH_4$ (**2E**) при присоединении H_2 к дигидриду $Mg_{17}NiH_2$ (**E**) оценивается в ~4.6 ккал/моль.

Как и у реакции (1), по завершении сорбционной стадии и образовании тетрагидрида в реакции (2a) реализуется стадия “очистки допанта” за счет перемещения присоединившихся атомов H к удаленным граням или ребрам магниевого каркаса и образования интермедиатов **2G** и **2I'**. Активационные барьеры **2F** и **2H**, разделяющие интермедиаты **2E**, **2G** и **2I**, составляют 12.4 и 10.8 ккал/моль соответственно и сопоставимы с аналогичными барьерами **1F** и **1H**, рассчитанными в [36], в пределах нескольких ккал/моль. При сравнении диаграмм реакций (1) и (2), приведенных на рис. 3, можно видеть их подобие и полуколичественное сходство как в структурах, так и в положении ключевых структур на энергетической шкале. У обеих реакций лимитирующей остается стадия очистки допанта. Количественные отличия проявляются в том, что сорбционный барьер **2B** на 3.5 ккал/моль выше барьера **1B**,

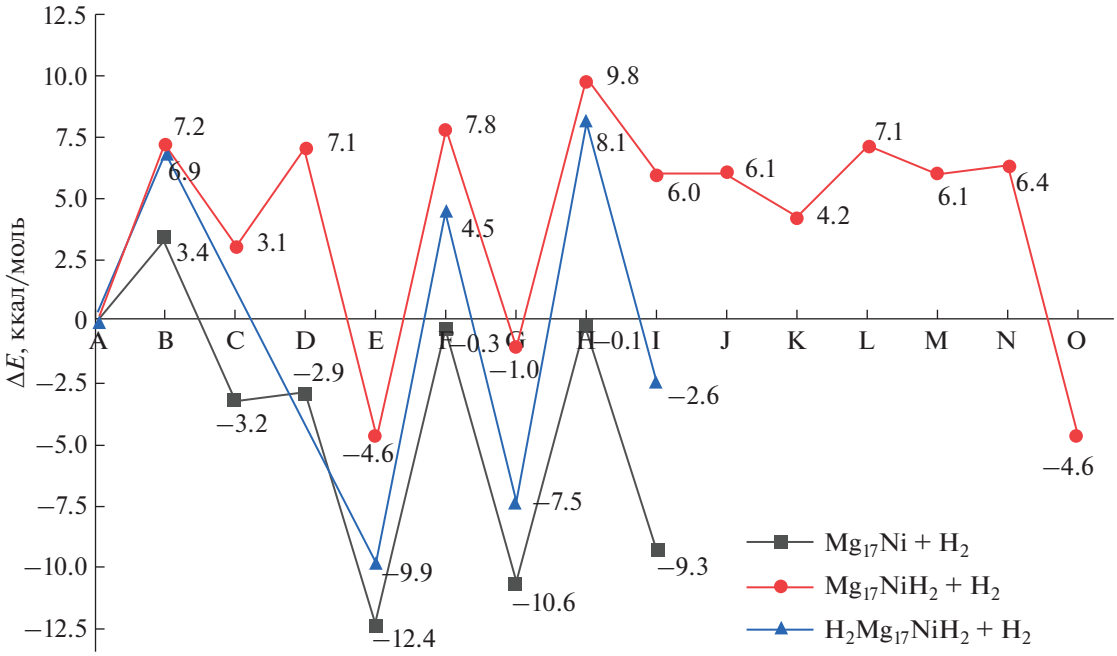


Рис. 3. Энергии ключевых структур интермедиатов и переходных состояний на первых трех циклах гидрирования $Mg_{17}Ni + H_2$ и $H_{2n-2}Mg_{17}NiH_2 + H_2$. Структуры и диаграммы реакции $Mg_{17}Ni + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_2$ (1) приведены в [36].

а постсорбционные барьеры **2F** и **2H** тоже на несколько ккал/моль выше аналогов **1F** и **1H**. Структура **2I** лежит на 6 ккал/моль выше изолированной системы $Mg_{17}NiH_2 + H_2$ и на 6 ккал/моль ниже диссоциационного предела $Mg_{17}Ni + 2H_2$. В отличие от (1), в реакции (2) допант везде остается фиксированным на “открытой” поверхностной позиции в составе группы NiH_2 и в структуре **2I** готов к присоединению следующей молекулы H_2 без затрат энергии на промотирование. Та же качественная картина с допантом, фиксированным на поверхностной позиции в структуре **3I**, получена в наших расчетах аналогичного цикла (2б), в котором к дигидридной группе NiH_2 присоединяется третья молекула H_2 и т. д.

В реакции (2б) двухэтапное гидрирование структуры $H_2Mg_{17}NiH_2$ (**2I**) в тетрагидрид $H_2Mg_{17}NiH_4$ может осуществляться двумя путями (рис. 4). Первый путь (верхний на рис. 4) начинается с сорбции третьей молекулы H_2 и образования интермедиата **3E*** с группой NiH_4, в котором удаленные атомы H локализованы в экваториальном поясе каркаса. На постсорбционном этапе удаленные атомы H смещаются из экватора в нижнюю полусферу каркаса с образованием более выгодной структуры тетрагидрида **3E**. На втором пути (нижнем на рис. 4) меняется последовательность этапов: он начинается с перемещения атомов H из экватора в нижнюю полусферу с образованием интермедиата $H_2Mg_{17}(NiH_2)$ (**3E****), в котором сохраняется группа NiH_2, и заканчивается сорбцией третьей молекулы H_2 с образованием того же тетрагидрата **3E**. Обоим каналам отвечают низкие потенциальные барьеры.

Поверхностная миграция атомов H проходит через пологие локальные минимумы **2K** и **2M**, отделенные от **I** и друг от друга барьерами **2J**, **2L** и **2N** (рис. S1), высота которых не превышает 3 ккал/моль. На последнем участке **2M**–**2N**–**2O** смещение атома H оказывается связанным с переориентацией группы NiH_2 и структурной перестройкой каркаса, которые сопровождаются суммарным выигрышем энергии интермедиата **2O** по сравнению с **2I** на ~10 ккал/моль (рис. 3). К такому же выигрышу энергии приводит сорбция третьей молекулы водорода и образование тетрагидрида $H_2Mg_{17}NiH_4$ (**E**) относительно изолированных реагентов $H_2Mg_{17}NiH_2 + H_2$. На первом пути он отвечает стадии сорбции, а на втором – сложной кооперативной перегруппировке, включающей одновременно миграцию атомов H, поворот группы NiH_2 и перестройку каркаса Mg_{17}.

Продолжение цикла с присоединением новых молекул водорода может следовать той же схеме аналогично рассмотренным выше циклам с активным центром NiH_2. Их ключевой стадией должна остаться очистка допанта с перемещениями пары атомов H из группы NiH_4 в предпочтительные поверхностные позиции **3G** и **3I** в экваторе каркаса, которые разделены друг от друга и

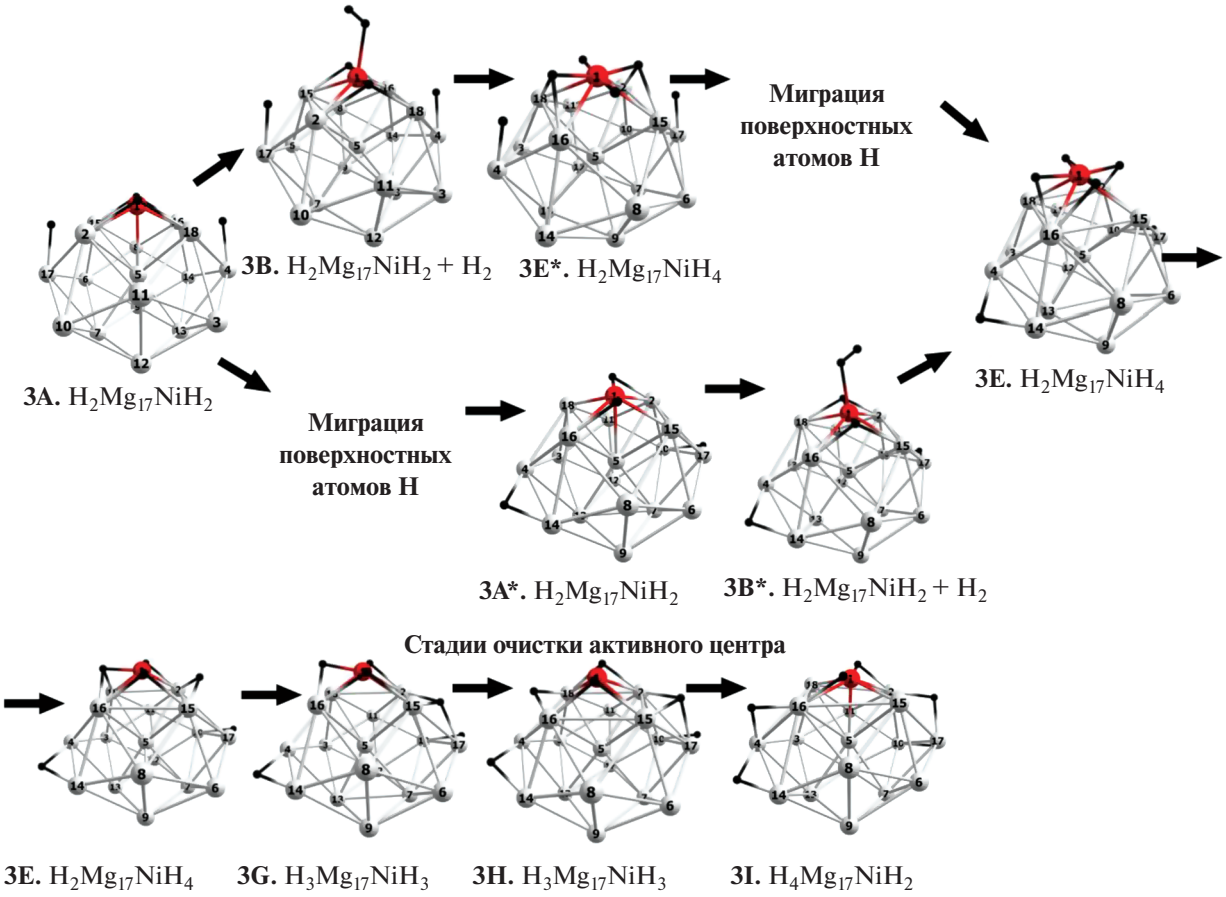


Рис. 4. Оптимизированные ключевые структуры интермедиатов и переходных состояний каталитического цикла гидрирования $H_2Mg_{17}NiH_2 + H_2$. Стадии поверхностной миграции изображены на рисунке S1 приложения.

от тетрагидрида **3E** активационными барьерами **3F** и **3H** ~14–16 ккал/моль.

Реакции "эндоэдрального" гидрирования

Обсуждаемые выше каналы относятся к реакциям "поверхностного гидрирования", в которых группа NiH_4 имеет квазиплоское строение и в которых перемещения и миграция присоединившихся атомов H происходят на поверхности кластера. У всех таких реакций очистка допанта от атомов H оказывается лимитирующей стадией с активационными барьерами **F** и **H**, которые нигде не опускаются ниже ~10–14 ккал/моль и служат препятствием для проведения этих реакций в мягких условиях.

Рассмотрим теперь альтернативный канал "эндоэдрального" гидрирования, в котором атомы водорода перемещаются с поверхности вглубь каркаса и мигрируют в его внутренней полости. Этот канал можно условно разбить на несколько стадий. Сначала один из присоединившихся атомов (ниже **H***) уходит с поверхности внутрь каркаса и включается в состав эндоэдрального мостика $Ni–H^*–Mg_c$ между допантом и центральным атомом Mg_c. После этого атом H* удаляется от допанта и мигрирует в нижнюю половину каркаса через систему промежуточных мостиков между атомом Mg_c и ребрами или гранями каркаса. Далее атом H* инвертирует через нижнее квадратное окно в каркасе, находящееся в *транс*-положении к допанту, выходит из внутренней полости на поверхность, занимает позицию над прилежащим ребром или гранью и далее может мигрировать обычным образом на другие поверхностные позиции кластера. Ключевые структуры вдоль одного из путей миграции и их относительные энергии (в ккал/моль) приведены на рис. 5. Более полный список структур и их полные энергии представлены на рис. S2.

Согласно расчетам, структура **1** с плоской NiH_4-группой не является энергетически предпочтительной. На ~1.2 ккал/моль ниже ее лежит интермедиат **3** с тетраэдрической группой $HNiH_3$, который отделен от **1** "входным" барьером ~6.5 ккал/моль. В ходе перегруппировки $NiH_4 \rightarrow HNiH_3$ между этими плоской и тетраэд-

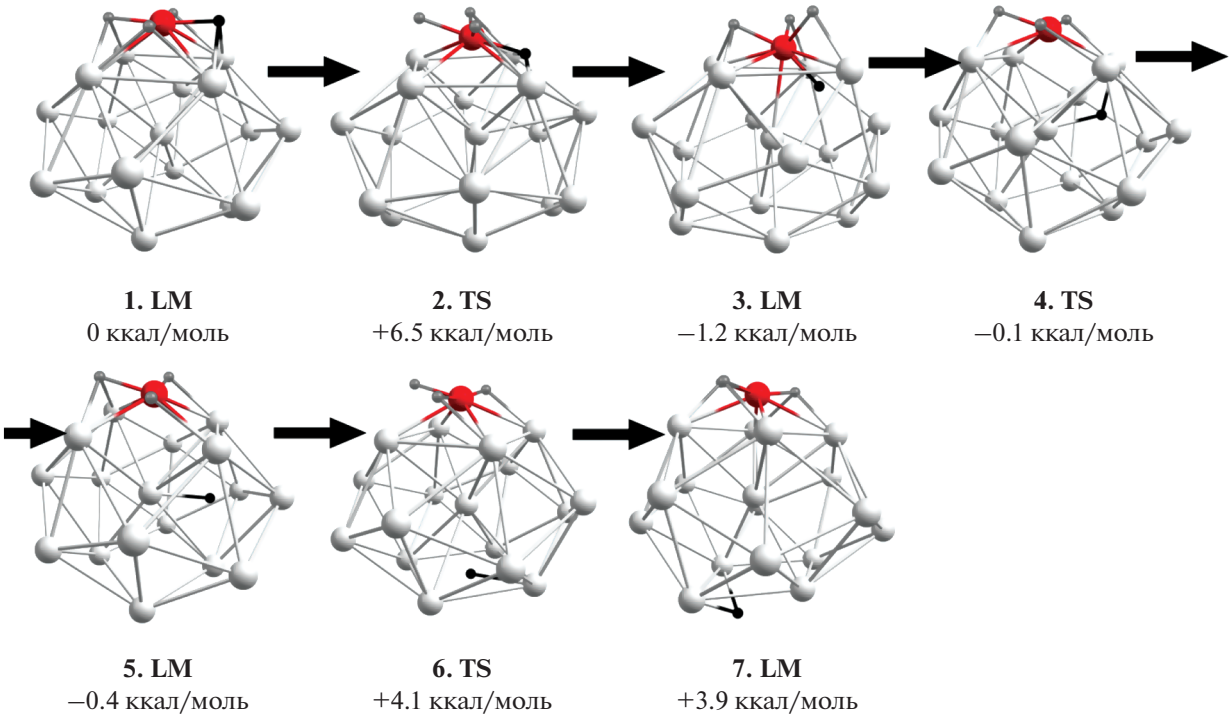


Рис. 5. Ключевые структуры вдоль внутреннего пути миграции атомов H.

рической формами три внешних атома H остаются координированными к верхним связям Ni–Mg, а четвертый атом H* инвертирует через смежное ребро Mg–Mg, растягивающееся при этом почти на 1 Å, опускается внутрь каркаса и включается в эндоэдральный треугольник $NiHMg_c$ с расстояниями R(NiH) = 1.57, R(Mg_cH) = = 2.10 и R($NiMg_c$) = 2.78 Å. Интермедиат **3** интересен тем, что, за исключением области, близкой к допанту, его ППЭ внутренней миграции атома H в лежащие ниже позиции представляет собой совокупность мелких локальных минимумов, разделенных низкими барьерами (не выше 1.5–2 ккал/моль), которые способствуют квазисвободной миграции H* при обычных или слегка повышенных температурах.

Аналогичные результаты получаются в расчетах последовательной инверсии обоих противолежащих атомов H плоской группы NiH_4 с образованием тетраэдрического изомера H_2NiH_2, в котором пара верхних атомов остается фиксированной в составе группы NiH_2, а два атома H перемещаются во внутреннюю полость с образованием эндоэдрального ромба $Ni(H)_2Mg_c$. В перегруппировке $NiH_4 \rightarrow H_2NiH_2$ (ее механизм см. на рис. S3 и S4 приложения) последние два атома H последовательно инвертируют через растягивающиеся смежные ребра примерно с одинаковым барьером ~6.5 ккал/моль на каждую инверсию, близким к барьеру перегруппировки $NiH_4 \rightarrow HNiH_3$. В обоих случаях этот входной инверсионный барьер оказывается вдвое ниже барьеров **G** и **H** очистки допанта в реакциях (1) и (2). Отметим, что, в отличие от вполне ощутимого входного барьера при трансформации плоской NiH_4-группы в тетраэдрическую, выходной инверсионный барьер ~4 ккал/моль представляет меньше трудностей для миграции атомов H из внутренней полости на поверхность через нижнее “окно” каркаса. По мере выхода атомов H из полости к группе NiH_2 может присоединиться новая молекул H_2 с образованием плоской группы NiH_4 и началом нового цикла. Можно полагать, что эндоэдральное гидрирование будет проходить в более мягких условиях, чем экзоэдральное. Можно также полагать, что эндоэдральный канал представляет интерес и для обратного процесса десорбции с легким переходом поверхностных атомов H во внутреннюю полость через нижнее окно и с умеренным барьером выхода на поверхность через образование плоской группы NiH_4 с последующим освобождением молекулы H_2 из комплекса $Mg_{17}NiH_2(\mu\text{-}H_2)$.

Отметим, что попытки оценить возможности удлинения цепочек из следующих друг за другом циклов типа (1) или (2) пока преждевременны. По мере увеличения n и заполнения поверхности атомами H картина может усложняться из-за нарастания искажений каркаса Mg_{17} с разрывом напряженных ребер Mg–Mg, образованием более

крупных 5- и 6-атомных “окон” и появлением новых каналов перемещения атомов H с поверхности во внутреннюю полость каркаса и обратно. Важность каркасных деформаций и перегруппировок с увеличением *n* была продемонстрирована ранее на примере последовательно гидрированных алюминиевых кластеров $Al_{44}H_n$ и $Al_{86}H_m$ [41]. Связи Mg–Mg менее прочны и более лабильны по сравнению со связями Al–Al, и следует ожидать, что при гидрировании магниевых кластеров “каркасные” эффекты должны проявляться еще более отчетливо. Эти вопросы являются предметом наших дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Ключевые структуры интермедиатов и переходных состояний на пути поверхностной миграции атомов водорода в случаях, когда: а) поверхностная миграция предшествует стадии сорбции и б) стадии сорбции предшествуют стадиям поверхностной миграции.

Рис. S2. Ключевые структуры на пути внутренней миграции атомов водорода в кластере $Mg_{17}NiH_4$ и их полные энергии.

Рис. S3. Ключевые структуры интермедиатов и переходных состояний на пути образования кластера $Mg_{17}NiH_4$ с тетраэдрической группой $(NiH_4)_{Td}$ с двумя внутренними атомами водорода.

Рис. S4. Ключевые структуры интермедиатов и переходные состояния на пути образования кластера с тетраэдрической группой H_2Mg_{17} (NiH_4) Td, с двумя внутренними атомами H и последующими этапами очистки активного центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yartys V.A., Lototskyy M.V., Akiba E. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 7809. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212
2. *Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 45. P. 29212. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033
3. *Ouyang L., Liu F., Wang H. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154865. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865
4. *Yao X., Lu G.* // Chin. Sci. Bull. 2008. V. 53. P. 2421. https://doi.org/10.1007/s11434-008-0325-2
5. *Huang L.J., Wang H., Liu J.W. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 835. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.029
6. *Wang H., Ko Y.J., Zhang X. et al.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 124309. https://doi.org/10.1063/1.4869104
7. *Luo Z., Grover C.J., Reber A.C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 4307. https://doi.org/10.1021/ja310467n
8. *Grover C.J., Reber A.C., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 2243301. https://doi.org/10.1063/1.4985093
9. *Lu B.J., Li X.-T., Zhao Y.-J. et al.* // AIP Adv. 2017. V. 7. P. 095023. https://doi.org/10.1063/1.5000792
10. *Zhang L., Ma X., Guo X. et al.* // J. Clust. Sci. 2020. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01803-w
11. *Kaufmann A., Kornath A., Zoermer A. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 3851. https://doi.org/10.1021/ic902485z
12. *Wang X., Andrews L.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11511. https://doi.org/10.1021/jp046410h
13. *Janecek S., Krotscheck E., Liebrecht M. et al.* // Eur. Phys. J. D. 2011. V. 63. P. 377. https://doi.org/10.1140/epjd/e2011-10694-2
14. *Köhn A., Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 711. https://doi.org/10.1039/B007869G
15. *Heidari I., De S., Ghazi S.M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 12307. https://doi.org/10.1021/jp204442e
16. *Xia X., Kuang X., Lu C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 677. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07322
17. *Jellinek J., Acioli P.H.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 10919. https://doi.org/10.1021/jp020887g
18. *Duanmu K., Roberto-Neto O., Machado F.B.C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 13275. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03080
19. *Zhang F., Zhang H., Xin W. et al.* // Scientific Reports. 2020. V. 10. P. 6052. https://doi.org/10.1038/s41598-020-63237-8
20. *Zeng L., Wei X.-F., Liang M.-K. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2020. V. 182. P. 109795. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109795
21. *Zeng L., Deng P.-J., Bi J., Zhu B.-C.* // J. Comput. Chem. 2020. P. 1885. https://doi.org/10.1002/jcc.26359
22. *Zhu B.-C., Zhang S., Zeng L.* // Int. J. Quantum. Chem. 2020. V. 120. P. 26143. https://doi.org/10.1002/qua.26143
23. *Li Z., Zhao Z., Zhou Z. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 199 P. 585. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.049
24. *He C., Chen Y., Sheng Y.* // Eur. Phys. J. D. 2019. V. 73. P. 90. https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90521-6

25. *Kumar A., Vyas N., Ojha A.K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 12961. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.018
26. *Zeng L., Liang M.-K., Wei X.-F. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2020. V. 33. https://doi.org/10.1088/1361-648X/abc401
27. *Henry D.J., Yarovsky I.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 2565. https://doi.org/10.1016/10.1021/jp809619q
28. *Wang L., Zhao J., Zhou Z. et al.* // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 2509. https://doi.org/10.1016/10.1002/jcc.21239
29. *Kochnev V.K., Charkin O.P., Klimenko N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 65. https://doi.org/10.1134/S0036023610010134
30. *Guo L.* // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 3458. https://doi.org/10.1021/jp310833y
31. *Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1479. https://doi.org/10.1134/S0036023613120073
32. *Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1558. https://doi.org/10.1134/S0036023616120135
33. *Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1238. https://doi.org/10.1134/S0036023615100137
34. *Trivedi R., Bandyopadhyay D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 12727. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.122
35. *Trivedi R., Bandyopadhyay D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 20113. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.007
36. *Maltsev A.P., Charkin O.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 185. https://doi.org/10.1134/S0036023620020114
37. *Maltsev A.P., Charkin O.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1204. https://doi.org/10.1134/S0036023620080100
38. *Charkin O.P., Maltsev A.P.* // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 2308. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00211
39. *Becke A.D.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 98. P. 5648. https://doi.org/10.1063/1.464304
40. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian, 09. Revision A.02 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
41. *Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O.* // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.007

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1748–1753

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 538.915

ВЛИЯНИЕ ПОПРАВКИ НА КУЛОНОВСКОЕ САМОДЕЙСТВИЕ 3*d*-ЭЛЕКТРОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $CoGeN_2$, $CrGeN_2$, $MnSiN_2$ И $MnGeN_2$

© 2021 г.
В. Б. Кольцов[a], *, М. С. Михайлова[a]

[a] *Московский институт электронной техники, пл. Шокина, 1, Москва, 124498 Россия*

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

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.
После доработки 15.06.2021 г.
Принята к публикации 16.06.2021 г.

Электронная структура рассчитана для новых кристаллов $CoGeN_2$, $CrGeN_2$, $MnSiN_2$ и $MnGeN_2$ со структурой халькопирита в антиферромагнитной (АФМ) и ферромагнитной (ФМ) фазах. Установлено, что АФМ-состояние является энергетически выгодным для всех четырех материалов. Впервые изучены электронные свойства $CoGeN_2$ и $CrGeN_2$ с помощью двух обменно-корреляционных функционалов, а именно GGA-PBE и PBE0. Второй подход отличается от первого устранением ошибки кулоновского самодействия сильно коррелированных 3*d*-электронов. Например, без учета этой ошибки ширина запрещенной зоны в $CoGeN_2$, $MnSiN_2$ и $MnGeN_2$ в АФМ-фазе составляет 0.11. 1.45 и 0.91 эВ, а с учетом – 1.46, 3.47 и 1.37 эВ соответственно. Соединение $CoGeN_2$ без учета ошибки самодействия проявляет свойства металла для обоих ориентаций спина, а с ее учетом является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.38 эВ для спина вверх и 1.77 эВ для спина вниз. Рассматриваемые кристаллы являются перспективными материалами для приложений магнитоэлектроники.

Ключевые слова: халькопирит, антиферромагнетик, электронная структура, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21120084

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведется поиск эффективных материалов для спиновой электроники. Один из подходов состоит в сплавлении известных и хорошо изученных полупроводниковых материалов с атомами переходных 3*d*-элементов. В частности, большое внимание уделяется исследованию полупроводников $A^{III}B^{V}$, легированных Mn, таких как GaMnAs, GaMnN, и кремния, легированного 3*d*-переходными элементами (Si : T, T = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [1]. В работе [2] исследованы магнитные свойства сплавов InMnSb с целью поиска эффективных материалов спинтроники. Теоретические аспекты материалов, содержащих подсистему сильно коррелированных 3*d*-электронов, рассмотрены в работах [3–5] с привлечением модельных и априорных функционалов обменно-корреляционного потенциала. В работе [5] исследовано локальное обменное взаимодействие *s*-электронов валентной зоны с 3*d*-электронами Mn, причем обменный интеграл рассчитан с использованием точных атомных волновых функций. Температура Кюри фазового перехода из ферромагнитного (**ФМ**) в парамагнитное состояние определена через понижение полной энергии за счет спиновой поляризации в расчете на одну формульную единицу.

Поиск перспективных материалов для спинтроники ведется также путем исследования полусплавов Гейслера [6]. Инверсные сплавы Гейслера X_2YZ (X = Cr; Y = Co, Ni; Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) выявили ферримагнитный порядок, обусловленный взаимодействием магнитных моментов атомов Cr–Cr, поэтому они являются перспективными кандидатами для применения в сканирующей туннельной микроскопии для исключения паразитного поля, индуцированного в случае наконечника из ФМ-материала [7].

Халькопириты с кристаллической структурой относятся к семейству материалов на основе цинковой обманки. Халькопириты, легированные Mn, такие как $CdGeP_2$ [8], $ZnSnAs_2$ [9] и $ZnGeP_2$ [10], демонстрируют ФМ-упорядочение с температурой Кюри 320, 329 и 312 K соответственно.

Следует подчеркнуть, что в контексте спиновой электроники большое внимание уделяется

спин-поляризованным полуметаллическим системам [6, 11]. Но сегодня можно говорить о новом направлении исследований, посвященном антиферромагнитной (**АФМ**) спинтронике [12–14]. Поэтому поиск перспективных материалов для использования в спинтронике является актуальной задачей современности. В настоящей работе исследовано электронное строение новых соединений со структурой халькопирита при помощи двух обменно-корреляционных функционалов энергии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все представленные здесь расчеты были выполнены на основе базиса проекционно-присоединенных волн (projector augmented waves, PAW) [15] с использованием программного пакета ABINIT [16]. Гибридный функционал обменно-корреляционной энергии рассчитывали в приближении PBE0 [17], которое состоит из двух слагаемых: полулокального вклада, основанного на обобщенном градиентном приближении (GGA-PBE) [18], и обменной энергии в приближении Хартри–Фока (**ХФ**, HF). Таким образом, обменно-корреляционная энергия в подходе PBE0 является суммой двух слагаемых, в которую энергия ХФ включается при помощи параметра смешивания α. Параметр $\alpha = 0.25$ рекомендуется использовать при расчетах электронной структуры материалов, содержащих *d*(*f*)-переходные элементы.

Применение функционалов E_{xc}^{PBE} ($\alpha = 0$) и E_{xc}^{PBE0} ($\alpha = 0.25$) дает возможность оценить влияние ошибки кулоновского самодействия (**ОКС**, self-interaction error, SIE) сильно коррелированных 3*d*-электронов на электронный энергетический спектр кристаллов, содержащих 3*d*-элементы Cr, Co и Mn. Применение гибридного функционала PBE0 привело к значительно лучшему согласию теоретических и экспериментальных значений кинетических коэффициентов A_2B_6 [19, 20].

Симметрия рассматриваемых здесь кристаллов описывается пр. гр. *Pna*21 (№ 33), а магнитная точечная группа для АФМ-фазы – *m*'*m*2'. Элементарная ячейка рассматриваемых здесь кристаллов ABN_2 имеет четыре формульные единицы ($Z = 4$) и содержит 16 атомов. Базис элементарной ячейки определяется тройкой взаимно перпендикулярных векторов $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, модули которых равны a, b, c. Базис обратной решетки – это тройка взаимно перпендикулярных векторов $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$, модули которых равны $2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$. Последние определяют положения точек высокой симметрии в первой зоне Бриллюэна, приведенные координаты которых равны $X(1/2,0,0)$, $\Gamma(0,0,0)$, $U(1/2,0,1/2)$, $Z(0,0,1/2)$, $S(1/2,1/2,0)$, $T(0,1/2,1/2)$, $R(1/2,1/2,1/2)$, $Y(0,1/2,0)$. Однако расчеты выполняются после умножения приведенных координат на π. Например, после умножения координаты точки R составляют $(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$. Именно эти точки зоны Бриллюэна изображены ниже на рисунках.

Магнитные свойства кристаллов рассчитывали в ФМ- и АФМ-фазах как с учетом ОКС, так и без учета последней. Оба подхода оперируют плотностью электронов с противоположными спинами $s_\uparrow$ и $s_\downarrow$, т.е. в результате самосогласованного вычисления мы получаем разность $(n(s_\uparrow, \mathbf{r}) - n(s_\downarrow, \mathbf{r}))$, интеграл которой после умножения на магнетон Бора дает магнитный момент элементарной ячейки. Этот подход в программе ABINIT реализуется выбором режима с двумя спиновыми поляризациями для волновой функции и плотности электронов. Тогда подход без учета ОКС ($\alpha = 0$) вообще не содержит внешних параметров, а учитывая ОКС, мы имеем дело только с единственным параметром – $\alpha = 0.25$. Это полный спин-поляризованный подход, в котором нет необходимости использовать эмпирические параметры U и J.

Элементарные ячейки рассматриваемых кристаллов содержат четыре атома переходного 3*d*-металла, которые являются попарно симметрично-эквивалентными. Например, в кристалле $CoGeN_2$ эквивалентными являются атомы (Co_1, Co_3) и (Co_2, Co_4). Это сильно упрощает реализацию режима расчета в ФМ- или АФМ-фазе. Для режима ФМ следует задать начальные максимальные значения спинов атомов Co как (3, 3, 3, 3), для АФМ – (3, –3, 3, –3). Удачный выбор начального приближения приводит к ускорению процесса сходимости самосогласованных расчетов.

Базис плоских волн определяется максимальной кинетической энергией 60 Ry с сеткой 54 × × 64 × 50 для волновой функции, более плотная сетка – максимальной энергией 240 Ry с сеткой 108 × 128 × 100 для расчета электронной плотности и потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энергетический спектр электронов кристалла $CoGeN_2$ представлен на рис. 1. За реперный уровень энергии электронов принята энергия Ферми. Последняя расположена в запрещенной зоне, как в классическом полупроводнике. Нами установлено, что верхняя часть валентной зоны образована *p*-состояниями атомов Ge и N. Эти состояния доминируют и в нижней части зоны проводимости.

Парциальные плотности PDOS двух различных атомов Co показаны на рис. 2. Кривые демонстрируют значительную симметричную неэк-

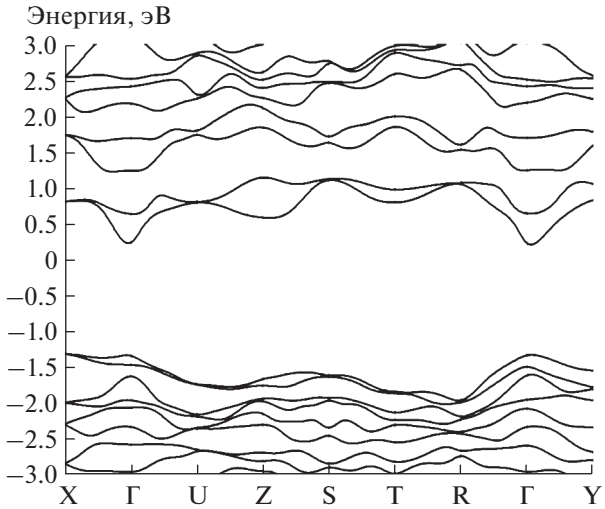


Рис. 1. Энергетические зоны электронов кристалла $CoGeN_2$ в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

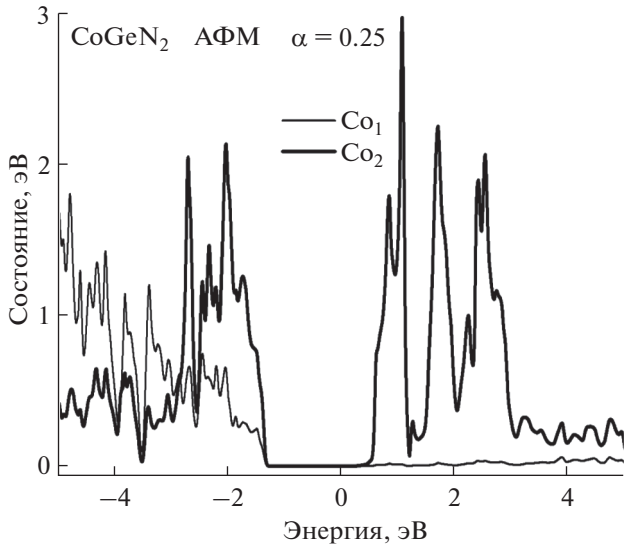


Рис. 2. Парциальная плотность 3*d*-состояний Co в кристалле $CoGeN_2$, полученная с учетом ОКС.

вивалентность двух атомов кобальта в элементарной ячейке. Как видно из рис. 2, 3*d*-электроны атомов Co движутся в узких энергетических зонах, а значения PDOS большие. Без учета ОКС 3*d*-электронов ($\alpha = 0$) вычисления дают непрямую запрещенную зону в направлении Γ–*Z*, равную 0.11 эВ. Включение в расчет ОКС ($\alpha = 0.25$) приводит к непрямозонному полупроводнику с запрещенной зоной $\varepsilon_g = 1.46$ эВ в направлении Γ–*X*. Поскольку 3*d*-электроны атомов Co представляют собой сильно коррелированную подсистему фермионов, целесообразно применение гибридного функционала PBE0. Рассчитанные без учета ОКС ($\alpha = 0$) магнитные моменты атомов Co_1, Co_2, Co_3 и Co_4 имеют значения 2.23, –2.23, 2.23 и –2.23 μ_B, а с учетом поправок ($\alpha = 0.25$) – 2.64, –2.64, 2.64 и –2.64 μ_B соответственно. Полный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю.

Кривые дисперсии электронов валентной зоны, полученные в кристалле $CrGeN_2$ без учета ОКС 3*d*-электронов, пересекают уровень Ферми. Ближайшая малая щель расположена на ~0.6 эВ выше уровня Ферми, который погружен в валентную зону.

Найденные без учета ОКС ($\alpha = 0$) магнитные моменты атомов Cr_1, Cr_2, Cr_3 и Cr_4 имеют значения 3.02, –3.02, 3.02 и –3.02 μ_B, а с учетом ОКС ($\alpha = 0.25$) – 3.19, –3.19, 3.19 и –3.19 μ_B соответственно. Полный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю.

Учет ОКС ($\alpha = 0.25$) не приводит к каким-либо заметным изменениям зонных кривых, приведенных на рис. 3. Уровень Ферми погружен в заполненные состояния валентной зоны. Результаты расчета PDOS 3*d*-электронов (рис. 4), реализованные с

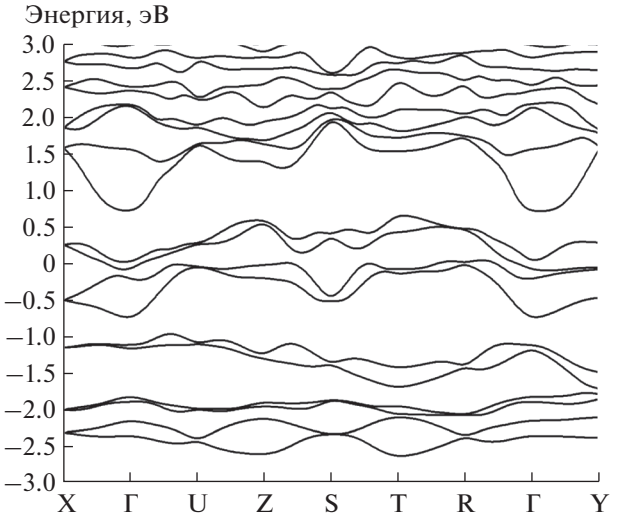


Рис. 3. Энергетические зоны электронов кристалла $CrGeN_2$ в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

учетом ОКС, показывают значительные изменения в локализации $n(E)$ Cr.

Электронные энергетические зоны кристалла $MnSiN_2$, найденные с пренебрежением ОКС (рис. 5), приводят к локализации уровня Ферми внутри запрещенной зоны, как в полупроводнике. Кристалл имеет непрямую запрещенную зону в направлении RT–X, равную 1.45 эВ.

Магнитные моменты атомов Mn_1, Mn_2, Mn_3 и Mn_4 в элементарной ячейке, найденные без учета ОКС ($\alpha = 0$), имеют значения 3.97, –3.97, 3.97 и –3.97 μ_B соответственно, а с учетом ОКС они равны 4.25, –4.25, 4.25 и –4.25 μ_B. Полный магнит-

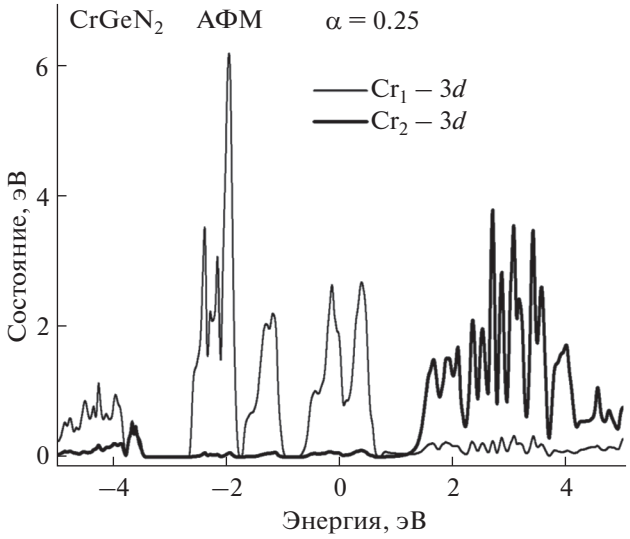


Рис. 4. Парциальная плотность 3*d*-состояний Cr в кристалле $CrGeN_2$, полученная с учетом ОКС.

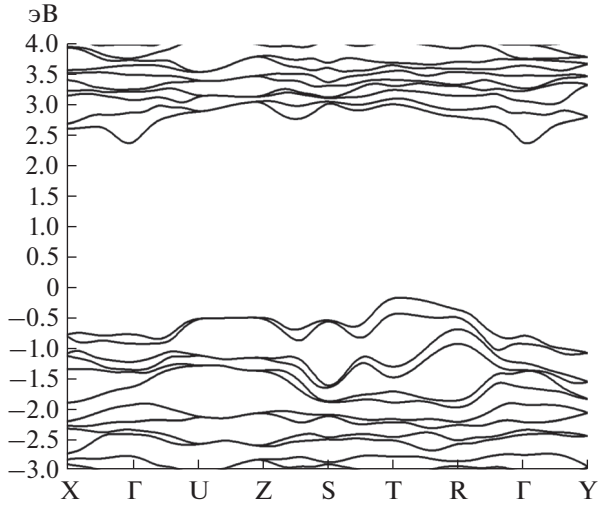


Рис. 5. Энергетические зоны электронов кристалла $MnSiN_2$ в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

ный момент элементарной ячейки равен нулю. Учет ОКС приводит к увеличению ширины запрещенной зоны материала $MnSiN_2$, а также к значительному изменению PDOS 3*d*-электронов атомов Mn в сравнении с результатами, полученными с пренебрежением ОКС (рис. 6).

Игнорируя поправку на ОКС ($\alpha = 0$), мы установили, что в кристалле $MnGeN_2$ уровень Ферми немного смещен в сторону зоны проводимости. Кристалл имеет непрямую запрещенную зону в направлении Т–Г, равную 0.91 эВ.

Без учета поправки на ОКС рассчитанные магнитные моменты атомов Mn_1, Mn_2, Mn_3 и Mn_4 имеют значения 3.97, –3.97, 3.97 и –3.97 μ_B, однако учет ОКС приводит к значениям 4.24, –4.24, 4.24 и –4.24 μ_B соответственно. Суммарный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю. Энергетические зоны электронов в кристалле $MnGeN_2$, полученные с поправками на ОКС ($\alpha = 0.25$), представлены на рис. 7. Хорошо видно, что уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны и смещен в сторону зоны проводимости. Кристалл имеет непрямую запрещенную зону в направлении Т–Г, равную 1.37 эВ.

Кривые PDOS атомов Mn представлены на рис. 8. Они рассчитаны с учетом ОКС для подсистемы 3*d*-электронов. Кривые, соответствующие неэквивалентным атомам Mn в элементарной ячейке, показывают распределение 3*d*-электронов по энергии. Кривые PDOS, представленные на рис. 8, заполняют более широкие энергетические интервалы как в валентной зоне, так и в зоне проводимости по сравнению с таковыми, полученными без учета поправок на ОКС.

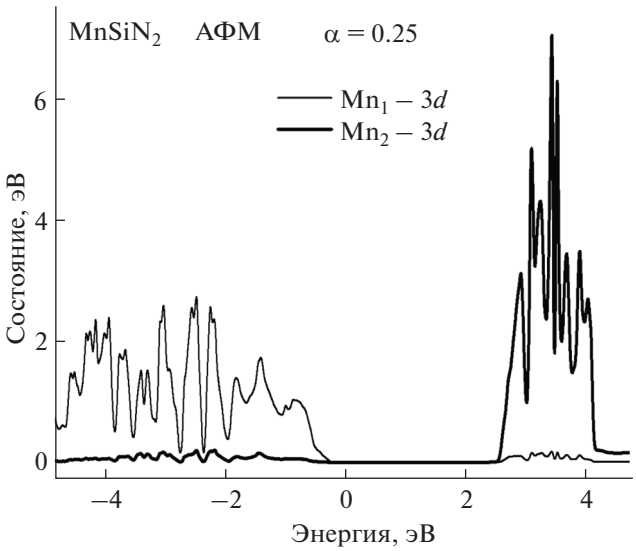


Рис. 6. Парциальная плотность 3*d*-состояний Mn в кристалле $MnSiN_2$, полученная с учетом ОКС.

Соединения $MnGeN_2$ и $MnSiN_2$ ранее исследовались на основе PAW в рамках обменно-корреляционного функционала GGA, но только в ФМ-фазе [21]. Магнитные моменты на элементарную ячейку, найденные здесь в ФМ-фазе для кристаллов $MnGeN_2$ и $MnSiN_2$, равны 20.0 μ_B. Эти значения очень хорошо согласуются с таковыми, рассчитанными на формульную единицу для обоих кристаллов [21], которые составляют 5.0 μ_B.

Недавние публикации, посвященные электронному строению соединений $HgCX_2$ [22, 23], свидетельствуют о возрастании интереса к мате-

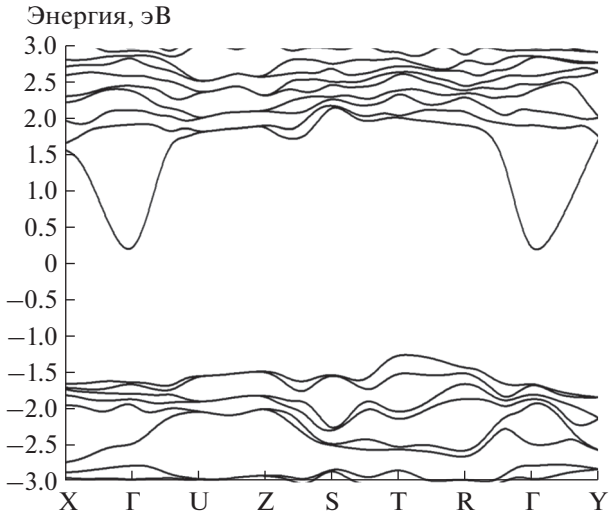


Рис. 7. Энергетические зоны электронов кристалла $MnGeN_2$ в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

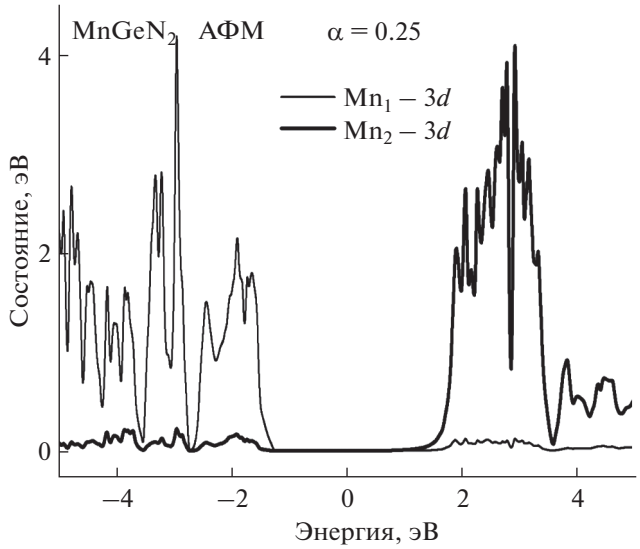


Рис. 8. Парциальная плотность 3*d*-состояний Mn в кристалле $MnGeN_2$, полученная с учетом ОКС.

риалам, изоструктурным рассмотренным в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронные свойства кристаллических халькопиритов $CoGeN_2$, $CrGeN_2$, $MnSiN_2$ и $MnGeN_2$ были изучены в АФМ- и ФМ-фазах. Результаты расчетов показали, что учет ошибки кулоновского самодействия приводит к значительному изменению энергии 3*d*-электронов переходных металлов в кристалле. Результаты, полученные нами в АФМ- и ФМ-фазах, показывают значительное влияние учета ошибки кулоновского самодействия на значения ширины запрещенной зоны кристаллов. Разность полных энергий $E_{ФМ}-E_{АФМ}$ составляет 1.70, 0.41, 1.54 и 1.33 эВ для материалов $CoGeN_2$, $CrGeN_2$, $MnSiN_2$ и $MnGeN_2$ соответственно. Это значения указывают на более устойчивое состояние АФМ по сравнению с ФМ. Рассмотренные кристаллы являются перспективными материалами для приложений магнитоэлектроники.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang Z.Z., Partoens B., Kai Chang et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 15. P. 155201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155201
2. *Marenkin S., Kochura A., Fedorchenko I. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 3. P. 268. https://doi.org/10.1134/S0020168516030110
3. *Yarzhemsky V.G., Murashov S.V., Izotov A.D.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 89. https://doi.org/10.1134/S0020168516020175
4. *Yarzhemsky V.G., Murashov S.V., Izotov A.D.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 1131. https://doi.org/10.1134/S0020168517110176
5. *Yarzhemsky V.G., Murashov S.V., Izotov A.D.* // Inorg. Mater. 2017. V. 55. P. 1. https://doi.org/10.1134/S0020168519010187
6. *Graf T., Felser C., Parkin S.S.P.* // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001
7. *Susanta K. Mohanta, Yongxue Tao, Xiaoyan Yan et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 430. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.055
8. *Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L949. https://doi.org/10.1007/s10948-005-2154-8
9. *Choi S., Cha G.B., Hong S. et al.* // Solid State Commun. 2002. V. 122. № 3–4. P. 165. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00094-7
10. *Cho S., Choi S., Cha G.B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. № 25. P. 257203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.257203
11. *Pogorily A., Ryabchenko S., Tovstolytkin A.* // Ukr. J. Phys. Rev. 2010. V. 6. № 1. P. 37.
12. *Gomonay E.V., Loktev V.M.* // Low Temp. Phys. 2014. V. 40. № 1. P. 22. https://doi.org/10.1063/1.4862467
13. *Kravchuk V.P., Gomonay O., Sheka D.D. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 18. P. 184429. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.184429
14. *Grytsiuk S., Hanke J.-P., Hoffmann M. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1038/s41467-019-14030-3
15. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953

16. *Gonze X., Jollet F., Abreu Araujo F. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2016. V. 205. № 8. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003
17. *Novák P., Kuneš J., Chaput L. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2006. V. 243. № 3. P. 563. https://doi.org/10.1002/pssb.200541371
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
19. *Malyk O.P., Syrotyuk S.V.* // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 139. № 11. P. 387. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.039
20. *Malyk O.P., Syrotyuk S.V.* // J. Electron. Mater. 2018. V. 47. № 8. P. 4212. https://doi.org/10.1007/s11664-018-6068-1
21. *Naveh D., Kronik L.* // Phys. Status Solidi B. 2006. V. 243. № 9. P. 2159. https://doi.org/10.1002/pssb.200666806
22. *Basalaev Yu.M., Basalaeva M.Yu.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1007. https://doi.org/10.1134/S0022476620070021
23. *Basalaev Yu.M., Basalaeva M.Yu., Duginova E.B. et al.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1839. https://doi.org/10.1134/S002247662012001X

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1754–1761

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.882,546.47,544.032.4,544.016.3,544.31.031,544.332.2.031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБАТОВ ЦИНКА $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_{34}O_{87}$. *p–x*-СЕЧЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $ZnO–Nb_2O_5$

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

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

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

Поступила в редакцию 14.06.2021 г.
После доработки 07.07.2021 г.
Принята к публикации 12.07.2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования в системе $ZnO–Nb_2O_5$ в интервале температур 1223–1465 K. Установлено, что насыщенный пар над системой во всем диапазоне составов конденсированной фазы состоит из атомов цинка, молекул кислорода и незначительного количества молекул ZnO. Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений и активностей компонентов, построено *p–x*-сечение полной *p–T–x* фазовой диаграммы при температурах 1353 и 1443 K. По 2-му и 3-му законам термодинамики найдены стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования ниобатов цинка: $\Delta_f H^\circ_{298}(Zn_3Nb_2O_8) = -2992.0 \pm 30.2$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(ZnNb_2O_6) = -2292.4 \pm 19.9$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(Zn_2Nb_{34}O_{87}) = -33056.1 \pm 15.0$ кДж/моль, а также их энтальпии образования из простых оксидов: $(Zn_3Nb_2O_8) = -50.0 \pm 20.0$ кДж/моль, $(ZnNb_2O_6) = -40.5 \pm 15.0$ кДж/моль, $(Zn_2Nb_{34}O_{87}) = -90.9 \pm 15.0$ кДж/моль.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, процессы парообразования, фазовая диаграмма, стандартные энтальпии образования, гетерофазные реакции

DOI: 10.31857/S0044457X21120047

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системам на основе широкозонных полупроводниковых оксидов SnO_2 (3.54 эВ) и ZnO (3.37 эВ) обусловлен их оптическими, электрофизическими, каталитическими и сенсорными свойствами. Эти соединения принадлежат к группе прозрачных проводящих оксидов (Transparent conducting oxides – **TCO**). Пленки TCO применяются в качестве прозрачных контактных слоев для светодиодов и солнечных элементов, дисплеев, наноматериалы на основе ZnO, SnO_2 обладают уникальной сенсорной и каталитической активностью, высокой фоточувствительностью к УФ-излучению, находят применение в качестве полевых транзисторов, эмиссионных дисплеев, люминесцентных материалов. Однако чистые ZnO и SnO_2 имеют достаточно ограниченное применение в связи с их высоким электросопротивлением, поэтому практически всегда они легируются донорными примесями (Al, Ga, Nb, Ta и др.). Кроме повышенного интереса к физическим свойствам пленок и различных наноматериалов на основе ZnO, допированных Ta и Nb [1–9], в последнее время отмечается повышенное внимание и к системам $ZnO–Ta_2O_5$, $ZnO–Nb_2O_5$, обусловленное существованием в них смешанных оксидов $ZnTa_2O_6$, $Zn_3Ta_2O_8$, $ZnNb_2O_6$ и $Zn_3Nb_2O_8$. Керамики на основе перечисленных соединений являются перспективными материалами в СВЧ-электронике. Сочетание высокой диэлектрической проницаемости, электрической добротности, низкого температурного коэффициента диэлектрической проницаемости обусловливает применение керамик Zn–Nb–Ta–O в качестве материалов для подложек СВЧ-микросхем, диэлектрических резонаторов или фильтров в микроволновом диапазоне [10–13]. Соединения $Zn_3Ta_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ и их комбинации могут быть использованы как низковольтные катодолюминесцентные люминофоры в дисплеях с автоэлектронной эмиссией или вакуумно-люминесцентных индикаторах [14–16]. Различные составы систем $ZnO–Ta_2O_5$ и $ZnO–Nb_2O_5$ используются в органическом гетерогенном и фото-

катализе при разложении токсичных органических веществ в окружающей среде [17, 18].

Физические и физико-химические свойства любого оксидного материала сильно зависят от методов и условий их получения. Существует два основных подхода к получению оксидных материалов. Первый связан с газофазными процессами, второй – с использованием растворов. “Растворные” методы, как и газофазные, часто связаны с высокими температурами (до 1400°C), так как для получения необходимых свойств материал, полученный из раствора, подвергается длительному высокотемпературному отжигу. Поэтому для контролируемого синтеза полифункциональных оксидных материалов с заданным катионным и анионным составом исключительно важным является знание их термодинамических характеристик и исследование термодинамики процессов парообразования. Необходимо подчеркнуть, что основное внимание должно уделяться исследованию состава газовой фазы, определению абсолютных величин парциальных давлений, главным образом парциальному давлению кислорода, определению стандартных энтальпий образования сложных оксидов, энергий Гиббса образования твердых растворов, построению p–x- и p–T-сечений полных p–T–x фазовых диаграмм оксидных систем. До настоящего времени достаточно подробно исследованы T–x-сечения систем $ZnO–Ta_2O_5$ и $ZnO–Nb_2O_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокотемпературные исследования процессов парообразования и термодинамических свойств системы $ZnO–Nb_2O_5$ во всем диапазоне составов выполнены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы на приборе МС 1301. В работе использовали кварцевые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~100. Нагрев камеры Кнудсена осуществляли печью сопротивления, температуру измеряли Pt/Pt(Rh)-термопарой и поддерживали с точностью ±1°C.

По данным работы [19], в квазибинарной системе $ZnO–Nb_2O_5$ образуются три сложных оксида: $Zn_3Nb_2O_8$ (3 : 1), $ZnNb_2O_6$ (1 : 1) и $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ (2 : 17), находящихся в равновесии до 1085°C с четырьмя гетерогенными областями: [ZnO + + $Zn_3Nb_2O_8$] (**I**), [$Zn_3Nb_2O_8$ + $ZnNb_2O_6$] (**II**), [$ZnNb_2O_6$ + $Zn_2Nb_{34}O_{87}$] (**III**) и [$Zn_2Nb_{34}O_{87}$ + Nb_2O_5] (**IV**). Ниже температуры 1085°C соединение (2 : 17) неустойчиво, оставшиеся два соединения разделены тремя гетерогенными областями: [ZnO + + $Zn_3Nb_2O_8$] (**I**), [$Zn_3Nb_2O_8$ + $ZnNb_2O_6$] (**II**) и [$ZnNb_2O_6$ + Nb_2O_5] (**V**). Необходимо отметить, что соединения (1 : 1) и (3 : 1) плавятся конгруэнтно при температурах 1312 и 1405°C соответственно, а соединение (2 : 17) – инконгруэнтно с температурой перитектики 1415°C. При температуре 1350°C ниобат цинка состава (1 : 1) претерпевает полиморфное превращение – низкотемпературная модификация α-$ZnNb_2O_6$ переходит в высокотемпературную β-$ZnNb_2O_6$.

Работы по исследованию термодинамики парообразования системы $ZnO–Nb_2O_5$ до настоящего времени не проводились, в то время как парообразование индивидуальных оксидов подробно описано в многочисленных исследованиях [20–23]. Согласно этим работам, процесс парообразования оксида цинка протекает конгруэнтно, насыщенный пар состоит в основном из атомов Zn и молекул O_2. Подобная природа насыщенного пара, несмотря на свою простоту, делает проблематичным использование в масс-спектральных исследованиях платиновых камер Кнудсена из-за растворения в них цинка [24–26]. Поэтому процесс парообразования оксидов и оксидных систем, содержащих в паре атомы металла, всегда сопровождается монотонным, неконтролируемым уменьшением парциального давления металла и увеличением давления кислорода [25, 26]. Однако анализ литературных данных по фазовым диаграммам систем $ZnO–SiO_2$, $Nb_2O_5–SiO_2$ и $ZnO–Nb_2O_5–SiO_2$ [27, 28] показал, что при исследовании системы $ZnO–Nb_2O_5$ в интервале температур 1200–1400 K могут быть использованы кварцевые камеры Кнудсена. Постоянство измеряемых ионных токов при парообразовании в гетерогенных фазовых областях системы, а также отсутствие силиката цинка в нелетучих остатках после испарения по данным РФА, доказывает, что оксид кремния может использоваться как инертный материал относительно исследуемой системы в данном интервале температур.

Сублимация Nb_2O_5 в интервале температур 1100–1400°C происходит инконгруэнтно с переходом в газовую фазу молекул кислорода и образованием различных конденсированных оксидов, составы которых, по данным [29–34], находятся в области $Nb_{12}O_{29}–Nb_{53}O_{132}$. Более низкая летучесть оксида ниобия по сравнению с оксидом цинка позволяет рассматривать указанную систему в процессе парообразования в интервале температур 1200–1500 K в рамках двухкомпонентной системы как

$$N_{ZnO} + N_{Nb_2O_5} = 1, \quad (1)$$

где N_{ZnO} ($N_{Nb_2O_5}$) – мольная доля оксида цинка (оксида ниобия).

В работе были исследованы процессы парообразования образцов системы $ZnO–Nb_2O_5$ составов 90, 75, 60, 50, 40, 11 мол. % ZnO. Синтез первых четырех образцов проводили отжигом гомо-

Таблица 1. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой $ZnO–Nb_2O_5$, $T = 1353$ K

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		p_{Zn}	p_{O_2}	p_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{Nb_2O_5}$
ZnO	Кнудсен	1.22×10^{-5}	0.43×10^{-5}	7.57×10^{-10}	1.65×10^{-5}	1	0
	Замкнутый объем	1.08×10^{-5}	0.54×10^{-5}	7.51×10^{-10}	1.62×10^{-5}		
$ZnO + Zn_3Nb_2O_8$	Кнудсен	1.22×10^{-5}	0.43×10^{-5}	7.57×10^{-10}	1.65×10^{-5}	1	0.016
	Замкнутый объем	1.08×10^{-5}	0.54×10^{-5}	7.51×10^{-10}	1.62×10^{-5}		
$Zn_3Nb_2O_8 + ZnNb_2O_6$	Кнудсен	7.63×10^{-6}	2.68×10^{-6}	3.73×10^{-10}	1.03×10^{-5}	0.51	0.12
	Замкнутый объем	6.72×10^{-6}	3.36×10^{-6}	3.71×10^{-10}	1.01×10^{-5}		
$ZnNb_2O_6 + Nb_2O_5$	Кнудсен	1.91×10^{-6}	0.67×10^{-6}	4.48×10^{-11}	2.58×10^{-6}	0.062	1
	Замкнутый объем	1.63×10^{-6}	0.82×10^{-6}	4.43×10^{-11}	2.45×10^{-6}		

генизированных смесей чистых оксидов ниобия и цинка в платиновых тиглях на воздухе при $T = 1173$ K в течение 30 ч, чистоту и фазовый состав которых контролировали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Образец состава 11 мол. % ZnO получен непосредственно в ходе масс-спектрального эксперимента отжигом в эффузионной камере при $T > 1360$ K тщательно гомогенизированной системы $ZnNb_2O_6 + Nb_2O_5$ состава 88.9 мол. % Nb_2O_5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Требования, предъявляемые к экспериментальной работе, выполняемой с использованием кварцевых эффузионных камер, не позволили нам методом изотермического испарения [35] в одном опыте найти величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над всеми фазовыми областями системы $ZnO–Nb_2O_5$. Поэтому нами выполнено три изотермических эксперимента по частичной сублимации фазовых систем I, II, V при $T = 1353$ K и четыре аналогичных эксперимента по фазовым системам I–IV при $T = 1443$ K. Выполненная таким образом работа по исследованию процессов сублимации и знание термодинамических характеристик оксида цинка [20–23] свидетельствуют о том, что насыщенный пар над системой состоит главным образом из атомов цинка и молекул кислорода. Однако, по данным [36], в газовой фазе присутствуют молекулы ZnO, парциальное давление которых практически на три порядка ниже, чем основных компонентов. Расчет величин парциальных давлений атомов цинка и молекул кислорода был выполнен согласно уравнению Герца–Кнудсена и условию конгруэнтной сублимации оксида цинка в условиях эффузионного эксперимента:

$$(p_{Zn}/\sqrt{M_{Zn}})/(p_{O_2}/\sqrt{M_{O_2}}) = 2. \quad (2)$$

В табл. 1 и 2 приведены результаты этих расчетов. Там же представлены значения величин парциальных давлений при сублимации оксида цинка в замкнутом объеме, когда в процессе парообразования выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз:

$$p_{Zn}/p_{O_2} = 2. \quad (3)$$

При этом были использованы рассчитанные нами значения константы равновесия реакции:

$$ZnO(г) = Zn(г) + 0.5O_2 \quad (4)$$

по экспериментальным результатам работы [36]. По найденным таким образом величинам парциальных давлений было построено $p–x$-сечение полной $p–T–x$ фазовой диаграммы системы (рис. 1, 2) при температурах 1353 и 1443 K.

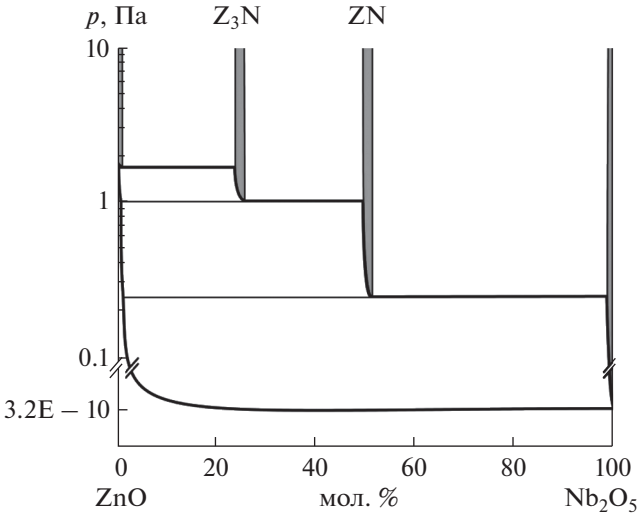


Рис. 1. $p–x$-сечение фазовой диаграммы системы $ZnO–Nb_2O_5$ при $T = 1353$ K.

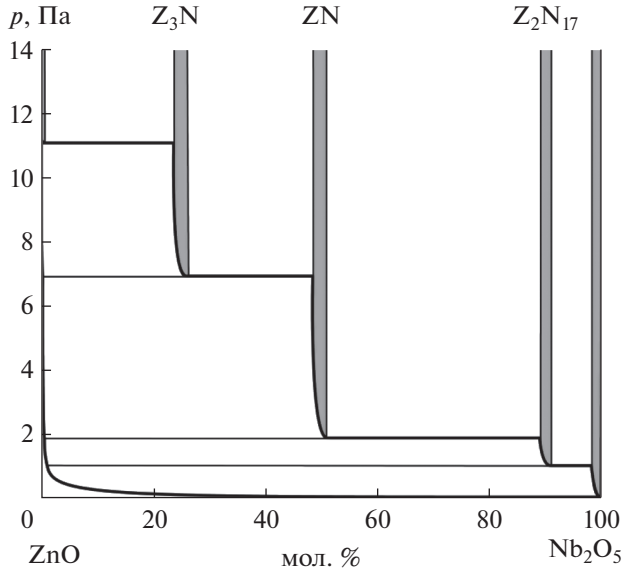


Рис. 2. *p–x*-сечение фазовой диаграммы системы $ZnO–Nb_2O_5$ при $T = 1443$ K.

Для определения стандартных энтальпий образования ниобатов цинка были рассчитаны энтальпии следующих гетерофазных реакций:

$$ZnO(к) = Zn(г) + 0.5O_2, \quad (5)$$

$$Zn_3Nb_2O_8(к) = ZnNb_2O_6(к) + 2Zn(г) + O_2, \quad (6)$$

$$ZnNb_2O_6(к) = Nb_2O_5(к) + Zn(г) + 0.5O_2, \quad (7)$$

$$ZnNb_2O_6(к) = 1/17Zn_2Nb_{34}O_{87}(к) + 15/17Zn(г) + 15/34O_2, \quad (8)$$

$$Zn_2Nb_{34}O_{87}(к) = 17Nb_2O_5(к) + 2Zn(г) + O_2. \quad (9)$$

Определение энтальпий реакций (5)–(9) было выполнено по 2-му и 3-му законам термодинамики. При определении по 2-му закону исследовали температурные зависимости величин, пропорциональных константам равновесий реакций (5)–(9), записанные в силу конгруэнтной сублимации оксида цинка в виде $k^*(5, 7) = (I_{Zn}T)^{1.5}$, $k^*(6, 9) = (I_{Zn}T)^3$ и $k^*(8) = (I_{Zn}T)^{45/34}$.

Расчет стандартных энтальпий реакций (5)–(9) выполняли по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов (табл. 3).

Здесь следует подчеркнуть, что приведенные значения энтальпий могут содержать определенную систематическую ошибку, связанную с обогащением поверхностного слоя исследуемой системы в процессе парообразования нелетучим оксидом ниобия Nb_2O_5, который может затруднять сублимацию оксида цинка. Не исключено, что в этих экспериментах пентаоксид ниобия будет сохранять свой первоначальный стехиометрический состав, так как процесс парообразования системы протекает при относительно высоком давлении кислорода (табл. 1, 2). Пересчет энтальпий реакций (5)–(9) к температуре 298.15 K был выполнен по известным теплоемкостям: $c_p^\circ(Zn_г) = 20.79$ Дж/(моль K), $c_p^\circ(O_{2г}) = 29.35$ Дж/(моль K), $c_p^\circ(ZnO_к) = 40.25$ Дж/(моль K) [38, 39], $c_p^\circ(Nb_2O_{5к}) = 131.95$ Дж/(моль K) [37, 38] и теплоемкостям смешанных оксидов, рассчитанным по правилу

Таблица 2. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой $ZnO–Nb_2O_5$, $T = 1443$ K

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		p_{Zn}	p_{O_2}	p_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{Nb_2O_5}$
ZnO	Кнудсен	8.05×10^{-5}	2.83×10^{-5}	9.75×10^{-9}	10.90×10^{-5}	1	0
	Замкнуый объем	7.14×10^{-5}	3.57×10^{-5}	9.70×10^{-9}	10.70×10^{-5}		
$ZnO + Zn_3Nb_2O_8$	Кнудсен	8.05×10^{-5}	2.83×10^{-5}	9.75×10^{-9}	10.90×10^{-5}	1	0.016
	Замкнутый объем	7.14×10^{-5}	3.57×10^{-5}	9.70×10^{-9}	10.70×10^{-5}		
$Zn_3Nb_2O_8 + ZnNb_2O_6$	Кнудсен	5.05×10^{-5}	1.77×10^{-5}	4.84×10^{-9}	6.82×10^{-5}	0.50	0.13
	Замкнутый объем	4.46×10^{-5}	2.23×10^{-5}	4.81×10^{-9}	6.69×10^{-5}		
$ZnNb_2O_6 + Zn_2Nb_{34}O_{87}$	Кнудсен	1.38×10^{-5}	0.49×10^{-5}	0.69×10^{-9}	1.87×10^{-5}	0.071	0.90
	Замкнутый объем	1.22×10^{-5}	0.61×10^{-5}	0.69×10^{-9}	1.83×10^{-5}		
$Zn_2Nb_{34}O_{87} + Nb_2O_5$	Кнудсен	7.69×10^{-6}	2.71×10^{-6}	0.29×10^{-9}	1.04×10^{-5}	0.03	1
	Замкнутый объем	6.87×10^{-6}	3.44×10^{-6}	0.29×10^{-9}	1.03×10^{-5}		

Таблица 3. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций, кДж/моль

Интервал температур, К				
1223–1398	1230–1363	1240–1340	1353–1443	1353–1465
Энтальпии реакций, кДж/моль				
ΔH_T° (5)	ΔH_T°(6)	ΔH_T°(7)	ΔH_T°(8)	ΔH_T°(9)
477.0 ± 14.7	958.7 ± 33.1	506.6 ± 12.5	473.1 ± 26.2	1060.6 ± 18.4
474.8 ± 11.5	911.1 ± 18.1	505.1 ± 12.0	478.9 ± 21.6	1069.3 ± 12.2
480.2 ± 20.0	925.7 ± 36.1	501.6 ± 12.0	482.0 ± 17.0	1039.6 ± 14.9
481.6 ± 14.9	931.2 ± 30.2	–	476.0 ± 25.3	–
476.4 ± 13.6	–	–	–	–
481.9 ± 10.8	–	–	–	–
Среднее значение				
478.7 ± 14.3	931.7 ± 32.6	504.4 ± 12.3	477.5 ± 22.6	1056.5 ± 18.6

Неймана–Коппа: $c_p^\circ(Zn_3NbO_{8к})$ = 252.7 Дж/(моль К), $c_p^\circ(ZnNbO_{6к})$ = 172.2 Дж/(моль К), $c_p^\circ(Zn_2Nb_{34}O_{87к})$ = 2323.65 Дж/(моль К) в предположении их независимости от температуры. Значения стандартных энтальпий этих реакций, пересчитанные к температуре 298.15, приведены в табл. 4.

Стандартные энтальпии гетерофазных реакций (5)–(9) были рассчитаны также по 3-му закону термодинамики. При расчете использовали экспериментально найденные абсолютные величины парциальных давлений атомов цинка и молекул кислорода при T = 1353, 1443 К (табл. 1, 2), известные значения энтропий компонентов этих реакций при T = 298.15 К: $S^\circ(Zn_г)$ = 160.88 Дж/(моль К) [37, 38], $S^\circ(ZnO_т)$ = 37.89 Дж/(моль К) [38, 39], $S^\circ(O_{2г})$ = = 205.03 Дж/(моль К) [37, 38], $S^\circ(Nb_2O_{5к})$ = = 137.10 Дж/(моль К) [37, 38] и энтропии смешанных оксидов, рассчитанные как средние по инкрементам Келли и Латимера [39–42]: $S^\circ(Zn_3Nb_2O_{8к})$ = 274.0 Дж/(моль К), $S^\circ(ZnNb_2O_{6к})$ = = 181.7 Дж/(моль К), $S^\circ(Zn_2Nb_{34}O_{87к})$ = = 2422.5 Дж/(моль К). Найденные таким образом стандартные энтальпии реакций (5)–(9) равны:

$\Delta_r H^\circ_{1353\ K}(5)$ = 494.2 ± 20.0кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1353\ K}(6)$ = 981.5 ± 25.0кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1353\ K}(7)$ = = 524.1 ± 20.0 кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1443\ K}(8)$ = 463.1 ± ± 20.1 кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1443\ K}(9)$ = 1067.1 ± ± 25.0 кДж/моль. В табл. 4 приведены значения энтальпий, пересчитанные к температуре 298.15 К. Ошибка в определении энтальпий по 3-му закону термодинамики связана в основном с точностью определения констант равновесия и оценки изменения энтропий гетерофазных реакций. Термодинамический анализ показал, что вклад этих факторов примерно равнозначный. В этой же таблице приведены рекомендованные значения энтальпий реакций (5)–(9), полученные как среднеарифметические из величин, рассчитанных по 2-ому и 3-ему законам термодинамики. Связано это с тем, что в данной экспериментальной работе трудно отдать предпочтение какому-либо методу при определении значений энтальпий. Суммарная ошибка для рекомендованных значений рассчитана по закону сложения случайных величин.

Используя рекомендованные значения энтальпий реакций (5)–(9) и известные литературные данные по стандартным энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ_{298}(Nb_2O_{5к})$ = –1897.0 кДж/моль [37, 38] и $\Delta_f H^\circ_{298}(Zn_г)$ = 130.7 кДж/моль [37, 38], по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования ниобатов цинка из элементов и простых оксидов (табл. 5). Найденная в работе величина стандартной энтальпии образования кристаллического оксида цинка хорошо согласуется с известными литературными данными, что может служить подтверждением корректности выпол-

Таблица 4. Стандартные энтальпии $\Delta_r H^\circ_{298}$ гетерофазных реакций (кДж/моль), рассчитанные по 2-му и 3-му законам термодинамики

Реакция	2-ой закон	3-ий закон	Рекомендованное значение
(5)	483.7 ± 15.5	484.7 ± 7.0	484.7 ± 7.0
(6)	941.3 ± 35.7	991.5 ± 16.0	966.4 ± 25.9
(7)	509.4 ± 13.0	529.1 ± 7.5	516.9 ± 10.0
(8)	481.6 ± 24.6	467.2 ± 7.5	474.2 ± 16.1
(9)	1061.5 ± 5.3	1077.1 ± 16.0	1068.5 ± 8.5

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования ниобатов цинка (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ (из оксидов)
$Zn_3Nb_2O_8$(к)	2992.0 ± 30.2	50.1 ± 32.1
$ZnNb_2O_6$(к)	2292.4 ± 19.9	48.3 ± 21.3
$Zn_2Nb_{34}O_{87}$(к)	33056.1 ± 15.0	89.7 ± 19.4

Таблица 6. Энергии Гиббса и энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{1400}$	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ (из оксидов)	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ (из оксидов, рекомендованное значение)
$Zn_3Nb_2O_8$(к)	48.2 ± 8.1	49.6 ± 9.0	50.0 ± 20.0
$ZnNb_2O_6$(к)	32.2 ± 10.5	32.6 ± 11.5	40.5 ± 15.0
$Zn_2Nb_{34}O_{87}$(к)	84.5 ± 10.5	92.1 ± 11.5	90.9 ± 15.0

ненных нами исследований. Здесь необходимо отметить, что относительная точность расчета стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов с использованием термодинамического цикла достаточно низкая. Это связано с методикой расчета, в которой определяемая малая величина (энтальпия образования смешанного оксида из простых оксидов) рассчитывается как алгебраическая сумма нескольких больших величин (значения стандартных энтальпий образования из элементов). Поэтому расчет стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов был выполнен также исходя из выражения энергии Гиббса образования ниобатов цинка из простых оксидов [43]:

$$n\mathrm{ZnO_к} + m\mathrm{Nb_2O_{5к}} = n\mathrm{ZnO}m\mathrm{Nb_2O_{5к}}, \quad (10)$$

$$\Delta_f G^\circ_T(n\mathrm{ZnO}m\mathrm{Nb_2O_{5к}}) = RT\ln(a^n_{\mathrm{ZnO}}a^m_{\mathrm{Nb_2O_5}}) \quad (11)$$

и значений абсолютных энтропий компонентов реакции (10). Необходимые для расчетов величины активности оксида ниобия находили из формулы (11), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать значения активности оксида ниобия во всех гетерогенных областях системы $ZnO–Nb_2O_5$ при $T = 1353$ K:

$$(a_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{V}} = (a_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{V}} = (a_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{II}}, \quad (12)$$

$$(a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{II}} = (a_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{V}}/(a_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{II}}, \quad (13)$$

$$(a^3_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{I}} = (a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{I}} = (a^3_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{II}}, \quad (14)$$

$$(a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{I}} = (a^3_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{II}}, \quad (15)$$

и $T = 1443$ K:

$$(a^2_{\mathrm{ZnO}}a^{17}_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{IV}} = (a^2_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{IV}} = (a^2_{\mathrm{ZnO}}a^{17}_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{III}}, \quad (16)$$

$$(a^{17}_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{III}} = (a^2_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{IV}}/(a^2_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{III}}, \quad (17)$$

$$(a_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{III}} = (a_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{II}}, \quad (18)$$

$$(a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{II}} = (a_{\mathrm{ZnO}}a_{\mathrm{Nb_2O_5}})_{\mathrm{III}}/(a_{\mathrm{ZnO}})_{\mathrm{II}}. \quad (19)$$

Рассчитанные значения активности оксида ниобия в областях [ZnO + $Zn_3Nb_2O_8$] (**I**), [$Zn_3Nb_2O_8$ + $ZnNb_2O_6$] (**II**) и [$ZnNb_2O_6$ + + $Zn_2Nb_{34}O_{87}$] (**III**) и экспериментально найденные активности оксида цинка (табл. 1, 2) позволили определить стандартные энергии Гиббса ниобатов цинка, а знание абсолютных энтропий простых оксидов цинка [37, 38], ниобия [37, 38] и смешанных, оцененных по Келли и Латимеру [39–42] (см. выше), дало возможность определить энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (табл. 6). Ошибка в определении значений энтальпий, рассчитанных таким образом, связана с оценкой энтропии смешанных оксидов и принятым нами условием независимости изменения энтропии реакции образования ниобатов цинка из простых оксидов от температуры. Пересчет значений энтальпий образования к температуре 298.15 K выполняли аналогично пересчету значений энтальпий реакций (5)–(9).

Хорошее согласие значений стандартных энтальпий образования ниобатов цинка, найденных тремя независимыми методами (расчет по 2-ому и 3-ему законам термодинамики и по величине энергии Гиббса образования), свидетельствует о корректности выполненных исследований по определению величин парциальных давлений и активностей компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные в данном исследовании термодинамические характеристики системы $ZnO–Nb_2O_5$ могут быть весьма полезны при синтезе диэлектрической керамики с высокими физическими характеристиками, которая может быть аль-

тернативой более дорогой на основе оксида тантала. Как отмечалось выше, ниобаты цинка характеризуются высокой сенсорной чувствительностью к водороду [2], причем селективность по этому газу сильно зависит от однофазности, например соединения $ZnNb_2O_6$, синтез и эксплуатация которого с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик используемого сенсора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-13-00086).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheng Y., Cao L., He G. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 85. P. 608. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.031
2. *Devi G.S., Reddy P.S.P., Ramya K.* // Mater. Today Proc. 2016. V. 3. P. 224. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.061
3. *Bafrooei H.B., Nassaj E.T., Ebadzadeh T., Hu C.F.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2014. P. 1620. https://doi.org/10.1007/s10854-014-1774-9
4. *Srivastava R., Yadav B.C.* // Adv. Mater. Lett. 2012. V. 3. P. 197. https://doi.org/10.5185/amlett.2012.4330
5. *Ueda K., Tabata H., Kawai T.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 988. https://doi.org/10.1063/1.1384478
6. *Han S.-J., Song J.W., Yang C.-H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 4212. https://doi.org/10.1063/1.1525885
7. *Cho Y.M., Choo W.K., Kim H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 3358. https://doi.org/10.1063/1.1478146
8. *Rack P.D., Potter M.D., Kurinec S. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 4466. https://doi.org/10.1063/1.368672
9. *Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье. Т.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеев). 2007. Т. 51. № 6. С. 61.
10. *Xia W., Li L., Zhang P., Ning P.* // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 3317. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.044
11. *Bîrdeanu M. et al.* // Digest J. Nanomater. Biostruct. 2013. V. 8. № 1. P. 263.
12. *Nono M.C.A., Castro P.J., Rangel E.G.L., Mineiro S.L.* // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 869. P. 79. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.869.79
13. *Anjana P.S., Jawahar I.N., Sebastian M.T.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2009. V. 20. P. 587. https://doi.org/10.1007/s10854-008-9770-6
14. *Bîrdeanu A.V., Fagadar-cosma E.* // Digest J. Nanomater. Biostruct. 2015. V. 10. P. 543.
15. *Pitale S.S., Noto L.L., Nagpure I.M., Ntwaeaborwa O.M.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 306. P. 251. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.251
16. *Bîrdeanu M., Bîrdeanu A., Gruia A.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 573. P. 53. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.274
17. *Chennakesavulu K., Reddy M.M., Reddy G.R. et al.* // J. Mol. Struct. 2015. V. 1091. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.052
18. *Ananda S., Gowda N.M.M., Raksha K.R.* // Adv. Nanoparticles. 2014. V. 3. № 4. P. 133. https://doi.org/10.4236/anp.2014.34018
19. *Dayal R.R.* // J. Less Common. Met. 1972. V. 26. P. 381. https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90087-2
20. *Anthrop D.F., Searcy A.W.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 2335. https://doi.org/10.1021/j100790a052
21. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М., Цветков Ю.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 150.
22. *Hirschwald W., Stolze F., Stranski J.N.* // Z. Phys. Chem. 1964. Bd. 42. S. 96. https://doi.org/10.1524/zpch.1964.42.1_2.096
23. *Казенас Е.К., Больших М.А., Петров А.А. и др.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов меди, серебра, цинка, кадмия. М. 1989. Деп. ВИНИТИ 20.05.89. №3588-В89. 25 с.
24. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. М.: Изд-во по черной и цветной металлургии. 1962. Т. 2. С. 1488.
25. *Gribchenkova N.A., Steblevsky A.V., Alikhanyan A.S.* // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 1151. P. 6. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.009
26. *Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136
27. *Brown J.J., Hummel Jr., Penn F.A.* State Univ. Rep., Report No. 10, Contract No. Project ZC-41, College of Mineral Industries, Pennsylvania State University; University Park, Pennsylvania, 1964.
28. *Dayal R.R.* // J. Less Common Met. 1972. V. 29. P. 1. https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90142-7
29. *Schäfer H., Gruehn R., Schulte F.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1966. V. 5. P. 40. https://doi.org/10.1002/anie.19660040
30. *Reznichenko L.A., Akhnazarova V.V., Shilkina L.A. et al.* // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. P. 483. https://doi.org/10.1134/S1063774509030183
31. *Marucco J.F.* // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. P. 211. https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90028-0

32. *Kimura S.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 438. https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90236-3

33. *Marucco J.F.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 649. https://doi.org/10.1063/1.437545

34. *Ohsawa T., Okubo J., Suzuki T. et al.* // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 16625. https://doi.org/10.1021/jp203021u

35. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 308 с.

36. *Grade M., Hirschwald W., Stolze F.* // Z. Phys. Chem. 1976. Bd. 100. № 3–6. S. 165. https://doi.org/10.1524/zpch.1976.100.3-6.165

37. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.

38. База данных ТКВ. (http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl).

39. *Latimer W.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1480. https://doi.org/10.1021/ja01148a021

40. *Kelley K.K., Mah A.D.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1959. № 5490. P. 23.

41. *Mah A.D.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1966. № 6727.

42. *Mah A.D.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1960. № 5600.

43. *Searcy A.* // Adv. Pap. An. Int. Symp. High Temp. Technol. N.Y., 1959. P. 255.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1762–1769

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИОННОЕ ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ СИСТЕМЫ Ta_2O_5–C НЕДОСТАТКА УГЛЕРОДА И ДОПИРОВАНИЯ ОКСИДОМ ГАФНИЯ

© 2021 г.
Е. П. Симоненко[a, *], Н. П. Симоненко[a], И. А. Нагорнов[a, b], О. О. Шичалин[c, d], А. А. Белов[c, d], Д. Х. Шлык[c], Е. К. Папынов[c, d], 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*
[b] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия*
[c] *Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия*
[d] *Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690091 Россия*
**e-mail: ep_simonenko@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.07.2021 г.
После доработки 05.08.2021 г.
Принята к публикации 06.08.2021 г.

Изучены особенности применения метода искрового плазменного спекания как одного из наиболее эффективных и перспективных для изготовления сверхтугоплавкой бескислородной керамики, для реакционной консолидации высокодисперсного порошка Ta_2O_5–HfO_2–C с недостатком углерода по сравнению с необходимым для синтеза монокарбидов металлов. Исходный порошок получен золь-гель методом при расчетном соотношении n(Ta) : n(Hf) = 9 : 1, экспериментально подтвержденном методом EDX. Эксперименты по искровому плазменному спеканию полученной системы выполнены в условиях динамического вакуума при давлении 25 МПа и температурах 1600 и 1700°C (более высокие температуры приводили к выплавлению оксидов из пресс-форм до начала карботермического синтеза TaC–HfC). Отсутствие в составе полученной керамики субкарбида тантала Ta_2C, наличие которого более выгодно по сравнению с оксидными примесями и образование которого в выбранных условиях спрогнозировано термодинамическими расчетами, можно объяснить тем, что за время нагрева, выдержки и охлаждения образца не успевает установиться равновесие.

Ключевые слова: золь-гель технология, SPS, сверхтугоплавкий карбид, керамика, карботермическое восстановление

DOI: 10.31857/S0044457X21120175

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуализировался научный и технологический интерес к сверхтугоплавким карбидам, имеющим экстремально высокие температуры плавления, прежде всего к карбидам тантала, циркония и гафния или сложным карбидам на их основе [1–8]. Это связано с новым подходом к созданию ультравысокотемпературной керамики, востребованной в авиакосмической отрасли, в частности, с переносом подходов к созданию высокоэнтропийных сплавов на керамические материалы [9–15].

Кроме того, существуют исследования о положительном влиянии введения сверхтугоплавких карбидов (ZrC, HfC, WC и др.) в состав керамических материалов на основе практически важных систем ZrB_2–SiC и HfB_2–SiC [16–24], а также о применении таких составов в качестве антиокислительных покрытий для композитов C_f/C- и C_f/SiC [25–31].

Большой проблемой для бескислородной (в том числе карбидной) керамики является примесь оксидов металлов, образовавшихся на поверхности порошков базовых карбидов и других бинарных тугоплавких веществ, поскольку наблюдается резкое снижение хороших прочностных свойств при повышенной температуре (ориентировочно выше 1200°C) [32–35]. Это происходит из-за размягчения легкоплавких оксидных слоев на границах зерен и облегчения взаимного скольжения, в связи с чем при консолидации керамики возникает необходимость введения специальных добавок, позволяющих удалить оксидные примеси, например карбидов бора, вольфрама или ванадия.

Искровое плазменное спекание является относительно новым и чрезвычайно полезным методом формирования как оксидных, так и бес-

кислородных керамических материалов [7, 14, 22, 36–41]. Особенно привлекательными для карбидной керамики становятся преимущества данного метода с точки зрения возможности его применения в режиме реакционного спекания [36, 42–44]. Однако чрезвычайно важным является строгое соблюдение соотношения исходных оксидов металлов и углерода, необходимого для протекания карботермического синтеза в полной мере.

Термодинамическое моделирование, выполненное в [45], свидетельствует о том, что при некоторых условиях карботермическое восстановление системы Ta_2O_5–C при недостатке углерода приводит к формированию низшего карбида тантала Ta_2C, примесь которого в керамике TaC существенно более выгодна по сравнению с примесью Ta_2O_5.

Современные проблемы неорганического материаловедения смещают фокус внимания от индивидуальных карбидов металлов к созданию керамики на основе сложных карбидов. Особенно перспективной представляется система TaC–HfC, все составы которой являются рекордно тугоплавкими [46–48]. Однако введение оксида гафния в исходный состав Ta_2O_5–C может значительно влияет на характер процесса, это связано с существованием сложного оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$, термодинамические функции которого нами в литературе не найдены (что не позволяет учесть его влияние при термодинамическом моделировании реакций).

Цель настоящей работы – изучение влияния недостатка углерода и добавки оксида гафния на процесс восстановления в условиях искрового плазменного спекания высокодисперсного оксида тантала.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Для более подробного прогноза поведения системы Ta_2O_5–C при нагреве в условиях динамического вакуума в случае недостатка углерода выполнен расчет равновесных составов при соотношении $n(Ta) : n(O) : n(C) = 2 : 5 : 6$ (Ta_2O_5–6C, уравнение (1)) в изобарном приближении с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО со встроенной базой данных [49, 50].

$$Ta_2O_5(c) + 6C(c, graphite) = Ta_2C(c) + 5CO(g). \quad (1)$$

В расчетах использовали вещества, существование которых возможно в системе Ta–C–O и которые применялись при моделировании в [45]. Твердую фазу представляют два карбида тантала (TaC и Ta_2C), углерод в модификациях графита и алмаза, металлический тантал, а также оксид тантала Ta_2O_5 (прочие оксиды тантала, упоминающиеся в литературе, являются метастабильными и на фазовой диаграмме отсутствуют). В списке газообразных компонентов присутствуют оксиды углерода (CO, CO_2, C_2O, C_3O_2) и тантала (TaO, TaO_2), кластеры углерода (C_n, где $n = 1–5$) и тантала (Ta, Ta_2), а также карбидные молекулы TaC, TaC_2, Ta_2C, Ta_2C_2, Ta_3C_3.

Расчет равновесных составов выполняли с помощью программы EQUICALC в изобарном приближении в интервале температур 673.15–2273.15 K при фиксации общего давления в интервале от 1×10^{-7} до 1×10^{-1} МПа. Данный интервал давлений выбран исходя из возможных условий реакционного искрового плазменного спекания.

Как установлено в [45] для другого значения давления (рис. 1а, $P = 1 \times 10^{-1}$ МПа), на первом этапе происходит образование монокарбида тантала, а далее при существенно более высокой температуре в результате взаимодействия TaC с избыточным Ta_2O_5 формируется Ta_2C. На основании данных расчетов при указанных величинах давления построены зависимости температур получения TaC и Ta_2C (рис. 1б) от отрицательного логарифма давления. Показано, что при давлении 1×10^{-6} МПа, которое предполагается использовать в процессе реакционного искрового плазменного спекания, реакция получения Ta_2C становится термодинамически разрешена при достаточно низких температурах (~1000°C). Таким образом, использование температуры SPS ~ 1600–1700°C в случае установления термодинамического равновесия должно приводить к конверсии избыточного Ta_2O_5 в существенно более тугоплавкий Ta_2C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исходного высокодисперсного состава Ta_2O_5–HfO_2–C использовали следующие реактивы: ацетилацетонат гафния (>99%), пентахлорид тантала (99.995%, Lanhit), *н*-бутанол (>98%, Химмед), изоамиловый спирт (>98%, ЭКОС-1), лак бакелитовый марки ЛБС-1 (раствор в 1-бутаноле). Синтез прекурсоров – алкоксида тантала и алкоксоацетилацетоната гафния – подробно описан в [51, 52]. Получение состава Ta_2O_5–HfO_2–C в результате гидролиза металлсодержащих прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидная смола ЛБС-1) обсуждалось в [52]. Мольное соотношение $n(Ta) : n(Hf) = 9 : 1$. Для изучения влияния пониженного содержания углерода (относительно стехиометрического соотношения для синтеза TaC–HfC) закладывали его недостаток 20%. Температура карбонизации полученного ксерогеля составляла 400°C (динамический вакуум, 2 ч).

Получение керамических материалов методом искрового плазменного спекания в результате реакционной консолидации синтезированного по-

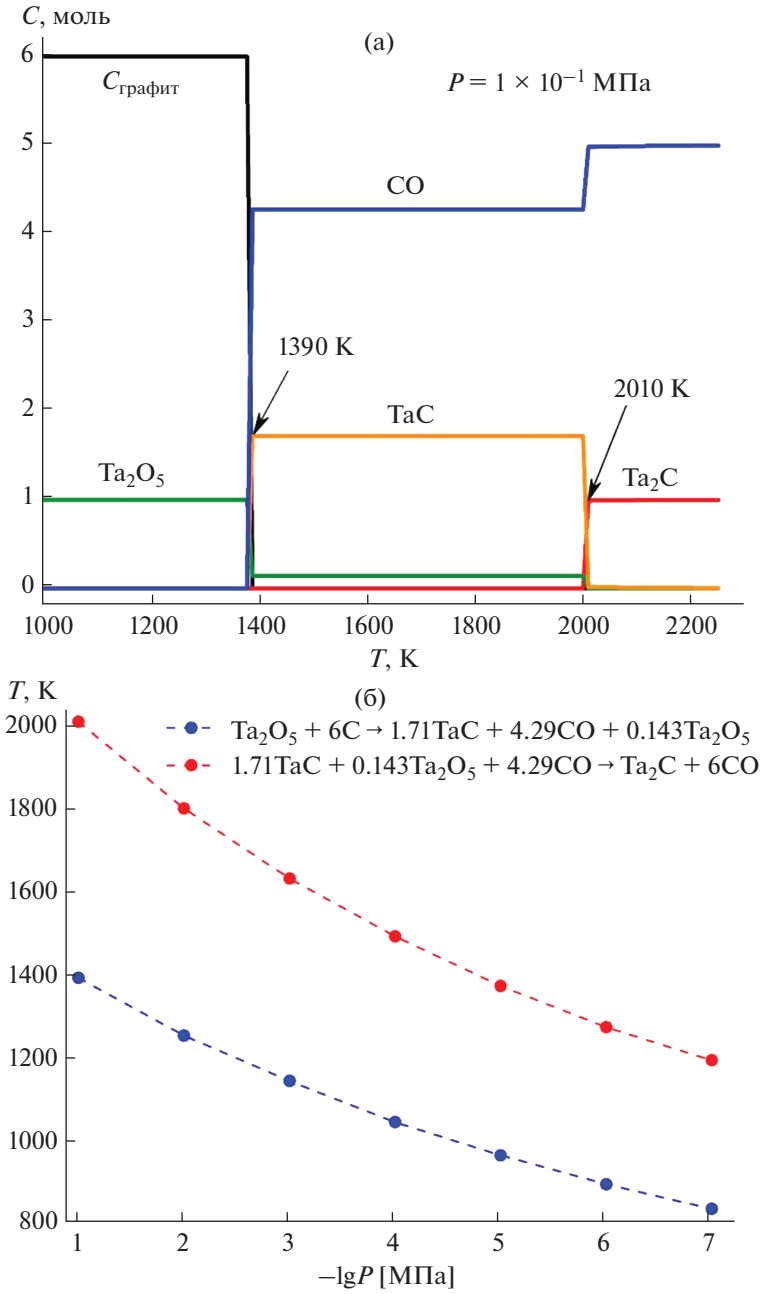


Рис. 1. Равновесный состав системы Ta_2O_5–C (уравнение (1)) при $P = 1 \times 10^{-1}$ МПа (а) и зависимость температур синтеза TaC и Ta_2C от общего давления в системе (соответствующие реакции приведены на рисунке, $\Delta G(T) < 0$) (б).

рошка Ta_2O_5–HfO_2–C осуществляли на установке SPS-515S (Dr.Sinter·LABTM, Япония). Для этого в графитовую пресс-форму (внутренний диаметр 15 мм) помещали ~4 г исходного порошка, выполняли подпрессовывание при давлении 20.7 МПа, заготовку вакуумировали до значения 1×10^{-6} МПа и выполняли спекание. Разогрев осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, периодичность 12 импульсов/2 паузы (длительность пакета импульсов составляла 39.6 мс и пауза 6.6 мс). Температуру процесса контролировали с использованием оптического пирометра с нижним пределом определения 650°C. Задаваемая температура спекания составляла 1600 и 1700°C для отдельных серий образцов. Предварительные эксперименты показали, что повышение температуры выдержки >1700°C приводит к вытеканию образцов из пресс-формы, вероятно, из-за резкого нагрева и плавления оксидов тантала и тантала-гафния. Режим нагрева являлся ступенчатым: на первой ста-

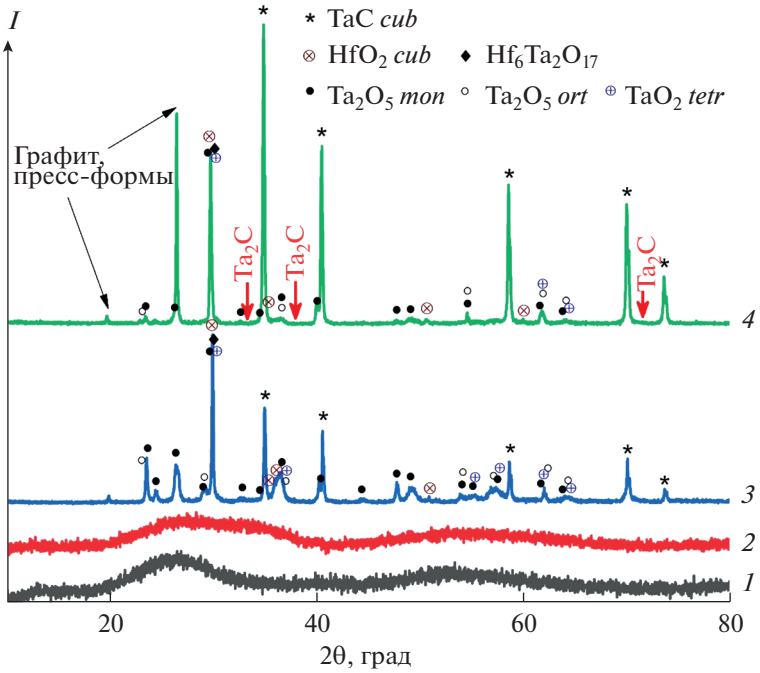


Рис. 2. Рентгенограммы полученных тантал-гафнийполимерсодержащего ксерогеля (*1*), исходного высокодисперсного порошка Ta_2O_5–HfO_2–C (*2*) и продуктов его реакционного искрового плазменного спекания при температурах 1600 (*3*) и 1700°C (*4*).

дии в диапазоне температур RT-650°C скорость нагрева составляла 300 град/мин. Вторая стадия нагрева в интервале температур >650°C характеризовалась скоростью нагрева величиной 90 град/мин. Время выдержки при заданной температуре (1600 и 1700°C) составляло 5 мин, далее образец охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации составляло 25 МПа.

Исследование термического поведения полученного высокодисперсного порошка состава Ta_2O_5–HfO_2–C, а также полученной на его основе керамики выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q-600 в токе воздуха (скорость потока 250 мл/мин) при нагреве до 1000 и 1200°C соответственно (скорость нагрева 20 град/мин).

Рентгенограммы полученных порошков исходных систем Ta_2O_5–HfO_2–C и продуктов их восстановления 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).

Растровую электронную микроскопию (**РЭМ**) промежуточных нанокомпозитов выполняли на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав оценивали в областях размером 2 × 3 мм с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА синтезированного в результате карбонизации высокодисперсного химически активного порошка Ta_2O_5–HfO_2–C показал, что последний, как и исходный тантал-гафнийполимерсодержащий ксерогель, является рентгеноаморфным (рис. 2, рентгенограммы *1* и *2*).

Изучение особенностей микроструктуры порошка Ta_2O_5–HfO_2–C с использованием РЭМ (рис. 3) свидетельствует о том, что в составе полученных гранул, состоящих из сильно агрегированных наночастиц, отсутствуют явственные включения, т.е. наблюдается максимально равномерное распределение компонентов в объеме. При значительно более гладкой поверхности частиц на их сколах видно, что ее объем является равномерно пористым (размер пор <1 мкм). Элементный EDX анализ как в точке, так и усредненный по поверхности 600 × 800 мкм, в пределах погрешности подтвердил, что соотношение n(Ta) : n(Hf) соответствует заданному.

Термический анализ в токе воздуха показал (рис. 4), что в интервале температур <400°C для состава Ta_2O_5–HfO_2–C наблюдается значитель-

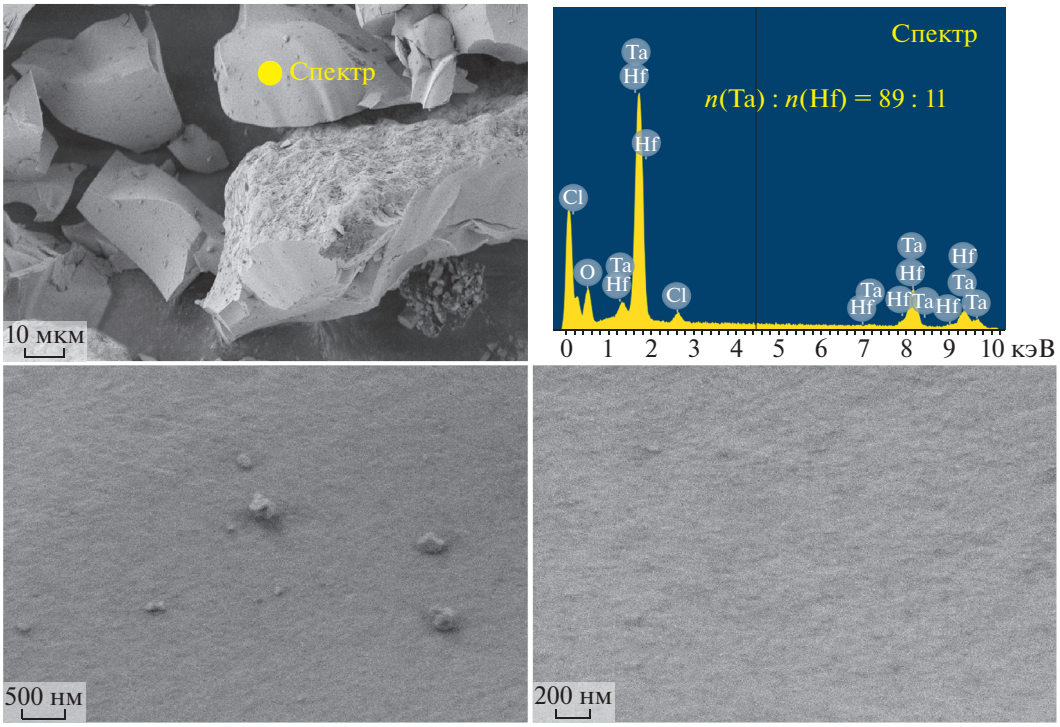


Рис. 3. Микроструктура порошка Ta_2O_5–HfO_2–C и данные энергодисперсионного анализа его состава, по данным РЭМ.

ная потеря массы, которая связана с удалением легколетучих компонентов, сорбировавшихся на довольно высокой поверхности порошка. При более высокой температуре потеря массы связана с двумя одновременно протекающими процессами – окислением аморфного углерода, образовавшегося при термолизе фенолформальдегидной смолы, а также с деструкцией и выгоранием остаточных органических фрагментов ксерогелей (особенно остаточных ароматических фрагментов полимерного источника углерода). Это проявляется в том, что на кривой ДСК наблюдается образование пяти максимумов, связанных с этими экзотермическими процессами.

Исследование керамических образцов, полученных в результате искрового плазменного спекания, методом РФА свидетельствует о том, что помимо образования фазы целевого кубического монокарбида тантала [53] в составе присутствует большое количество некарбидных примесей – исходного оксида гафния в кубической модификации [54], сложного оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$ [55], Ta_2O_5 в моноклинной [56] и орторомбической модификации [57], а также тетрагонального TaO_2 [58]. Стоит отметить, что рефлексы упомянутых побочных фаз сильно перекрываются. Повышение температуры консолидации с 1600 до 1700°C приводит к увеличению относительного содержания TaC. Низкая интенсивность рефлексов фазы HfO_2 при $2\theta = 50.5°$ и 60.1° говорит о невысоком ее содержании, количество сложного оксида $Hf_6Ta_2O_7$ также крайне низкое. Вероятно, гафний включен в состав сложного карбида на его основе, о чем свидетельствует смещение положения рефлекса кубической фазы монокарбида тантала максимальной интенсивности при 2θ в области 35°, особенно характерное для образцов, полученных при температуре 1700°C. При этом независимо от температуры спекания в образцах не найдено рефлексов гексагональной фазы субкарбида тантала Ta_2C [59], получение которого ожидалось на основании термодинамических расчетов. Вероятно, это связано с тем, что при искровом плазменном спекании не успевает установиться равновесие, поскольку для данного метода характерны высокие скорости нагрева (что очень перспективно для создания керамики с наноразмерным зерном) и небольшие времена выдержки (3–5 мин), которые обычно являются достаточными даже для консолидации сверхтугоплавких керамических материалов [7, 14, 22].

Совмещенный ДСК/ДТА образца, полученного при минимальной температуре консолидации 1600°C (рис. 5), показал, что даже для относительно пористого материала, уплотнение которого не завершено, окисление карбидной фазы начинается только при температуре выше 400–500°C. При этом прирост массы, соответствующий данному процессу, происходит в два этапа: до температуры 730°C он составляет всего 0.5%, суммар-

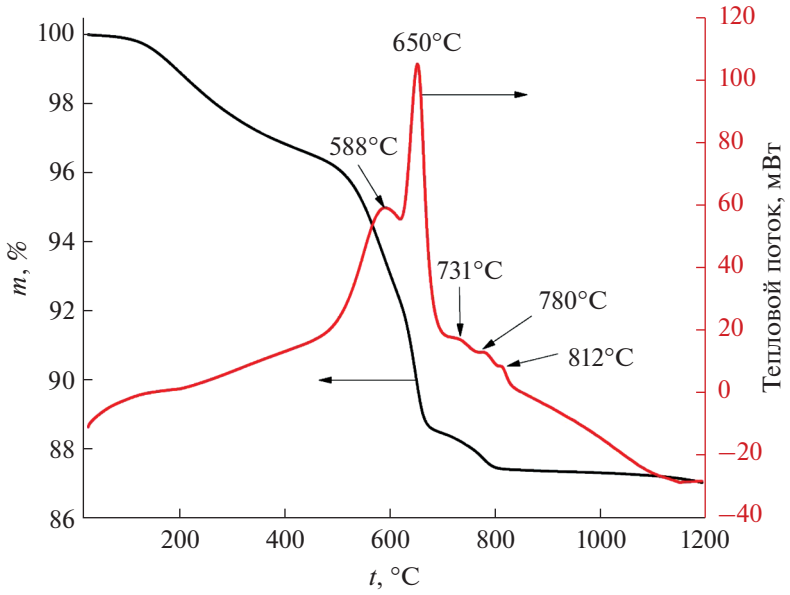


Рис. 4. Кривые ДСК (красная) и ТГА (черная) в токе воздуха синтезированного порошка Ta_2O_5–HfO_2–C.

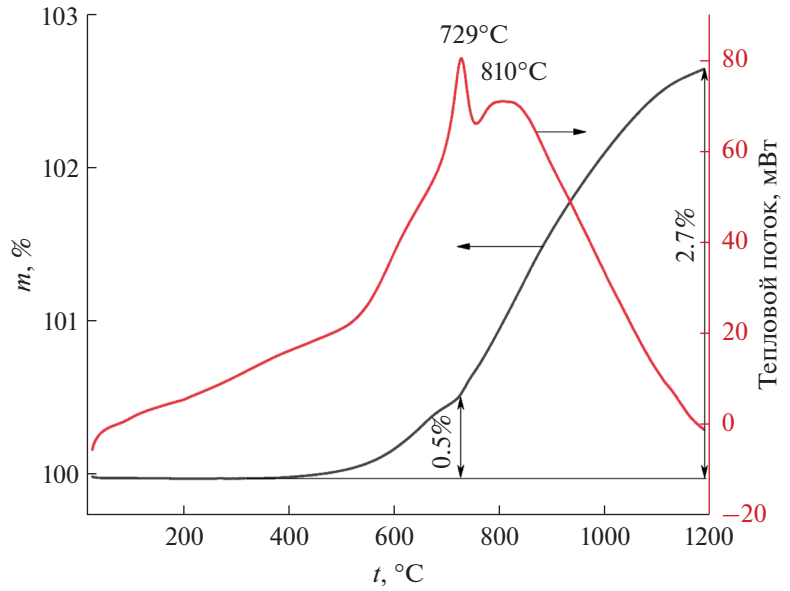


Рис. 5. Кривые ДСК (красная) и ТГА (черная) в токе воздуха керамического материала, полученного в результате реакционного искрового плазменного спекания Ta_2O_5–HfO_2–C при температуре 1600°C.

ный же прирост массы при нагреве в токе воздуха до 1200°C составил 2.7%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности применения метода искрового плазменного спекания для реакционной консолидации высокодисперсного порошка Ta_2O_5–HfO_2–C с недостатком углерода по сравнению с необходимым для синтеза монокарбидов металлов. Исходный порошок получен золь-гель методом в результате гидролиза пентаалкоксида тантала и алкоксоацетилацетоната гафния в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидная смола) с карбонизацией образовавшегося ксерогеля в условиях динамического вакуума при температуре 400°C в течение 2 ч. Содержание оксида гафния соответствовало соотношению n(Ta) : n(Hf) = 9 : 1. Эксперименты по искровому плазменному спеканию осуществ-

лялись в графитовых пресс-формах при вакуумировании, давлении 25 МПа и температурах 1600 и 1700°С.

Невзирая на то, что термодинамические расчеты показали возможность в выбранных условиях консолидации формирования субкарбида Ta_2C, в качестве основных примесей можно выделить Ta_2O_5 в моноклинной и орторомбической модификациях, TaO_2 в тетрагональной модификации. Примеси оксидов, содержащих гафний ($Hf_6Ta_2O_{17}$, HfO_2 cub), незначительны, вероятно, происходит внедрение гафния в состав монокарбида тантала. Сложившуюся ситуацию можно объяснить тем, что такое преимущество метода искрового плазменного спекания, как экспрессность, при реактивной консолидации системы Ta_2O_5–HfO_2–C становится недостатком – за время нагрева, выдержки и охлаждения не успевает установиться равновесие.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00502). Изучение термического поведения в токе воздуха полученной керамики выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bokov A., Shelyug A., Kurlov A.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 5801. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.007
2. *Peng J., Tikhonov E.* // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 195. P. 110464. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110464
3. *Guo S.* // Adv. Appl. Ceram. 2021. V. 120. № 2. P. 117. https://doi.org/10.1080/17436753.2021.1892363
4. *Li Z., Shi F., Liu L. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 95. P. 105436. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105436
5. *Farhadizadeh A.R., Ghomi H.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 3. P. 036502. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2
6. *Liu G., Chen S., Zhao Y. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 17. P. 27283. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.213
7. *Li S., Wei C., Cheng J. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 16. P. 25230. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.314
8. *Shang Z., Bai H., Zhong L. et al.* // JOM. 2020. V. 72. № 8. P. 2974. https://doi.org/10.1007/s11837-020-04177-6
9. *Dusza J., Csanádi T., Medveď D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 11. P. 5417. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.002
10. *Sangiovanni D.G., Tasnádi F., Harrington T. et al.* // Mater. Des. 2021. V. 204. P. 109634. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109634
11. *Wang Y., Csanádi T., Zhang H. et al.* // Adv. Theory Simulations. 2020. V. 3. № 9. P. 2000111. https://doi.org/10.1002/adts.202000111
12. *Li Z., Wang Z., Wu Z. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 10. P. 14341. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.013
13. *Dippo O.F., Mesgarzadeh N., Harrington T.J. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 21288. https://doi.org/10.1038/s41598-020-78175-8
14. *Liu J., Xiong J., Guo Z. et al.* // Metall. Mater. Trans. A. 2020. V. 51. № 12. P. 6706. https://doi.org/10.1007/s11661-020-06034-2
15. *Wang Y., Zhang R., Zhang B. et al.* // Corros. Sci. 2020. V. 176. P. 109019. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109019
16. *Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 8. P. 11438. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.271
17. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446. https://doi.org/10.1134/S0036023620030146
18. *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
19. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
20. *Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T. et al.* // Scr. Mater. 2015. V. 107. P. 140. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.005
21. *Liu H.-L., Zhang G.-J., Liu J.-X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 16. P. 4389. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.024
22. *Snyder A., Quach D., Groza J.R. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. № 18. P. 6079. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.026
23. *Zou J., Sun S.-K., Zhang G.-J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1575. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04278.x
24. *Hu D.-L., Zheng Q., Gu H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 3. P. 611. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.007
25. *Cai F., Ni D., Chen B. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 5863. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.026
26. *Fang C., Huang B., Yang X. et al.* // Corros. Sci. 2021. V. 184. P. 109347. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109347
27. *Feng G., Li H., Yao X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 6. P. 3207. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.050
28. *Feng G., Li H., Yang L. et al.* // Corros. Sci. 2020. V. 170. P. 108649. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108649

29. *Wu H.-Y., Zou J., Eriksson M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.015
30. *Liu R., Liu X., Wang Y. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 16. P. 23610. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.080
31. *Huang D., Zhang M., Huang Q. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 5. P. 481. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.09.003
32. *Guo S., Liu T., Ping D.-H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1152. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.040
33. *Shen Y., Wang X., Zhang G. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 6. P. 3090. https://doi.org/10.1111/jace.16320
34. *Zou J., Zhang G.-J., Hu C. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05062.x
35. *Liu L., Vleugels J., Huang S. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1067. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.013
36. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. P. 748. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2
37. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mironenko A.Y. et al.* // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 4. P. 362. https://doi.org/10.1134/S1066362218040045
38. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al.* // Glas. Phys. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 632. https://doi.org/10.1134/S1087659618060159
39. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al.* // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185. https://doi.org/10.1134/S1066362219020097
40. *Papynov E.K., Portnyagin A.S., Modin E.B. et al.* // Mater. Charact. 2018. V. 145. P. 294. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.044
41. *Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6537. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137
42. *Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629. https://doi.org/10.1134/S0036023621050168
43. *Feng L., Lee S., Lee H.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2017. V. 64. P. 98. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.01.006
44. *Miao Y., Yang Z., Liang B. et al.* // Dalon Trans. 2016. V. 45. № 32. P. 12739. https://doi.org/10.1039/C6DT01894G
45. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 5. P. 495. https://doi.org/10.1134/S0020168510050109
46. *Agte C., Alterthum H.* // Z. Techn. Phys. 1930. V. 6. P. 182.
47. *Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1007/BF00773385
48. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 907. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030
49. *Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* // Calphad. 1999. V. 23. № 2. P. 173. https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1
50. *Gurvich L.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* // IVTANTERMO. A thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. Inc.: Boca Raton, 1993.
51. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 747. https://doi.org/10.1134/S003602362105020X
52. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Petrichko M.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1317. https://doi.org/10.1134/S0036023619110196
53. *von Schwarz M., Summa O.* // Met. Met. Met. 1933. V. 12. P. 298.
54. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. P. 239.
55. *Spiridonov F.M., Mulenkova M.N., Tsirel'nikov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. № 6. P. 922.
56. *Stephenson N.C., Roth R.S.* // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. № 2. P. 145. https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90018-1
57. *Aleshina L.A., Loginova S.V.* // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 3. P. 415. https://doi.org/10.1134/1.1481927
58. *Khitrova V.I., Klechkovskaya V.V., Pinsker Z.G.* // Sov. Physics, Crystallogr. 1967. V. 12. P. 907.
59. *Lissner F., Schleid T.* // Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. 2001. V. 216. № 1–4. P. 351. https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.351

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1770–1778

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+546.73+546.74

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА ШПИНЕЛИ $NiCo_2O_4$

© 2021 г.
В. Д. Журавлев[a], А. В. Дмитриев[a], Е. В. Владимирова[a], *, И. М. Гиниятуллин[a], Д. И. Переверзев[a], Е. А. Шерстобитова[b]

[a] *Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия*

[b] *Институт физики твердого тела УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия*

**e-mail: Vladimirova@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.
После доработки 31.05.2021 г.
Принята к публикации 01.06.2021 г.

Исследовано влияние содержания глицина (ϕ) и температуры отжига на фазовый состав и морфологию образцов при получении шпинели $NiCo_2O_4$ в реакциях Solution Combustion Synthesis. Основной фазой при малом содержании глицина в прекурсоре является оксид никеля-кобальта, при $\phi \geq 0.7$ в образцах дополнительно образуется металлический никель, и только при $\phi \geq 1.4$ начинается формирование шпинелей $Ni_xCo_{3-x}O_4$, где $x < 1$. Состав с максимальным содержанием никеля ($Ni_{0.72}Co_{2.22}O_4$) получен при $\phi = 2.2$. Увеличение температуры отжига от 400 до 700°C сопровождается уменьшением доли никеля в кристаллической решетке шпинели $Ni_xCo_{3-x}O_4$ до $x = 0.07–0.13$ и увеличением его содержания в образцах двойного оксида.

Ключевые слова: solution combustion synthesis, никель-кобальтовая шпинель, фазовый состав, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X21120229

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды *d*-металлов обладают многоуровневой кристаллической структурой и способностью менять степени окисления, поэтому двойные и тройные оксидные комбинации на основе оксидов кобальта, никеля, марганца, меди, цинка, железа и т.п. широко исследуются для создания суперконденсаторов, анодов литий-ионных аккумуляторов и других электрохимических накопителей энергии [1–6]. Электрохимическое поведение оксидов, псевдоемкостное по своей природе, из-за сильно обратимых поверхностных химических реакций или чрезвычайно быстрого обратимого интеркалирования решетки весьма чувствительно как к сочетанию различных типов катионов, их способности к перемене степени окисления, так и к методу синтеза, определяющему морфологию, размерность, пористость, удельную поверхность данных материалов [7–9].

Среди оксидных материалов никель-кобальтовая шпинель $NiCo_2O_4$ наиболее перспективна для применения в качестве суперконденсаторов [5]. Кроме превосходной электропроводности и высокой электрохимической активности это соединение обладает доступностью, низкой стоимостью и экологической безопасностью [10]. Однако формульный состав шпинели изменяется с увеличением температуры отжига (синтеза) от $NiCo_2O_4$ в области 400°C (содержание никеля в составе шпинели уменьшается) до формирования твердого раствора в системе NiO–CoO при температурах выше 800°C [11].

Синтез шпинелей ведут различными способами, например золь-гель методом [6], реализуемым либо в коллоидном, либо в полимерном или алкоксидном варианте. Это эффективный метод, дающий гомогенные многокомпонентные металлооксидные материалы. Так, в [9] сообщалось о золь-гель синтезе кубического $NiCo_2O_4$ при использовании в качестве хелатирующего лиганда лимонной кислоты, а в качестве растворителя N,N-диметилформамида и воды. Авторами [9] были получены субмикронные и нанопорошки шпинели в виде кораллов.

Гидротермальный метод [12–17] обеспечивает контролируемое выпадение осадка синтезируемого материала за счет взаимодействия с водяным паром. В результате из пересыщенного раствора формируются центры зародышеобразования, на которых происходит агрегирование частиц в качестве наноструктуры будущего соединения. Например, пористые гексагональные нанопластинки $NiCo_2O_4$ диаметром 100 нм и толщиной 25 нм были выращены в работе [14] с ис-

Таблица 1. Количество прекурсора (m_p), полученное в опытах

Параметр	Номер образца											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ϕ	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
m_p, г	2.00	1.26	0.58	0.78	2.15	3.15	3.94	4.52	5.00	5.54	5.06	4.59

пользованием гексадецилтриметиламмоний бромида. Материал продемонстрировал емкость 294 Ф/г при текущей плотности 1 А/г с циклической стабильностью 89.8% после 2200 циклов. Поверхность BET образцов $NiCo_2O_4$ с мезопорами достигала в максимуме 67.08 м^2/г.

Химическое осаждение – очень простой, крупномасштабный и недорогой метод приготовления композитов и легированных материалов. Например, в работе [15] пористый $NiCo_2O_4$ был получен методом вспомогательного осаждения с этилендиаминтетрауксусной кислотой и полиэтиленимином. Материал с иерархической пористой сетью наночастиц показал емкость 587 Ф/г при 2 А/г и до 518 Ф/г при 16 А/г.

Для получения нанопорошков кубических шпинелей часто используют метод solution combustion synthesis (**SCS**) [18–28]. Так, авторы [18] получили $(Ni_{0.35}Co_{0.92}Mn_{1.72})O_4$, нагревая растворы нитратов никеля, кобальта и марганца с лимонной кислотой в мольном соотношении нитратов и лимонной кислоты 1 : 1. После добавления аммиака до pH 6 и нагревания раствор переходит в золь при 80°C, а при 130°C формирует коричневый гель, который после нагревания до 300°C полностью переходит в сухой порошок. Отжиг в интервале 400–900°C показал, что тетрагональная фаза соединения выше 600°C переходит в кубическую шпинель с размером частиц (по Шереру) 20–40 нм.

В настоящей работе исследована возможность получения методом SCS кубической шпинели $NiCo_2O_4$ из раствора нитратов никеля и кобальта с глицином, морфология и фазовый состав материалов, получаемых при различном содержании глицина, а также влияние температуры отжига на стабилизацию и распад структуры шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали кристаллогидраты нитратов кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки “х. ч.” (Россия, НПФ “Балтийская мануфактура”) и аминоуксусную кислоту $C_2H_5NO_2$ (глицин) квалификации “х. ч.” (ООО “ВитаХим”). Для экспериментов готовили рабочий раствор исходных солей в дистиллированной воде из расчета на получение 93.2 г шпинели из 1 л раствора. Для проведения эксперимента 50 мл рабочего раствора (получение 4.66 г $NiCo_2O_4$) помещали в жаростойкий стеклянный стакан (реактор) объемом 300 мл. В раствор вносили соответствующее количество глицина (табл. 1) в интервале значений ϕ от 0.5 до 2.2. Стакан нагревали на электрической плите с температурой поверхности 400°C. Ниже приведено теоретическое уравнение SCS для $\phi = 1$:

$$2Co(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 + 3.33C_2H_5NO_2 + 0.5O_2 = NiCo_2O_4 + 6.66CO_2 + 8.332H_2O + 4.665N_2. \quad (1)$$

Полученные прекурсоры перетирали в агатовой ступке и отжигали при 400, 600 и 700°C.

Фазовый состав полученного продукта определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, $2\theta = 5°–70°$, шаг 0.03°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, USA, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продуктов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [29]. Морфологию и микроструктуру полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа Jeol JSM 6390 LA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для глицин-нитратного процесса или в целом для всех процессов SCS авторы [19] сформулировали общие характерные положения. В частности, адиабатические температуры горения достигают максимума в реакционных смесях со стехиометрическим отношением топливо : окислитель (глицин : нитрат), принято обозначение $\phi = 1$. Область концентрации топлива с $\phi < 1$ – область окислительного горения, а область $\phi > 1$ – область восстановительного горения. Температуры горения в этих областях снижаются с увеличением от-

клонения ϕ от 1. Это неоднократно подтверждалось экспериментально. Граница самоподдерживающегося процесса горения зависит от характеристик компонентов реакционного раствора. Обычно экзотермический процесс взаимодействия глицина с нитратными группами начинает доминировать над процессом термолиза нитратов металлов примерно при ϕ = 0.4–0.6. Он протекает в виде волны тления, проходящей по массе высыхающего раствора, а по мере увеличения содержания топлива (глицина) экзотермический процесс переходит в горение по типу самораспространяющегося синтеза. Увеличение содержания топлива в реакционном растворе больше ϕ = 1.1–1.5 затрудняет доступ внешнего кислорода в зону реакции, количества внутреннего окислителя становится недостаточно для полной деструкции и окисления органического компонента. В прекурсорах после горения остаются фрагменты топлива, которые снижают температуру процесса и в дальнейшем требуют отжига при температурах выше 400–500°C для их удаления.

Синтез оксидов *d*-металлов с глицином из нитратных растворов – процесс, в котором при ϕ = 1 развиваются достаточно высокие температуры. В области окислительного горения (ϕ = = 0.5–0.9) превращение полувысохшего геля начинается без открытого пламени в виде волны перехода в порошок с активным выносом мелких частиц порошка за пределы реактора (рис. 1а), унос возрастает от 57 до 87% от теоретического выхода материала для образцов с ϕ = 0.5–0.9 (табл. 1). Очаги невысокого горения расположены по фронту волны превращения, увеличиваясь при ϕ = 0.8–0.9. Отходящие газы не имеют рыжей окраски, характерной для оксидов азота.

Реакции горения при ϕ = 1.0–2.2 протекают более спокойно, температура горения, достигая максимума при ϕ = 1, постепенно снижается с увеличением содержания глицина в исходном растворе. Типичное поведение – гелирование раствора с увеличением объема в 4–5 раз, формирование ксерогеля и возгорание. Превращение в области ϕ = 1.0–2.2 сопровождается ярким оранжевым пламенем (рис. 1б), его высота постепенно уменьшается от 50 до 20 см, переходя в режим каления с увеличением ϕ (рис. 1в).

С увеличением содержания глицина время реакции возрастает от 20 с (ϕ = 1) до 1 мин (ϕ = 2.2). В опытах 9–12 окислительно-восстановительные процессы идут спокойно, без выброса материала из реактора, масса прекурсора превышает теоретическое значение (табл. 1) из-за наличия фрагментов несгоревшего восстановителя. Прекурсоры, полученные с ϕ = 1–2.2, представляют собой порошки серого цвета, взаимодействующие с магнитом, что объясняется присутствием в нем частиц порошка металлического никеля [27].

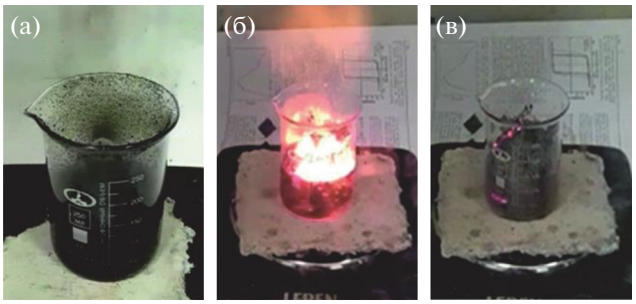


Рис. 1. SCS $NiCo_2O_4$ при ϕ = 0.5 (а); начало реакции при ϕ = 1.2 (б), окончание реакции при ϕ = 1.2–2.2 (в).

Наличие неравновесных примесных и аморфных фаз в порошках прекурсоров не позволяет точно определить содержание фаз в образцах после SCS. Формульный состав твердых растворов шпинелей $Ni_xCo_{3-x}O_4$ и двойных оксидов $Ni_yCo_{1-y}O$ оценивали по уравнениям изменения параметров твердых растворов:

$$a(Ni_xCo_{3-x}O_4) = 0.37231x + 8.0813\ (Å), \quad (2)$$

$$a(Ni_yCo_{1-y}O) = -0.0828y + 4.2581\ (Å), \quad (3)$$

полученных в работе [11]. Образцы 1–7 после SCS содержат только одну кристаллическую фазу – двойной оксид никеля-кобальта с переменным содержанием никеля. Начиная с ϕ = 0.7 условия благоприятны для образования металлического никеля [28]. В составе прекурсоров появляется никель и двойной оксид никеля и кобальта (табл. 2, рис. 2). Температура горения в ходе SCS при ϕ = 0.5–1.2 явно превышает 400°C, что препятствует образованию шпинели $NiCo_2O_4$. Фаза шпинели формируется в области ϕ = 1.6–2.2, так как в зоне реакции температура существенно снижается. Шпинель, наиболее близкая по составу к соединению $NiCo_2O_4$, формируется при максимальном содержании глицина, относительно умеренных температурах и увеличении времени реакции SCS (ϕ = 2.2). Ее расчетная формула $Ni_{0.72}Co_{2.22}O_4$.

Образцы прекурсоров, полученные в области окислительного (ϕ = 0.5 и 0.7) и объемного горения (ϕ = 1.0) представляют собой дискретные субмикронные порошки практически не соединенных в агрегаты частиц (рис. 3а, 3б, 3в). С увеличением содержания глицина агрегаты укрупняются, частицы материала в них уплотняются, а увеличение содержание металлического никеля в области восстановительного горения способствует формированию агрегатов на базе протяженных сеток из монолитных и крупных (>2–3 мкм) частиц металлического никеля (рис. 3г).

С целью получения монофазных и равновесных образцов был проведен отжиг (6 ч для удаления несгоревших углеродсодержащих фрагмен-

Таблица 2. Фазовый состав прекурсоров после SCS

Образец №/ϕ	$Ni_xCo_{3-x}O_4$		Ni*	$Ni_yCo_{1-y}O$	
	$Ni_xCo_{3-x}O_4$	*a*, Å		$Ni_{1-y}Co_yO$	*a*, Å
1/0.5	–	–	–	$Ni_{0.52}Co_{0.48}O$	4.215(2)
2/0.6	–	–	–	$Ni_{0.39}Co_{0.61}O$	4.226(1)
3/0.7	–	–	+	$Ni_{0.38}Co_{0.62}O$	4.229(1)
4/0.8	–	–	+	$Ni_{0.38}Co_{0.62}O$	4.229(1)
5/0.9	–	–	+	$Ni_{0.33}Co_{0.67}O$	4.231(1)
6/1.0	–	–	+	$Ni_{0.17}Co_{0.83}O$	4.244(1)
7/1.2	–	–	+	$Ni_{0.48}Co_{0.52}O$	4.218(1)
8/1.4	$Ni_{0.28}Co_{2.72}O_4$	8.093(3)	+	$Ni_{0.46}Co_{0.54}O$	4.220 (1)
9/1,6	Co_3O_4**	8.072(2)	+	$Ni_{0.47}Co_{0.53}O$	4.219(1)
10/1.8	$Ni_{0.28}Co_{2.72}O_4$	8.093(2)	+	$Ni_{0.47}Co_{0.53}O$	4.219(1)
11/2.0	$Ni_{0.30}Co_{2.70}O_4$	8.094(1)	+	$Ni_{0.51}Co_{0.49}O$	4.217(1)
12/2.2	$Ni_{0.72}Co_{2.22}O_4$	8.112(2)	+	$Ni_{0.46}Co_{0.54}O$	4.220(1)

* PDF Card № 4-850. ** PDF Card № 01-0176-1802.

Таблица 3. Параметры кристаллических ячеек, содержание и состав фаз в образцах 1–5 после отжига при 400°C

Образец №/ϕ	$Ni_xCo_{3-x}O_4$			$Ni_yCo_{1-y}O$		
	мас. %	$Ni_xCo_{3-x}O_4$	*a*, Å	мас. %	$Ni_yCo_{1-y}O$	*a*, Å
1/0.5	88	$Ni_{0.28}Co_{2.72}O_4$	8.093(1)	12	$Ni_{0.87}Co_{0.17}O$	4.185(1)
2/0.6	85	$Ni_{0.44}Co_{2.56}O_4$	8.099(1)	15	$Ni_{0.97}Co_{0.03}O$	4.178(1)
3/0.7	70	$Ni_{0.47}Co_{2.53}O_4$	8.101(1)	17 13	$Ni_{0.96}Co_{0.04}O$ X-фаза	4.173(1) 4.084(1)
4/0.8	68	$Ni_{0.46}Co_{2.54}O_4$	8.100(1)	13 19	$Ni_{0.87}Co_{0.17}O$ X-фаза	4.173(1) 4.084(1)
5/0.9	66	$Ni_{0.38}Co_{2.62}O_4$	8.097(1)	24 9	$Ni_{0.92}Co_{0.08}O$ X-фаза	4.182(1) 4.083(1)

тов глицина с последующей перешихтовкой и 2 раза по 10 ч с перешихтовкой для кристаллизации материала) при 400°C образцов 1–5. В табл. 3 представлены параметры кристаллических ячеек, состав и количество (мас. %) фаз, входящих в состав образцов по данным РФА (рис. 4).

После отжига порошков при 400°C средняя массовая доля шпинельной фазы в образцах достигала 66–88 мас. %, доля никеля в кристаллической решетке шпинелей $Ni_xCo_{3-x}O_4$ была в пределах $x = 0.28–0.47$. Второй фазой являлся твердый раствор $Ni_yCo_{1-y}O$ с $y = 0.04–0.24$, поэтому можно предположить, что имеет место диффузия катионов кобальта из аморфного оксида кобальта в кристаллическую решетку шпинели и двойного оксида никеля-кобальта. Кроме того, часть образцов содержала также третью фазу с кубической кристаллической решеткой (a = 4.083–4.084 Å). Воз-

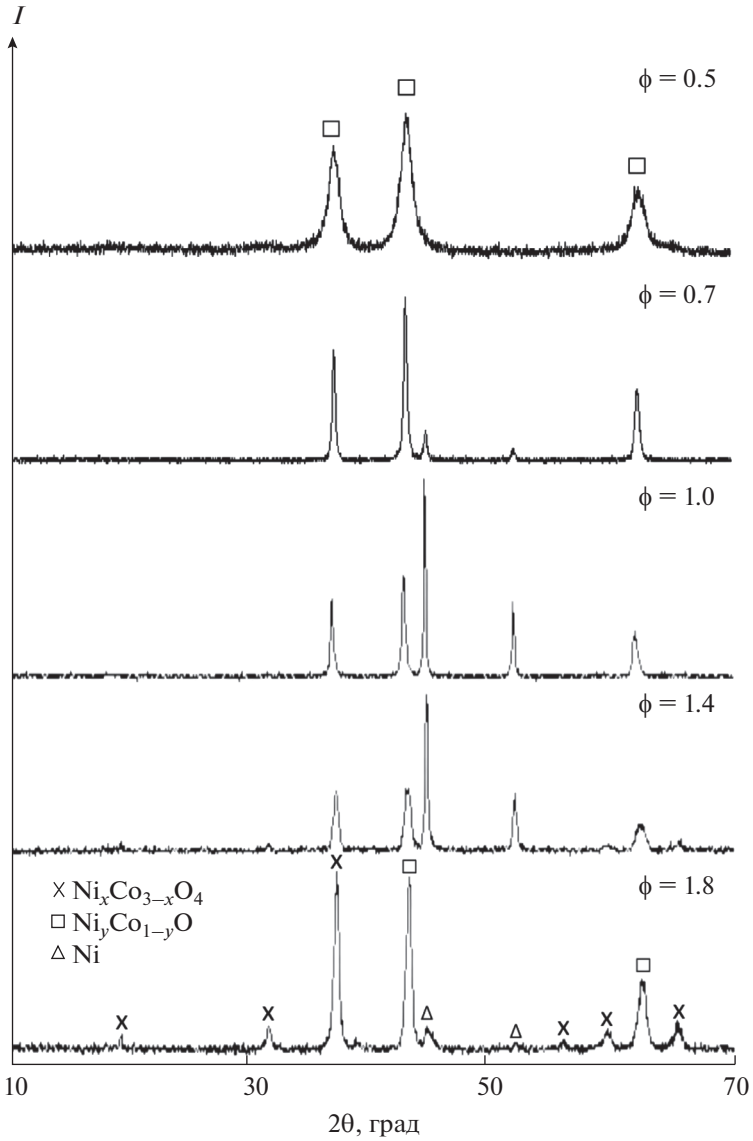


Рис. 2. Дифрактограммы прекурсоров образцов 1 (ϕ = 0.5), 3 (ϕ = 0.7), 6 (ϕ = 1.0), 8 (ϕ = 1.4), 10 (ϕ = 1.8).

можно, это дефектный оксид никеля, появляющийся в результате незавершенного окисления никеля металлического, присутствующего в прекурсорах, полученных при ϕ = 0.7–0.9.

Морфология и размеры отожженных при 400°C образцов практически не изменяются (рис. 5), что указывает на близость температуры процесса SCS к 400°C.

Металлический никель в образцах 6–12 после отжига в течение 5 ч при 600°C полностью окисляется, и его катионы диффундируют в кристаллические решетки шпинели и двойного оксида. Поскольку выше 400°C $NiCo_2O_4$ нестабилен [11], доля никеля уменьшается при повышении температуры отжига (усредненная формула шпинели $Ni_{0.22}Co_{2.78}O_4$), доля шпинели в отожженных образцах не превышает 65–68 мас. %. Вторая фаза в образцах 6–12 после 600°C представлена двойным оксидом никеля и кобальта $Ni_{0.83-0.87}Co_{0.17-0.83}O$ (табл. 4, рис. 6а).

В составе двойных оксидов $Ni_yCo_{1-y}O$ после 10 ч отжига при 600°C содержание никеля составляет $y = 0.84 \pm 0.02$, но массовая доля в составе образцов возрастает от 12–24 до 30–34%.

В процессе 10-часового отжига при 700°C продолжается перекристаллизация и изменение состава шпинели и двойного оксида. Данные РФА указывают на снижение доли шпинели в образцах от 67 до 62 мас. % и увеличение доли двойного оксида никеля кобальта до 36–40 мас. % (табл. 5).

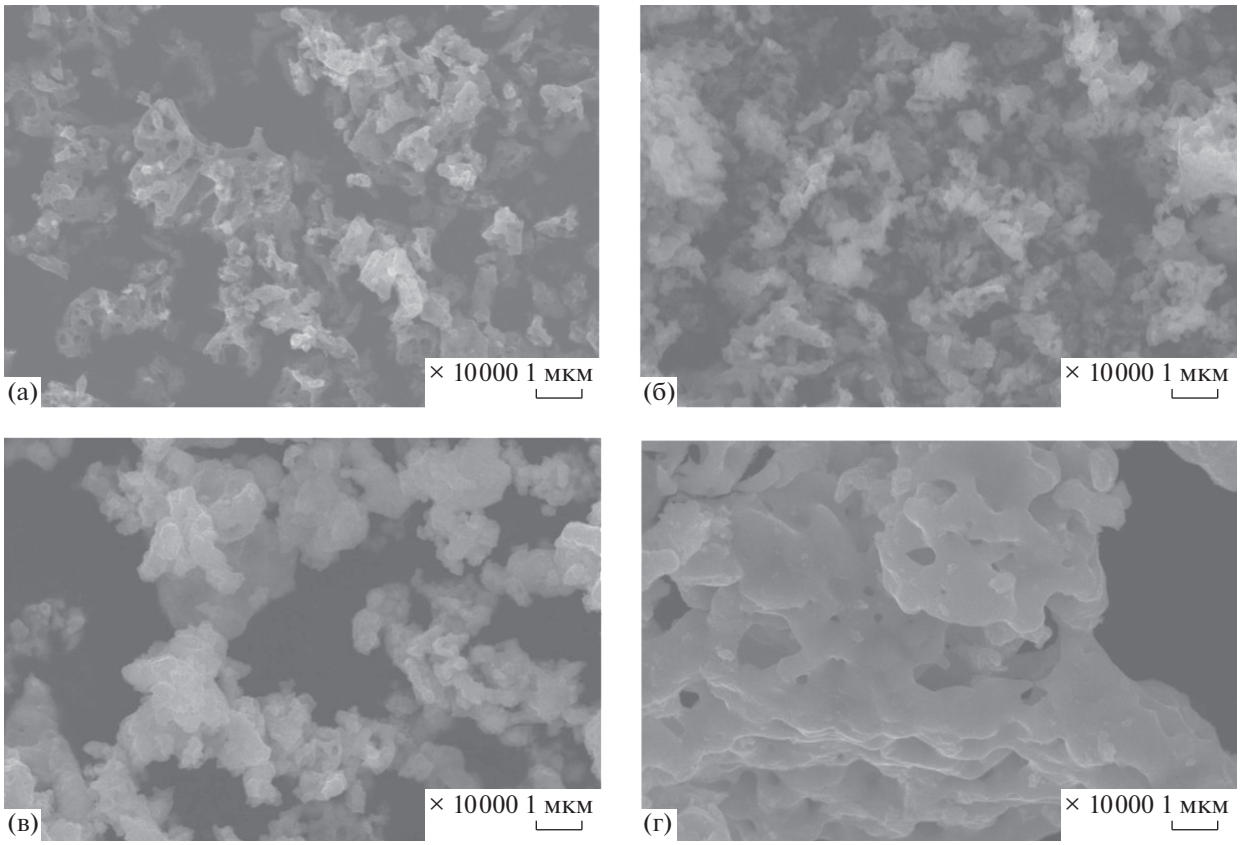


Рис. 3. СЭМ-фотографии прекурсоров образцов: ϕ = 0.5 (а), ϕ = 0.7 (б), ϕ = 1.0 (в) и ϕ = 1.2 (г).

В составе последнего уменьшается средняя доля никеля – с $y = 0.84$ до 0.78. В кристаллической решетке шпинели продолжается снижение содержания никеля до $x = 0.07–0.12$. Таким образом, при 700°C усредненный состав шпинели можно представить как $Ni_{0.12}Co_{2.88}O_4$.

Полученные результаты по твердым растворам на основе оксида никеля и никель-кобальтовой шпинели несколько отличаются от приведенных в [11] данных о начальных температурах их формирования и содержании катионов. Так, твердый раствор на основе оксида никеля при 600°C содержит ~15 ат. % Co, при 700°C содержание Co в нем возрастает до 22 ат. %, а в образцах твердофазного синтеза [11] найдено 6 и 23 ат. % соответственно. Не исключено, что расхождения с данными [11] являются следствием погрешности расчетов, ±(1–2%) по уравнениям (2) и (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования условий SCS шпинели $NiCo_2O_4$ из растворов нитратов никеля и кобальта с глицином было установлено, что содержание никеля в образцах шпинели не достигает номинального значения. Шпинель с максималь-

Таблица 4. Параметры кристаллических ячеек, содержание и состав фаз в образцах после отжига при 600°C

Образец №/ϕ	$Ni_xCo_{3-x}O_4$			$Ni_yCo_{1-y}O$		
	мас. %	$Ni_xCo_{3-x}O_4$	a, Å	мас. %	$Ni_yCo_{1-y}O$	a, Å
6/1.0	68	$Ni_{0.22}Co_{2.78}O_4$	8.090 (1)	32	$Ni_{0.84}Co_{0.16}O$	4.188 (1)
7/1.2	65	$Ni_{0.13}Co_{2.87}O_4$	8.087(1)	35	$Ni_{0.83}Co_{0.17}O$	4.189(1)
8/1.4	66	$Ni_{0.14}Co_{2.86}O_4$	8.087 (1)	34	$Ni_{0.85}Co_{0.15}O$	4.187(1)
9/1.6	68	$Ni_{0.18}Co_{2.82}O_4$	8.089 (1)	32	$Ni_{0.87}Co_{0.13}O$	4.186 (1)
10/1.8	70	$Ni_{0.22}Co_{2.78}O_4$	8.090 (1)	30	$Ni_{0.86}Co_{0.14}O$	4.187(1)
11/2.0	70	$Ni_{0.23}Co_{2.77}O_4$	8.090 (1)	30	$Ni_{0.86}Co_{0.14}O$	4.187 (1)
12/2.2	66	$Ni_{0.12}Co_{2.88}O_4$	8.086 (1)	34	$Ni_{0.85}Co_{0.15}O$	4.187 (1)

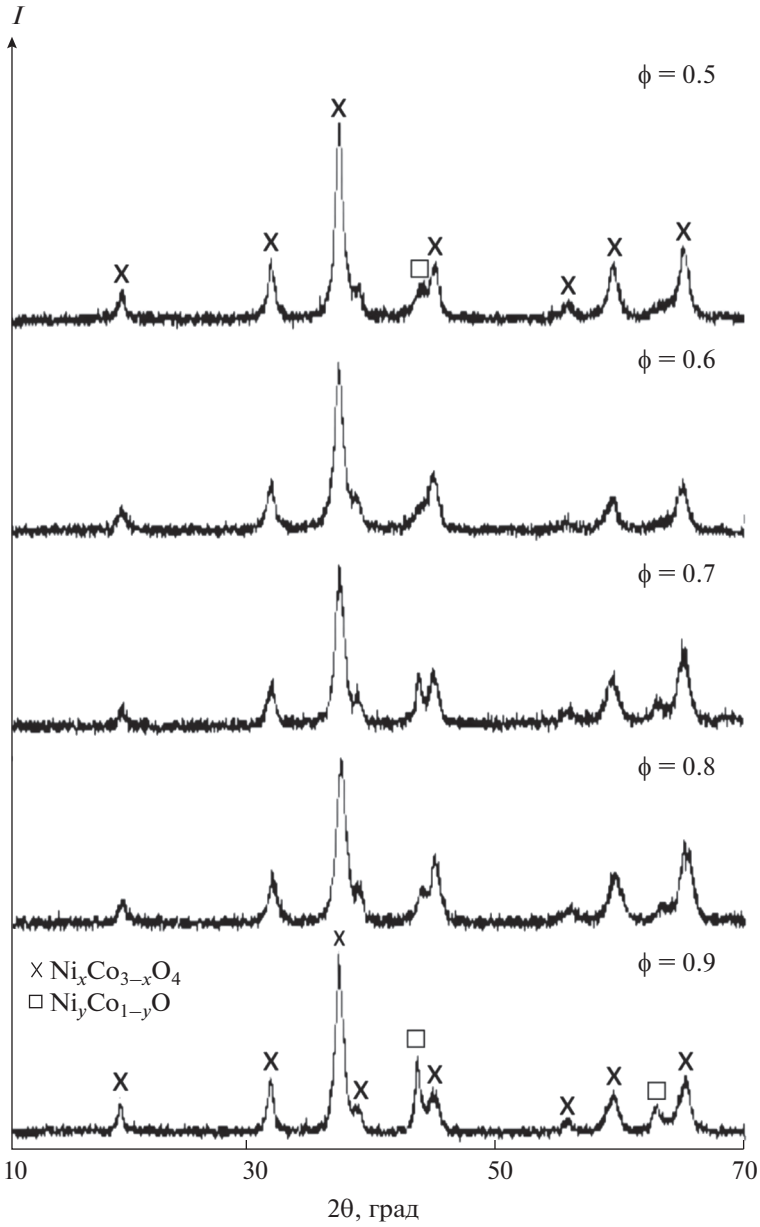


Рис. 4. Дифрактограммы образцов 1–5 после отжига при 400°C.

ным содержанием никеля ($Ni_{0.72}Co_{2.22}O_4$) была получена при ϕ = 2.2. Отжиг прекурсоров при 400°C позволяет получить смесь шпинели $Ni_xCo_{3-x}O_4$ с x = 0.28–0.47 (66–86 мас. %) и двойного оксида $Ni_yCo_{1-y}O$ с y = 0.04–0.24 с примесью дефектного оксида никеля.

Отжиг при 600 и 700°C уменьшает содержание никеля в шпинельной фазе и меняет соотношение компонентов двойного оксида, что связано с сужением области гомогенности на основе шпинели $NiCo_2O_4$ выше 400°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890026-6 и государственного задания по теме “Поток” № АААА-А18-118020190112-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

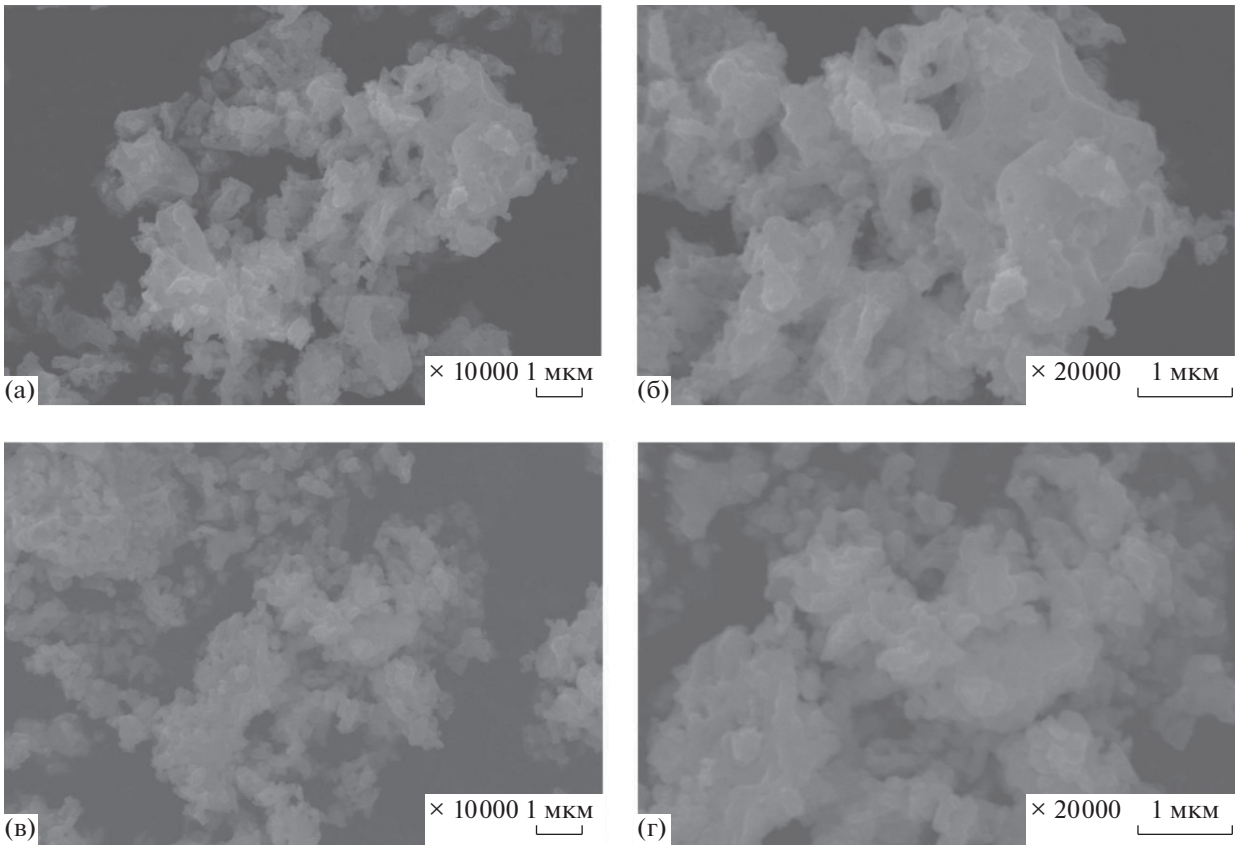


Рис. 5. СЭМ-фотографии образцов 1 (ϕ = 0.5) (а, б) и 3 (ϕ = 0.7) (в, г) после отжига при 400°C.

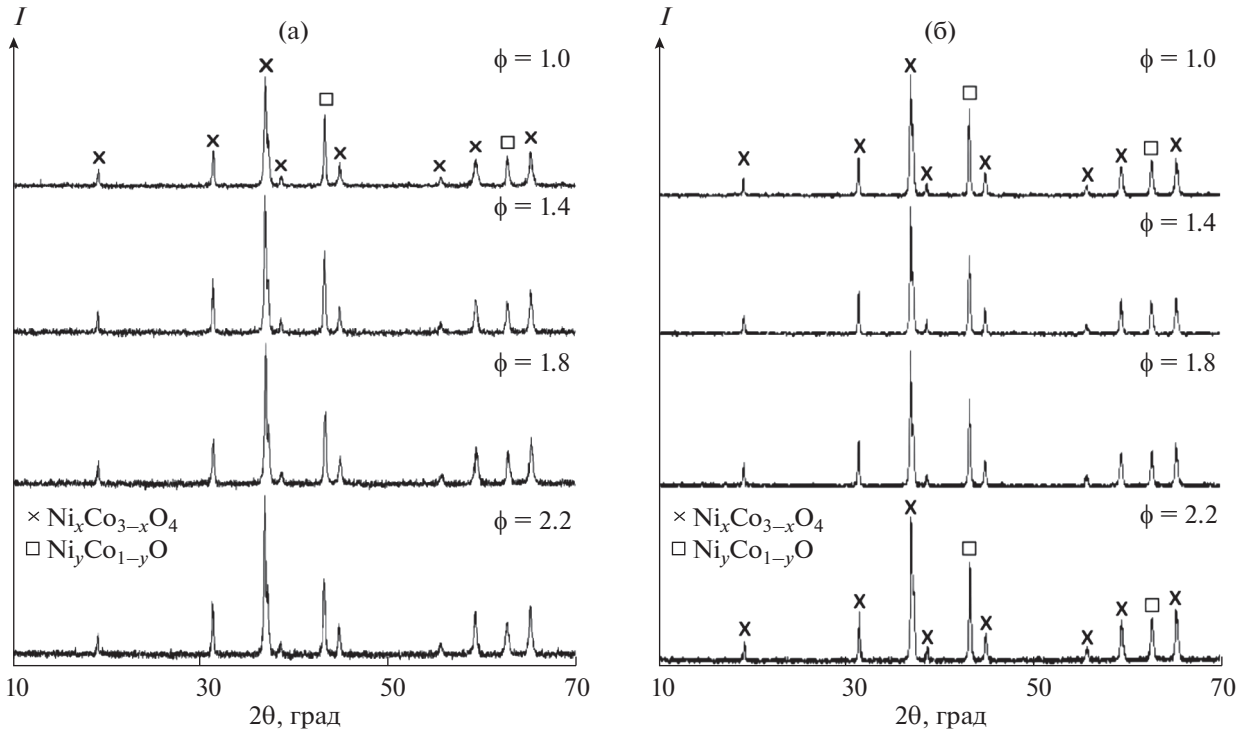


Рис. 6. Дифрактограммы образцов 6, 8, 10 и 12 после отжига при 600 (а) и 700°C (б).

Таблица 5. Параметры кристаллических ячеек, содержание и состав фаз в образцах 6–12 после отжига при 700°C

Образец №/ϕ	$Ni_xCo_{3-x}O_4$			$Ni_yCo_{1-y}O$		
	мас. %	$Ni_xCo_{3-x}O_4$	*a*, Å	мас. %	$Ni_yCo_{1-y}O$	*a*, Å
6/1.0	62	$Ni_{0.07}Co_{2.93}O_4$	8.084(1)	38	$Ni_{0.79}Co_{0.21}O$	4.192(1)
7/1.2	60	$Ni_{0.11}Co_{2.89}O_4$	8.086(1)	40	$Ni_{0.74}Co_{0.26}O$	4.197(1)
8/1.4	62	$Ni_{0.07}Co_{2.93}O_4$	8.084(1)	38	$Ni_{0.78}Co_{0.22}O$	4.193(1)
9/1.6	64	$Ni_{0.11}Co_{2.89}O_4$	8.086(1)	36	$Ni_{0.80}Co_{0.20}O$	4.191(1)
10/1.8	63	$Ni_{0.12}Co_{2.88}O_4$	8.086(1)	37	$Ni_{0.79}Co_{0.21}O$	4.192(1)
11/2.0	62	$Ni_{0.12}Co_{2.88}O_4$	8.086 (1)	37	$Ni_{0.78}Co_{0.22}O$	4.193(1)
12/2.2	62	$Ni_{0.13}Co_{2.087}O_4$	8.087(1)	38	$Ni_{0.77}Co_{0.23}O$	4.194(1)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhao H., Liu L., Hu Z. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 77. P. 265. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.049
2. *Wei B.T.-Y., Chen C.-H., Chien H.-C. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 347. https://doi.org/10.1002/adma.200902175
3. *Zhao Q., Yan Z., Chen C. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 10121. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051
4. *Ge D., Wu J., Qu G. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 34. P. 13509. https://doi.org/10.1039/C6DT02136K
5. *Dubal D.P., Gomez-Romero P., Sankapal B.R. et al.* // Nano Energy. 2015. V. 11. P. 377. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.013
6. *Lee E., Jang Ji-H., Kwon Y.-U.* // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 735. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.156
7. *Klyushina A., Pacultová K., Karásková K. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 425. P. 237. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.014
8. *Masi A., Bellusci M., McPhail S.J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 661. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.025
9. *Wu Y.Q., Chen X.Y., Ji P.T. et al.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 7517. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.101
10. *Chang S.-K., Zainal Z., Tan K.-B. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.101
11. *Kuboon S., Hu Y.H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 2015. https://doi.org/10.1021/ie101249r
12. *Yang G., Park S.-J.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 285. P. 405. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.013
13. *Wang W., Ye W.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 3989. https://doi.org/10.1007/s10948-018-4672-1
14. *Pu J., Wang J., Jin X. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 106. P. 226. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.092
15. *Yuan C., Li J., Hou L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11145. https://doi.org/10.1039/c3ta11949a
16. *Boopathi R.R., Parthibavarman M.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 755. P. 137809. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137809
17. *Nguyen T.V., Son L.T., Thuy V.V. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 6718. https://doi.org/10.1039/D0DT01177K
18. *Mhin S., Han H., Kim K.M. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 12. P. 13654. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.161
19. *Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P.* // Proceedings of the Combustion Institute. 2007. V. 31. № 2. P. 1789. https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052
20. *Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu.* // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 329. http://dx.doi.org/ [*Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 416.] https://doi.org/0.1134/S1087659620040057
21. *Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1287. [*Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1155.] https://doi.org/10.1134/S0036023620090065
22. *Ashok A., Kumar A., Bhosale R.R. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 12771. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.035
23. *Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Sherstobitova E.A. et al.* // Dokl. Chem. 2021. V. 496. P. 21. [*Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Шерстобитова Е.А. и др.* // Доклады АН. Химия, науки о материалах. 2021. V. 496. С. 21.] https://doi.org/10.1134/S0012500821020063
24. *Deganello F., Tyagi A.K.* // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2018. V. 64. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001
25. *Carlos E., Martins R., Fortunato E. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099. https://doi.org/10.1002/chem.202000678
26. *Thoda O., Xanthopoulou G., Prokof'ev V. et al.* // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2018. V. 27. № 4. P. 207. https://doi.org/10.3103/S1061386218040088
27. *Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1127. [*Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1019.] https://doi.org/10.1134/S1063778815120169
28. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V. et al.* // Phys. Atom Nucl. Inzh. 2015. V. 5. P. 505. [*Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г., Ермакова Л.В. и др.* // Ядерная физика и инженеринг. 2014. Т. 5. С. 1.] https://doi.org/10.1134/S1063778815120169
29. *Rodríguez-Carvajal J.* // Phys. A. 1993. V. 192. P. 55. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1779–1791

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.41:548.33

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ: СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г.
М. И. Воронова[a], *, О. В. Суров[a], Е. О. Лебедева[b], Н. В. Рублева[a], А. В. Афинеевский[b], А. Г. Захаров[a]

[a] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия*

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

**e-mail: miv@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 09.03.2021 г.
После доработки 02.07.2021 г.
Принята к публикации 05.07.2021 г.

Изучено влияние нанокристаллической целлюлозы в составе композита с поликапролактоном на минерализацию карбоната кальция с образованием различных полиморфов (кальцит, ватерит). Композиты получены с использованием ацетонового органогеля нанокристаллической целлюлозы, а также нанокристаллической целлюлозы, поверхностно модифицированной поливинилпирролидоном. В качестве растворителей для получения композитов использовали диметилформамид, смесь растворителей диметилформамид-тетрагидрофуран и хлороформ. Наличие нанокристаллической целлюлозы в композите увеличивает его гидрофильность и пористость. Показано, что в пористых пленках кристаллизация карбоната кальция происходит и на поверхности, и в объеме пленки. Нанокристаллическая целлюлоза в составе композита способствует минерализации карбоната кальция в объеме пленки с образованием ватерита. Предложенный подход позволяет получать композиционные материалы биомедицинского назначения с заданными свойствами.

Ключевые слова: карбонат кальция, полиморфизм, поликапролактон, нанокристаллическая целлюлоза

DOI: 10.31857/S0044457X21120217

ВВЕДЕНИЕ

Карбонат кальция – широко распространенный в природе минерал. Он входит в состав горных пород, таких как мел, известняк, мрамор и океанические отложения [1], является биоминерализующим компонентом в жемчужинах, коралловых рифах, экзоскелетах членистоногих и моллюсков [2], играет важную роль в живых организмах, включая патогенные образования желчных и почечных камней, используется как наполнитель бумаги, резины, пластика и других материалов, входит в состав цемента, используется в производстве стали и при нейтрализации шлаков сталелитейного производства, находит применение в сельском хозяйстве для удобрения почв и в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки.

Карбонат кальция образует несколько полиморфных модификаций: аморфный карбонат кальция, имеющий несколько форм с различным содержанием воды; две гидратированные кристаллические формы – гексагидрат $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ (икаит) и моногидрокальцит $CaCO_3 \cdot H_2O$; три дегидратированные кристаллические полиморфные модификации – кальцит, арагонит и ватерит [3–6].

Термодинамическая стабильность полиморфов уменьшается от кальцита к ватериту. Кальцит, арагонит и ватерит легко различить по форме кристаллов: кристаллы кальцита имеют кубическую форму, арагонита – игольчатую, ватерит кристаллизуется в виде пористых сфер.

С точки зрения создания систем адресной доставки лекарственных средств на основе неорганических носителей особый интерес представляет ватеритная модификация карбоната кальция [7, 8]. Преимуществом ватерита является его пористая структура, обеспечивающая возможность адсорбции различных веществ и их высвобождения при перекристаллизации [9]. Благодаря простоте получения, дешевизне, мягким условиям растворения, биодеградируемости и высокой биосовместимости высокопористые нано- и микросферы ватерита могут успешно использоваться в качестве контейнеров с целью пролонгирован-

ного и контролируемого высвобождения лекарственных соединений [10]. В этой связи актуальным является получение микросфер ватерита контролируемого размера, морфологии и внутренней структуры для дальнейшего биомедицинского применения.

Контроль морфологии и фазового состава карбоната кальция может быть осуществлен с использованием водонерастворимых полимерных каркасов (скаффолдов), используемых в качестве шаблонов при кристаллизации, например, поликапролактона [11].

Поликапролактон (**ПКЛ**) – гидрофобный, полукристаллический полимер с низкой температурой плавления (55–60°C), имеющий линейно-разветвленную структуру и относящийся к алифатическим сложным полиэфирам: $[-(CH_2)_5-CO-O-]_n$. ПКЛ обладает хорошими формовочными свойствами и является биосовместимым и биодеградируемым полимером. ПКЛ применяется в качестве материала для изготовления полимерных изделий медицинского назначения, имплантатов для заместительной хирургии, в системах доставки лекарственных средств и в тканевой инженерии [12]. Однако применение чистого ПКЛ ограничено его высокой гидрофобностью, низкой температурой плавления, невысокой механической прочностью. Для улучшения полезных свойств материалов на основе ПКЛ и расширения области его применения используют различные наполнители и армирующие добавки, в том числе нанокристаллическую целлюлозу (**НКЦ**) [13, 14]. Кроме того, при изучении процессов биоминерализации давно обратили внимание на роль полисахаридов при кристаллизации определенных полиморфов $CaCO_3$ [15]. При этом пористая структура, а также поверхностные функциональные группы (например, карбоксильные или сульфатные) выступают в качестве центров кристаллизации карбонатов и фосфатов кальция [16, 17].

Полученные композиты могут быть использованы при моделировании процессов, протекающих при биоминерализации и имплантации в полимерных скаффолдах, применяемых в тканевой инженерии и регенеративной медицине [18, 19]. Присутствие НКЦ в полимерном композите увеличивает его гидрофильность и механическую прочность за счет водородных связей, в которых участвуют поверхностные гидроксильные группы НКЦ. В свою очередь, улучшенная смачиваемость и наличие поверхностных функциональных групп способствуют процессам минерализации биоактивных солей (фосфаты, карбонаты кальция) и пролиферации клеток (разрастание ткани организма) в пористых полимерных скаффолдах [20], используемых в биоинженерии.

Цель настоящей работы – изучить влияние нанокристаллической целлюлозы в составе композита с поликапролактоном и пористости пленок композитов ПКЛ/НКЦ на кристаллизацию карбоната кальция в определенной полиморфной модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе применяли ПКЛ (M ~ 80000), поливинилпирролидон (**ПВП**, M ~ 40000) производства фирмы Sigma-Aldrich. Для получения НКЦ использовали коммерческую микрокристаллическую целлюлозу (**МКЦ**) (Cellulose, powder ~20 micron, Sigma-Aldrich), бидистиллированную воду и серную кислоту (х. ч., ГОСТ 4204-77, Химмед).

Использовали $CaCl_2$ и Na_2CO_3 (х. ч., АО “Химреактив”), а также растворители: диметилформамид (**ДМФА**), тетрагидрофуран (**ТГФ**), хлороформ (**ХФ**, Sigma-Aldrich) и ацетон (Химмед). Все растворители имели квалификацию “х. ч.” или “ос. ч.” и не подвергались дополнительной очистке.

Синтез объектов исследования. Для растворения ПКЛ и получения пленок различной морфологии применяли три растворителя: диметилформамид, смесь диметилформамида и тетрагидрофурана (ДМФА : ТГФ = 6 : 4) [21] и хлороформ. Пленки получали методом налива в стеклянные чашки Петри и сушки при комнатной температуре. Для получения композитов НКЦ/ПКЛ необходимо получить устойчивую суспензию НКЦ в растворителе, смешиваемом с растворителем ПКЛ. Для получения устойчивой суспензии НКЦ в ДМФА и смеси ДМФА-ТГФ использовали ацетоновый органогель НКЦ, в случае ХФ применяли НКЦ, поверхностно модифицированную ПВП [22].

Композиты ПКЛ/НКЦ с использованием различных растворителей получали по следующим методикам. Смешивали 0.5 г ПКЛ, 10 мл растворителя (ДМФА или смесь ДМФА-ТГФ в соотношении 6 : 4) и определенное количество ацетонового геля НКЦ. Полученную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре, отливали в стеклянные чашки Петри и сушили при комнатной температуре. Аналогичным способом – добавлением модифицированной (ПВП) НКЦ в раствор ПКЛ – получали композиты в ХФ. Содержание НКЦ в высушенной композитной пленке составляло 10%.

Водные суспензии НКЦ были получены сернокислотным гидролизом МКЦ по методике, описанной в [23]. Гидролиз МКЦ проводили в водном растворе серной кислоты (62%) (1 г МКЦ/40 мл раствора) при 50°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Полученную в результате гидролиза суспензию отмывали от кислоты дистиллированной водой многократным повторением циклов центрифугирования до достижения постоянного значения pH надосадоч-

Таблица 1. Перечень изученных образцов и их маркировка

Образцы ПКЛ, полученные из разных растворителей		Образцы композитов ПКЛ/НКЦ*	Минерализованные образцы	
образцы ПКЦ	растворитель		образцы ПКЛ	образцы композитов ПКЛ/НКЦ
ПКЛ(Д)	Диметилформамид	ПКЛ/НКЦ(Д)	ПКЛ(Д)-М	ПКЛ/НКЦ(Д)-М
ПКЛ(ДТ)	Диметилформамид-тетрагидрофуран	ПКЛ/НКЦ(ДТ)	ПКЛ(ДТ)-М	ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М
ПКЛ(Х)	Хлороформ	ПКЛ/НКЦ(Х)	ПКЛ(Х)-М	ПКЛ/НКЦ(Х)-М

* Содержание НКЦ в композите 10%.

ной жидкости (~pH 2.4). Далее суспензию НКЦ очищали с помощью ионообменной смолы (TOKEM MB-50(R), Германия), обрабатывали ультразвуком (Sonorex DT100, Bandelin, Германия) в течение 15–30 мин и использовали для получения композитных пленок ПКЛ/НКЦ.

Ацетоновый органогель НКЦ был получен из гидрозолей НКЦ постепенной заменой воды на ацетон по методике, описанной в [24]. Органический растворитель осторожно добавляли на поверхность водной суспензии НКЦ, чтобы предотвратить перемешивание и обеспечить образование органического слоя над водной суспензией. Ацетон заменяли 1–2 раза в сутки до тех пор, пока НКЦ не собиралась на дне в однородный гель (обычно 5–7 сут). Во время процесса органический слой слегка встряхивали для облегчения обмена растворителей. Содержание НКЦ в ацетоновом геле определяли гравиметрически. Содержание НКЦ в ацетоновом геле составляло 6%.

Поверхностно модифицированную НКЦ получали путем смешивания 0.5 г ПВП, 10 мл воды и необходимого количества водной суспензии НКЦ (концентрация 20.0 г/л) при перемешивании в течение 1 ч. Полученную смесь подвергали лиофильной сушке в течение 48 ч при температуре –54°C и давлении 6 Па. Предварительно образцы были заморожены и выдержаны при –40°C в течение 2 сут. Далее лиофилизированные образцы использовали для приготовления композитов с ПКЛ с использованием ХФ в качестве растворителя.

В зависимости от применяемого растворителя были получены три серии образцов: с использованием ДМФА, ХФ и смеси ДМФА-ТГФ. В первом случае образцы имеют маркировку Д, во втором – ДТ, в третьем – Х. Содержание НКЦ в композитах составляло 10%. Перечень образцов с их маркировкой представлен в табл. 1. Например, образец с маркировкой ПКЛ(Д) – это пленка чистого ПКЛ, отлитого из ДМФА; ПКЛ/НКЦ(ДТ) – пленка композита, отлитого из смеси ДМФА-ТГФ, с содержанием НКЦ 10% и т.д.

Минерализацию пленок ПКЛ и ПКЛ/НКЦ проводили по методике, описанной в [25]. Образец пленки размерами 1 × 3 см помещали в 3 мл 1 М раствора $CaCl_2$ и обрабатывали в УЗ-ванне в течение 10 мин. Затем в процессе УЗ-обработки добавляли 3 мл 1 М раствора Na_2CO_3 и обрабатывали УЗ еще 1 мин. Для кристаллизации $CaCO_3$ пленку оставляли в растворе на 15–20 мин, после чего образец промывали водой 2–3 раза. Для формирования однородного покрытия $CaCO_3$ процедуру повторяли 3 раза. Затем образец сушили при 40°C в течение 30 мин. Для обозначения минерализованных образцов ПКЛ и ПКЛ/НКЦ при маркировке добавляли букву М, например, ПКЛ(Д)-М (табл. 1).

Методы физико-химического анализа

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронная спектроскопия для химического анализа. Морфология образцов изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 Tescan (Чехия). Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума. Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью спектрометра X-Max 6 (Oxford Instruments NanoAnalysis) с использованием детектора x-ACT. Диапазон анализируемых элементов: $_4$Be–$_{94}$Pu. Данное оборудование обеспечивает высокую точность анализа (разрешающая способность соответствует стандарту ISO156 32:2012), кроме того, оно синхронизировано с электронной пушкой сканирующего

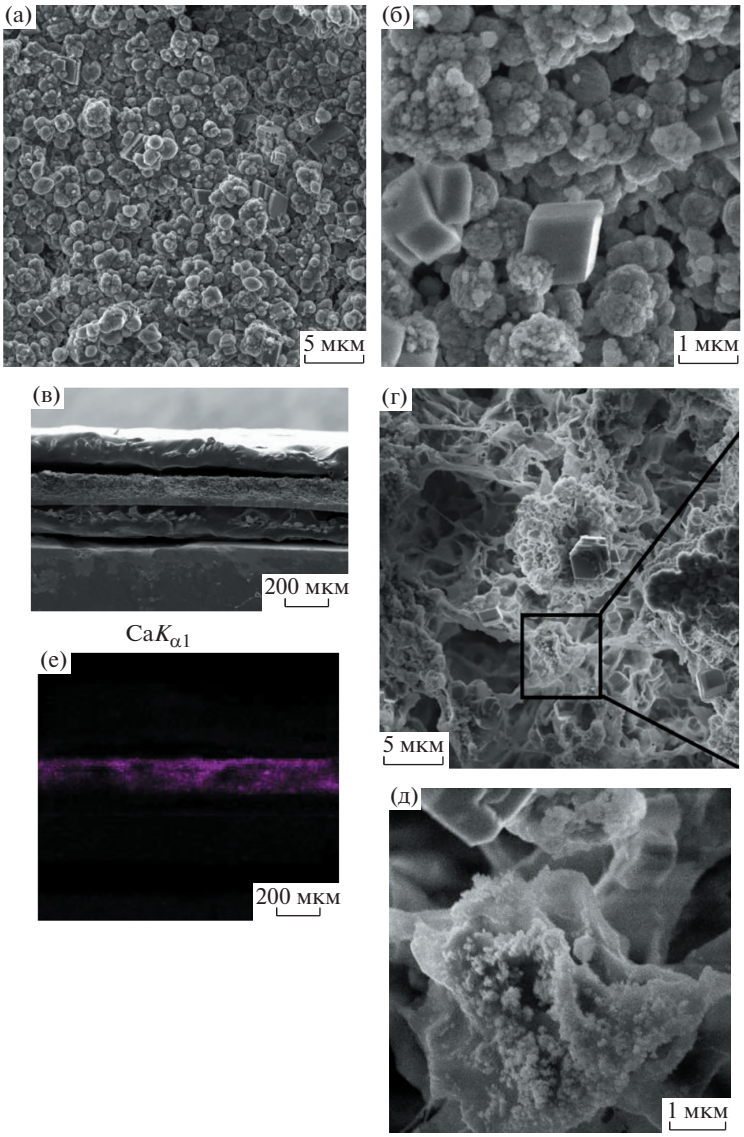


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в–д) минерализованных образцов пленки ПКЛ(Д)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (е).

Таблица 2. Адсорбционные характеристики образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

Образец	$S_{ВЕТ*}$, м^2/г	$V_{пор}$	Максимальная сорбция паров воды**, %
ПКЛ(Д)	14.4	0.022	4.1
ПКЛ/НКЦ(Д)	16.3	0.035	6.5
ПКЛ(ДТ)	6.4	0.005	5.4
ПКЛ/НКЦ(ДТ)	13.2	0.015	8.8
ПКЛ(Х)	2.4	0.003	2.3
ПКЛ/НКЦ(Х)	5.2	0.01	3.8

* Площадь поверхности рассчитана по БЭТ. Исходные изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота приведены на рис. S4 (Дополнительные материалы).
** Экспериментальные изотермы адсорбции и десорбции паров воды показаны на рис. S5 (Дополнительные материалы).

электронного микроскопа, что позволяет проводить детальное элементное картирование поверхности.

Поляризационная оптическая микроскопия. Для изучения морфологии пленок ПКЛ и его композитов с НКЦ дополнительно использовали поляризационный оптический микроскоп (**ПОМ**) Soptop CX40P (Sunny Instruments, Китай).

Пористая структура композитов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор удельной поверхности и пористости). Образцы выдерживали в вакууме в течение 3 ч при температуре 50°C. Адсорбционные и десорбционные изотермы измеряли при температуре –196°C в интервале относительных давлений p/p_0 от 0.01 до 0.95. Удельную поверхность рассчиты-

Таблица 3. Элементный состав минерализованных образцов пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа

Образец	Элементный состав, мас. %		
	C	O	Ca
ПКЛ(Д)-М			
Поверхность	22.3 ± 0.2	50.7 ± 0.3	26.5 ± 0.2
Скол	47.1 ± 0.3	41.0 ± 0.3	11.8 ± 0.08
ПКЛ/НКЦ(Д)-М			
Поверхность	22.3 ± 0.2	50.7 ± 0.3	26.5 ± 0.2
Скол	45.6 ± 0.3	31.5 ± 0.3	22.2 ± 0.1
ПКЛ(ДТ)-М			
Поверхность	17.7 ± 0.3	47.4 ± 0.3	25.8 ± 0.2
Скол	51.3 ± 0.3	34.0 ± 0.3	12.7 ± 0.1
ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М			
Поверхность	24.5 ± 0.2	57.2 ± 0.2	17.2 ± 0.1
Скол	37.7 ± 0.3	41.4 ± 0.3	19.0 ± 0.1
ПКЛ(Х)-М			
Поверхность	63.8 ± 0.2	33.2 ± 0.2	3.0 ± 0.04
Скол	79.6 ± 0.3	20.4 ± 0.3	–
ПКЛ/НКЦ(Х)-М			
Поверхность	51.1 ± 0.2	39.3 ± 0.3	8.7 ± 0.07
Скол	85.7 ± 0.3	14.3 ± 0.3	–

Таблица 4. Фазовый состав карбоната кальция, кристаллизующегося в пленках ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

Образец	Содержание, %	
	ватерит	кальцит
ПКЛ(Д)-М	61 ± 3	39 ± 2
ПКЛ/НКЦ(Д)-М	61 ± 3	38 ± 2
ПКЛ(ДТ)-М	39 ± 2	61 ± 3
ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М	60 ± 3	40 ± 2
ПКЛ(Х)-М	22 ± 1	78 ± 4
ПКЛ/НКЦ(Х)-М	88 ± 4	12 ± 1

вали по адсорбционной изотерме методом БЭТ. Распределение пор по размерам и объем пор определяли методом BJH. Относительная ошибка определения объема пор и площади поверхности составляла 2%.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре фирмы Bruker D2 Phaser (Германия) с использованием CuK_α-излучения (λ = 0.1542 нм). Угловой диапазон сканирования составлял 2°–45° с шагом 0.01°.

Степень кристалличности ПКЛ и его композитов рассчитывали с использованием пакета программного обеспечения Diffrac.Suite.

Дифрактограммы $CaCO_3$ использовали для определения фазового состава образцов [26].

$$\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = 7.691\frac{X_C}{X_V},$$

где 7.691 – константа пропорциональности, $\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}}$ – отношение интенсивности пиков кальцита (104) и ватерита (110); $\frac{X_C}{X_V}$ – молярное отношение кальцита к ватериту. $X_C + X_V = 1$.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Vertex 80v (Bruker, Германия) в области частот 4000–400 см$^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки, содержащие 1 мг анализируемого вещества и 100 мг бромида калия.

Изотермы адсорбции и десорбции воды были получены при температуре 25°C в условиях контролируемой влажности. Содержание воды в образцах определяли гравиметрически. Относительная ошибка определения сорбции паров воды составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ, полученных из разных растворителей

Поверхность пленок ПКЛ, отлитых из ДМФА или смеси ДМФА-ТГФ, неоднородная, с ярко выраженной пористостью. Причем, как показывают СЭМ-изображения сколов, пористая структура характерна для всего объема пленки (рис. S1–S3). Напротив, поверхность пленки ПКЛ, отлитой из ХФ, достаточно гладкая и однородная, не имеет видимых пор и трещин. В поляризованном свете видно, что при образовании пленки, отлитой из ХФ, ПКЛ кристаллизуется в виде крупных сферолитов (рис. S1).

Полученные данные показывают, что пленки ПКЛ, отлитые из ДМФА или смеси ДМФА-ТГФ, имеют бóльшую удельную поверхность, чем пленки, полученные с использованием ХФ. Введение НКЦ в матрицу полимера увеличивает удельную площадь поверхности и пористость полученных композитов. Кроме того, с увеличением содержания НКЦ в композите увеличивается сорбция паров воды, что связано с увеличением гидрофильности композитного материала (табл. 2).

Минерализация пленок ПКЛ и ПКЛ/НКЦ

В результате минерализации пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ образуются кристаллы $CaCO_3$ различной морфологии и различной полиморфной модификации (кальцит и ватерит).

Морфология кристаллов $CaCO_3$, сформированных на пленке ПКЛ, отлитой из ДМФА, показана на рис. 1. Анализ СЭМ-изображений по-

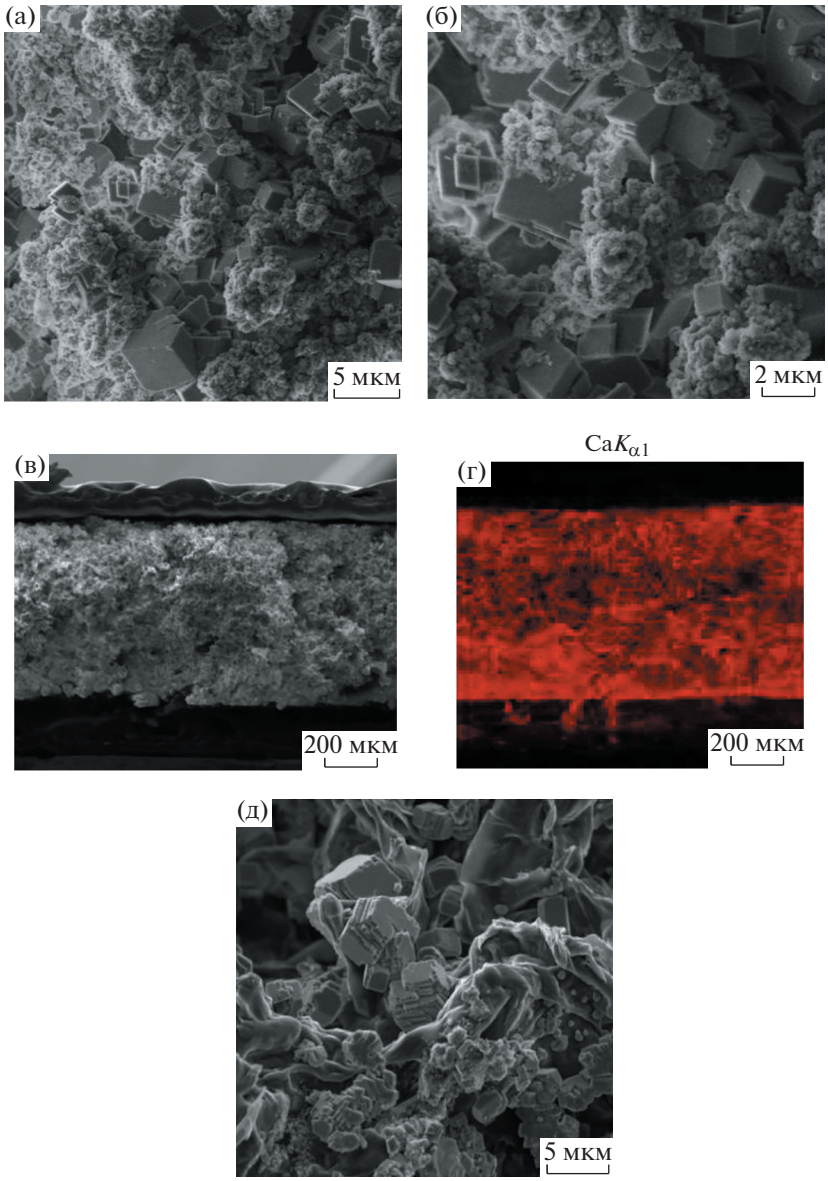


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, д) минерализованных образцов пленки ПКЛ(ДТ)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (г).

верхности (рис. 1а, 1б) и скола (рис. 1в–1д) пленки показывает, что кристаллизация $CaCO_3$ происходит как на поверхности, так и в объеме пленки. Проведенное картирование скола пленки (рис. 1е), а также элементный анализ поверхности и скола пленки на содержание кальция (табл. 3) показывают присутствие кальция в объеме пленки. При этом содержание кальция в объеме пленки приблизительно в 2 раза меньше, чем на поверхности.

На поверхности пленки видны кристаллы двух видов – ромбические с гладкими гранями, характерные для кальцита, и сферические (овальные), имеющие сложную внутреннюю архитектуру, характерные для ватерита. Размеры кристаллов можно оценить как 0.5–2 мкм. Во внутреннем поровом пространстве пленки ПКЛ(Д) присутствуют кристаллы $CaCO_3$ ромбической формы и сферические частицы, агрегаты и фрагменты сферических частиц.

Аналогичная картина наблюдается при минерализации $CaCO_3$ в пленках ПКЛ, отлитых из смешанного растворителя ДМФА-ТГФ (рис. 2). И на поверхности, и в объеме пленки образуются как кубические кристаллы кальцита, так и сферические – ватерита.

Пленка ПКЛ, отлитая из хлороформа, не пористая (табл. 2, рис. S1), поэтому кристаллизация

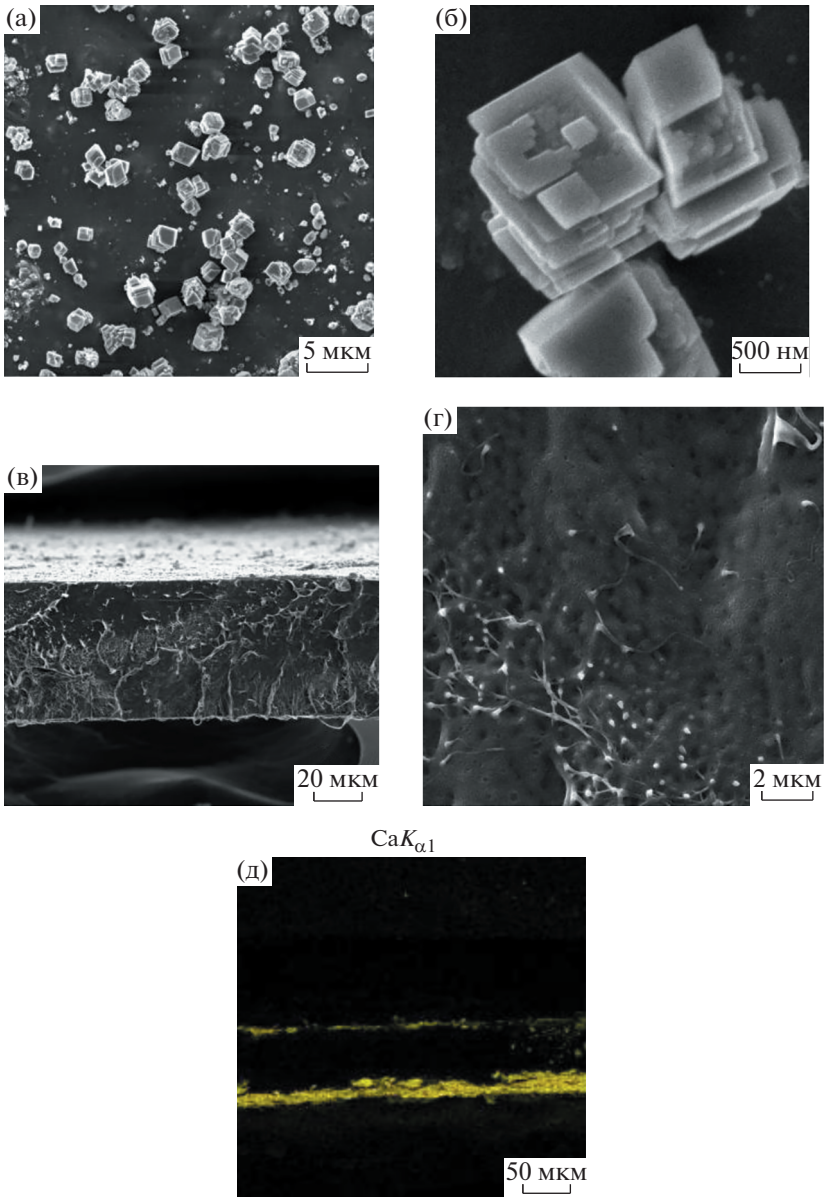


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ(Х)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

$CaCO_3$ происходит только на ее поверхности преимущественно в виде ромбических кристаллов кальцита (рис. 3а, 3б). Элементный анализ (табл. 3) и картирование скола пленки (рис. 3д) показывают отсутствие кальция в объеме пленки.

СЭМ-изображения минерализованных композитов ПКЛ/НКЦ(Д)-М, ПКЛ/НКЦ(Д-Т)-М и ПКЛ/НКЦ(ХФ)-М показаны на рис. 4–6. Элементный анализ сколов композитных пленок, отлитых из ДМФА или ДМФА-ТГФ (табл. 3), показывает, что добавка НКЦ в состав композита приводит к увеличению содержания кальция в поровом объеме пленки. При этом содержание кальция на поверхности и в объеме пленки становится практически одинаковым.

В композитах ПКЛ/НКЦ, отлитых из хлороформа, присутствие НКЦ существенно не изменяет процесс кристаллизации $CaCO_3$. Кристаллизация происходит только на поверхности пленки (рис. 6, табл. 3).

В ИК-спектрах чистого ПКЛ (рис. S6) наблюдаются характерные основные полосы при 2945 и 2864 см$^{-1}$ (асимметричные и симметричные вибрационные колебания CH_2), 1729 см$^{-1}$ (колебания C=O), 1240 и 1166 см$^{-1}$ (асимметричные и симметричные колебания C–O–C). ИК-спектры

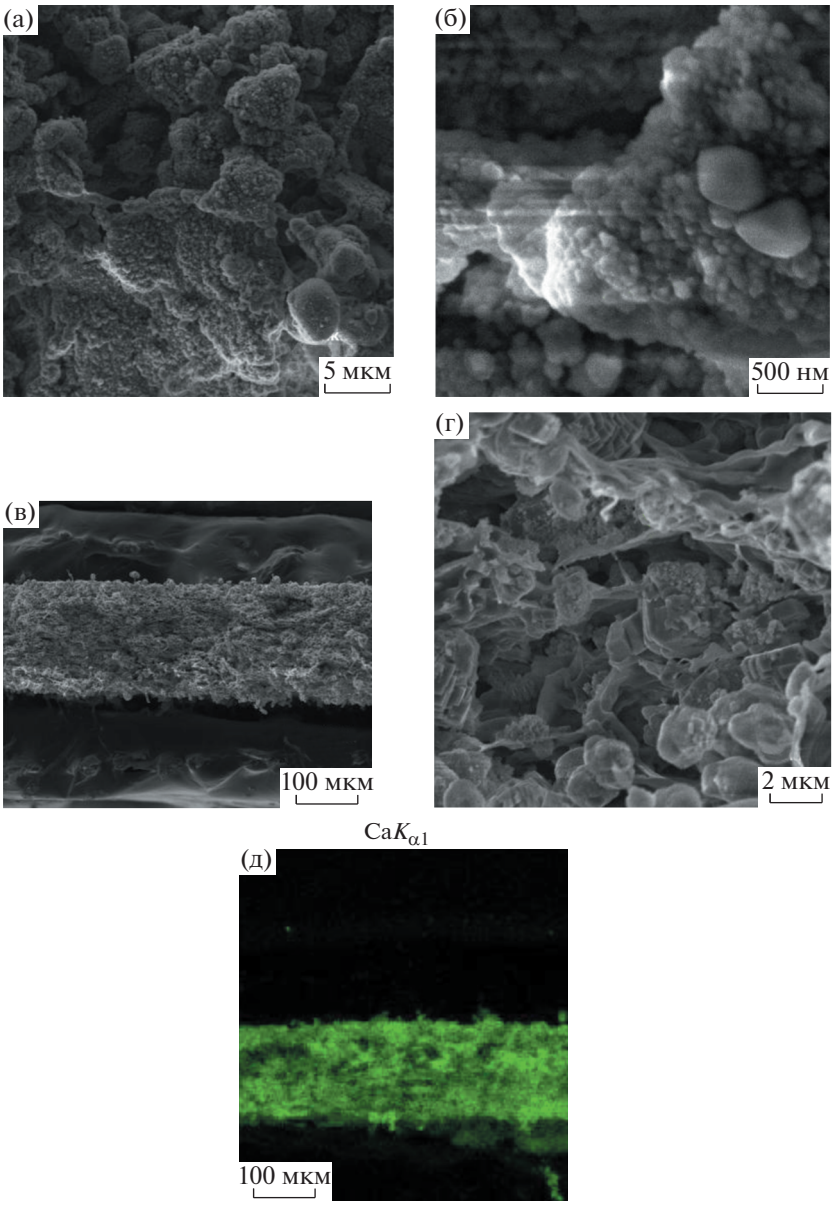


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ/НКЦ(Д)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

пленок НКЦ характеризуются интенсивными полосами поглощения в интервалах волновых чисел 3300–3500 и 2800–3000 см$^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям О–Н- и С–Н-связей целлюлозы. Область поглощения 950–1200 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей С–О и С–С кольцевых структур.

В ИК-спектрах минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ (рис. S6) хорошо просматриваются полосы при 1480 и 875 см$^{-1}$, характерные для $CaCO_3$ в форме ватерита. Полоса при 875 см$^{-1}$ в спектре относится к деформационным колебаниям С–О карбонатных групп, а полоса при 1480 см$^{-1}$ – к асимметричным растягивающим колебаниям С–О ватерита [17]. Полосы при 745 и 712 см$^{-1}$, свидетельствующие о присутствии ватерита и кальцита соответственно, перекрываются полосами, характерными для ПКЛ. Однако для образца ПКЛ(Х)-М, в котором преобладает кальцит, четко проявляется полоса при 712 см$^{-1}$.

На рис. 7 приведены дифрактограммы минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ. Для дифрактограммы чистого ПКЛ характерны два дифракционных пика (брэгговские углы ~21° и 23°), которые соответствуют

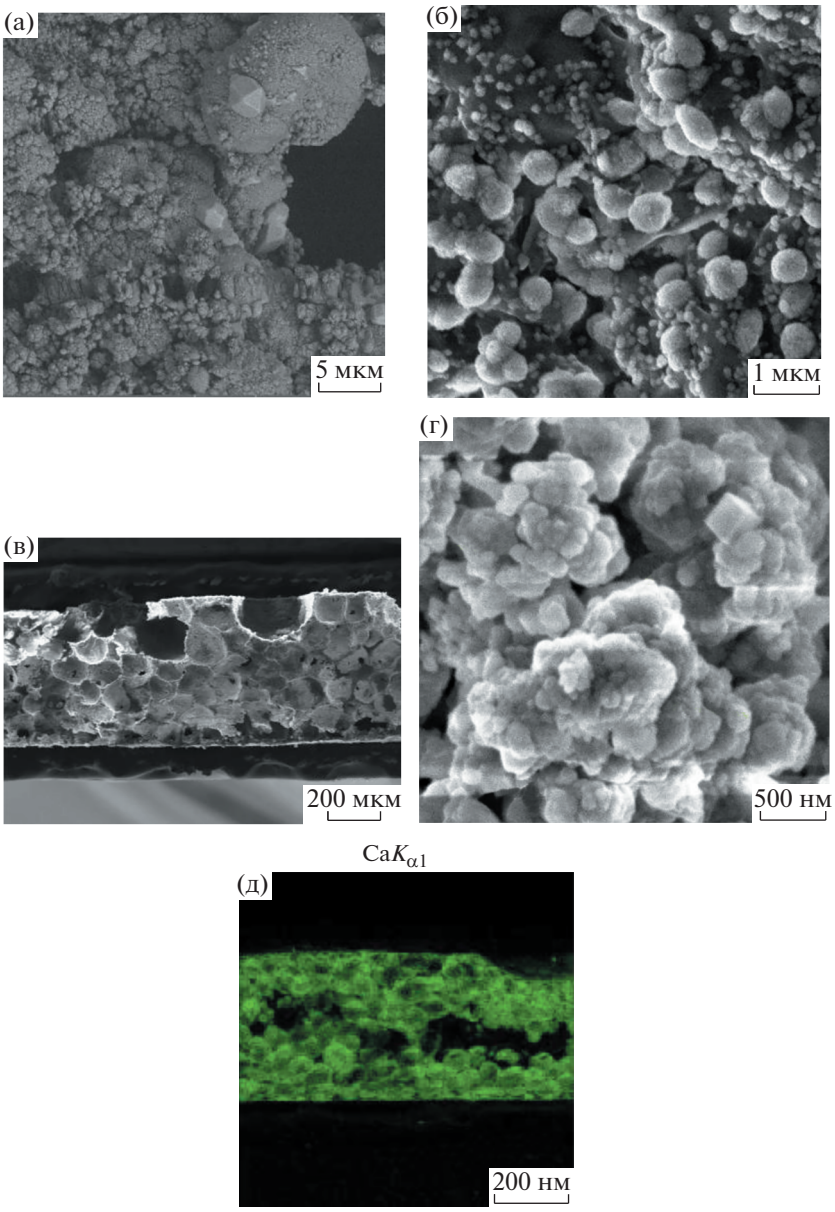


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

кристаллографическим плоскостям (110) и (200) орторомбической решетки ПКЛ [27]. Дифракционные пики НКЦ на рентгенограмме композита не проявляются в силу малого содержания. На рентгенограммах минерализованных образцов отчетливо видны дифракционные пики, соответствующие кальциту и ватериту. Дифрактограммы минерализованных пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ использовали для определения фазового состава $CaCO_3$, кристаллизующегося в образцах. Анализ полученных результатов (табл. 4) показал, что процесс кристаллизации $CaCO_3$ на композитах ПКЛ/НКЦ происходит с преимущественным образованием ватерита. Таким образом, присутствие НКЦ в составе композита влияет на процесс кристаллизации и способствует образованию ватерита.

Адсорбционные характеристики минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

Минерализация ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ приводит к небольшому увеличению удельной поверхности и значительному увеличению сорбции воды (табл. 5, рис. S7, рис. 8). По форме изотермы адсорбции паров воды на изученных образцах можно отнести к II типу по

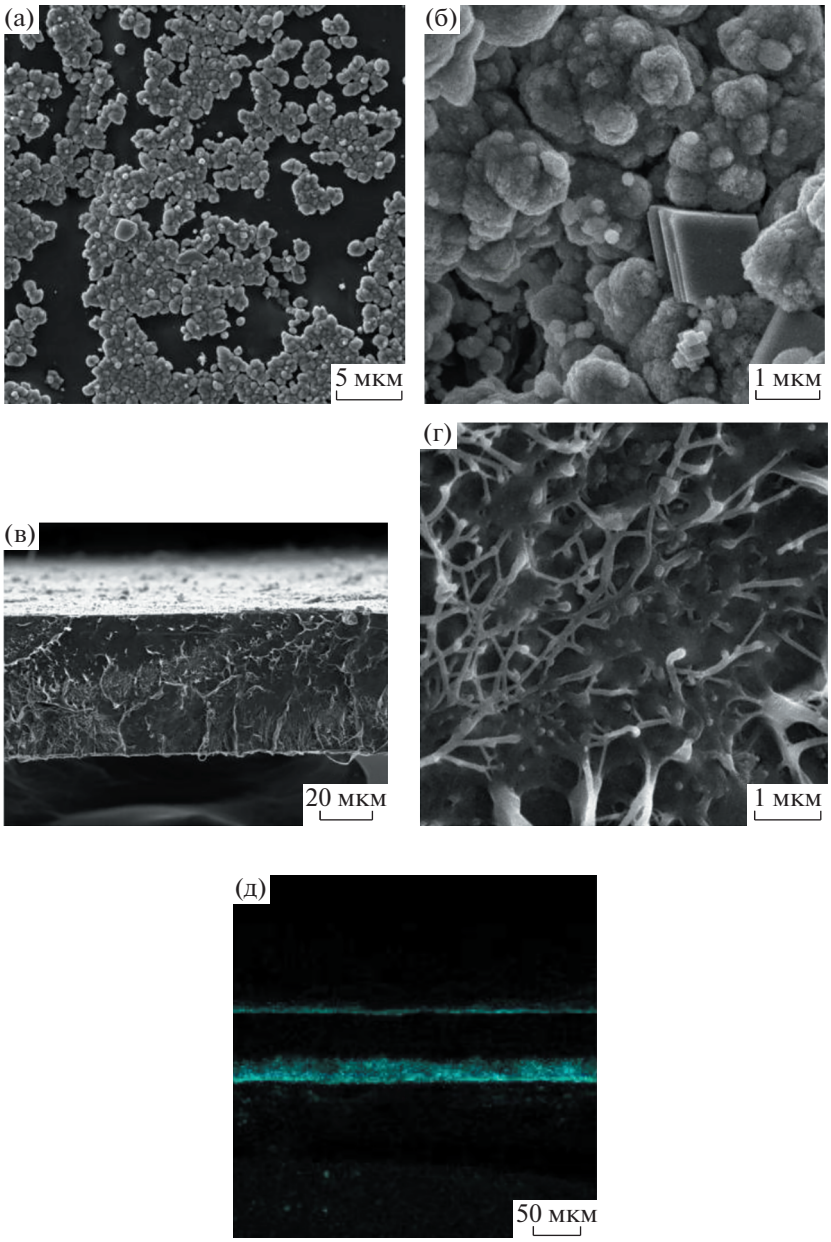


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ/НКЦ(Х)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

классификации Брунауэра [28]. Такая форма изотермы присуща макропористым адсорбентам и описывает полимолекулярную адсорбцию. При небольшой площади поверхности и незначительной пористости наблюдается значительное увеличением адсорбции паров воды при увеличении относительного давления. Изотермы адсорбции и десорбции паров воды характеризуются гистерезисом в области достаточно больших относительных давлений. Значительное увеличение адсорбции паров воды и наличие гистерезиса в области повышенных относительных давлений могут свидетельствовать о возникновении капиллярной конденсации. Необходимо отметить, что наибольшее увеличение сорбции воды наблюдается у минерализованных пленок с большим содержанием ватерита. Это связано с пористой структурой ватерита, которая определяет поверхностные и адсорбционные особенности минерализованных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием диметилформамида, хлороформа и смеси растворителей диметилформамид-тетрагидрофуран получены композиты по-

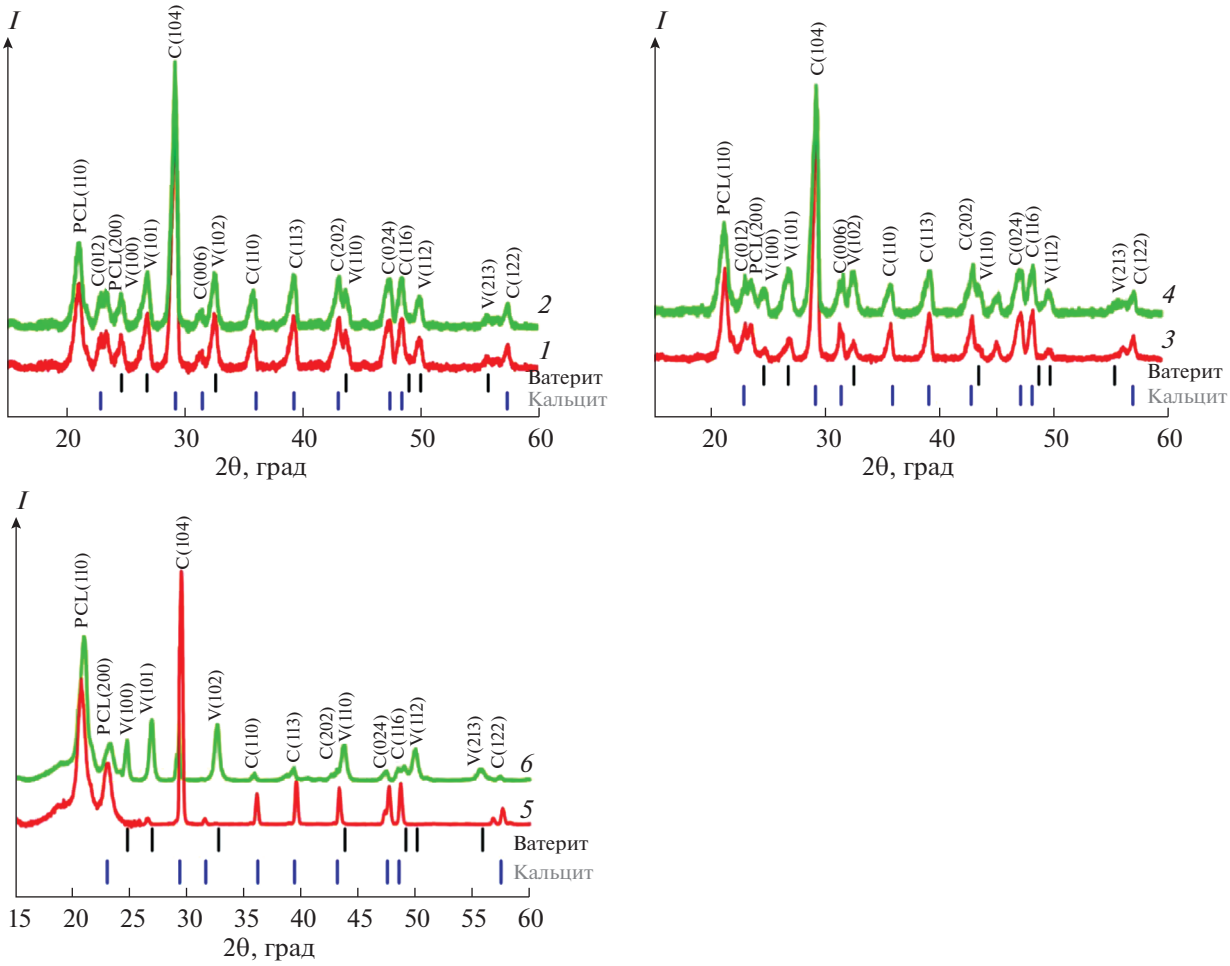


Рис. 7. Дифрактограммы минерализованных пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ: *1* – ПКЛ(Д)-М, *2* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *3* – ПКЛ(ДТ)-М, *4* – ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М, *5* – ПКЛ(Х)-М, *6* – ПКЛ/НКЦ(Х)-М.

ликапролактона с нанокристаллической целлюлозой. Показано, что используемый растворитель значительно влияет на морфологию полученных пленок. Присутствие нанокристаллической целлюлозы в составе композита с поликапролактоном и пористость пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ оказывают влияние на кристаллизацию $CaCO_3$ с образованием различных полиморфов (кальцит, ватерит). Показано, что в пористых пленках кристаллизация карбоната кальция происходит и на поверхности, и в объеме пленки. Содержание НКЦ в составе композита приводит к увеличению содержания карбоната кальция в поровом объеме пленки и способствует образованию ватерита.

Таблица 5. Адсорбционные характеристики минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

Образец	S_{BET}*, м^2/г	$V_{пор}$**, (BJH), см^3/г	Максимальная сорбция паров воды, %
ПКЛ(Д)-М	15.5	0.025	63
ПКЛ/НКЦ (Д)-М	23.6	0.039	63
ПКЛ(ДТ)-М	8.1	0.009	9
ПКЛ/НКЦ (ДТ)-М	15.2	0.018	33
ПКЛ(Х)-М	9.4	0.014	8
ПКЛ/НКЦ(Х)-М	17.2	0.024	15

* Площадь поверхности рассчитана по БЭТ. Исходные изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота приведены на рис. S7 (Дополнительные материалы).
** Объем пор, рассчитанный по десорбционной ветви методом BJH.

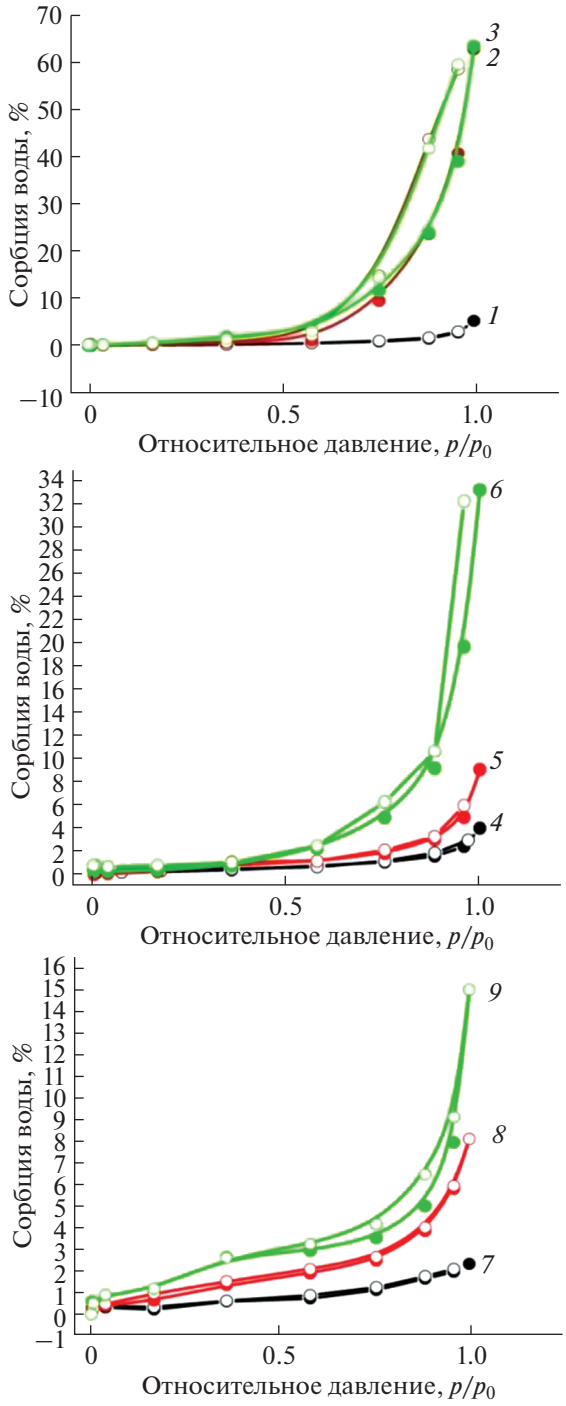


Рис. 8. Изотермы сорбции паров воды на образцах: *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ(Д)-М, *3* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *4* – ПКЛ(ДТ), *5* – ПКЛ(ДТ)-М, *6* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *7* – ПКЛ(Х), *8* – ПКЛ(Х)-М, *9* – ПКЛ/НКЦ(Х)-М.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Верхневолжский региональной центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01240-П.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. СЭМ- и ПОМ-изображения поверхности пленок ПКЛ, отлитых из раствора в ДМФА, ДМФА-ТГФ и хлороформа.

Рис. S2. СЭМ-изображения поверхности и скола пленок композитов ПКЛ/НКЦ-10-Д и ПКЛ/НКЦ-10-ДТ.

Рис. S3. СЭМ- и ПОМ-изображения поверхности пленок композитов ПКЛ/НКЦ-5, ПКЛ/НКЦ-10, ПКЛ/НКЦ-15, отлитых из хлороформа. На вставках показаны СЭМ-изображения поперечного сечения пленок.

Рис. S4. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 K) образцов *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ/НКЦ – 10(Д), *3* – ПКЛ(ДТ), *4* – ПКЛ/НКЦ-10(ДТ), *5* – ПКЛ(Х), *6* – ПКЛ/НКЦ-10(Х).

Рис. S5. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) воды при 25°C на образцах ПКЛ и композитах ПКЛ/НКЦ: *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ/НКЦ-10(Д), *3* – ПКЛ(ДТ), *4* – ПКЛ/НКЦ-10(ДТ), *5* – ПКЛ(Х), *6* – ПКЛ/НКЦ-10(Х).

Рис. S6. ИК-спектры образцов *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ(Д)-М, *3* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *4* – ПКЛ(ДТ), *5* – ПКЛ(ДТ)-М, *6* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *7* – ПКЛ(Х), *8* – ПКЛ(Х)-М, *9* – ПКЛ/НКЦ(Х)-М. Левый столбец – полный ИК-спектр, правый столбец – участок спектра 1200–350 см$^{-1}$.

Рис. S7. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 K) образцов *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ(Д)-М, *3* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *4* – ПКЛ(ДТ), *5* – ПКЛ(ДТ)-М, *6* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *7* – ПКЛ(Х), *8* – ПКЛ(Х)-М, *9* – ПКЛ/НКЦ(Х)-М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al Omari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A. et al.* // Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. 2016. V. 41. P. 31. https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003
2. *Ferral-Pérez H., Galicia-García M., Alvarado-Tenorio B. et al.* // AMB Expr. 2020. V. 10. № 174. https://doi.org/10.1186/s13568-020-01111-6
3. *Boyjoo Y., Pareek V.K., Liu J.* // J. Mater. Chem. 2014. V. 2. № 35. P. 14270. https://doi.org/10.1039/C4TA02070G
4. *Chen Y., Ji X., Zhao G., Wang X.* // Powder Technol. 2010. V. 200. № 3. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.017

5. *Grasby S.E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 9. P. 1659. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01304-2
6. *Nehrke G., Van Cappellen P., van der Weijden C.H.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. № 2. P. 528. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.080
7. *Ferreira A.M., Vikulina A.S., Volodkin D.* // J. Controlled Release. 2020. V. 328. P. 470. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.061
8. *Savelyeva M.S., Prikhozhdenko E., Gorin D.A. et al.* // Frontiers Chem. 2020. V. 7. Article 888. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00888
9. *Trushina D.B., Bukreeva T.V., Kovalchuk M.V., Antipina M.N.* // Mater. Sci. Eng., C. 2014. V. 45. P. 644. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.050
10. *Konopacka-Łyskawa D.* // Crystals. 2019. V. 9. № 223. https://doi.org/10.3390cryst9040223
11. *Sepulveda F., Butto N., Arias J.L. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 8. P. 5610. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00803
12. *Woodruff M., Hutmacher D.* // Prog. Polym. Sci. 2010. № 35. P. 1217. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002
13. *Joshi M.K., Tiwari A.P., Pant H.R. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. № 7. P. 19672. https://doi.org/10.1021/acsami.5b04682
14. *Boujemaoui A., Sanchez C., Engström J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 40. P. 35305. https://doi.org/10.1021/acsami.7b09009
15. *Arias J.L., Fernandez M.S.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 11. P. 4475. https://doi.org/10.1021/cr078269p
16. *Meldrum F.C.* // Int. Mater. Rev. 2003. V. 48. № 3. P. 187. https://doi.org/10.1179/095066003225005836
17. *Lu Q., Cai Z., Wang S. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 8456. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02394
18. *Zakharov N.A., Koval E.M., Aliev A.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 305. [*Захаров Н.А., Коваль Е.М., Алиев А.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 317. https://doi.org/ 10.31857/S0044457X21030211] https://doi.org/10.1134/S0036023621030219
19. *Golovanova O.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 305. [*Голованова О.А.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. P. 302. https://doi.org/10.31857/S0044457X20030046] https://doi.org/10.1134/S0036023620030043
20. *Fadeeva T.V., Golovanova O.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 847. [*Фадеева Т.В., Голованова О.А.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. P. 690. https://doi.org/10.1134/S0044457X19070067] https://doi.org/10.1134/S0036023619070064
21. *Nartker S., Hassan M., Stogsdill M.* // Mater. Res. Express. 2015. V. 2. № 3. P. 035401. https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/3/035401
22. *Singh A., Genovese M., Mancini G. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. № 10. P. 4128. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06760
23. *Bondeson D., Mathew A., Oksman K.* // Cellulose. 2006. V. 13. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4
24. *Capadona J.R., Shanmuganathan K., Trittschuh S. et al.* // Biomacromolecules. 2009. V. 10. № 4. P. 712. https://doi.org/10.1021/bm8010903
25. *Savelyeva M.S., Abalymov A.A., Lyubun G.P. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. Part. A. 2017. V. 105. № 1. P. 94. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35870
26. *Феоктистова Н.А.* Микросферы ватерита как основа для создания многофункциональных носителей биологически активных веществ. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2019. 145 с.
27. *Ahmed F., Saleemi S., Khatri Z. et al.* // Carbohydr. Polym. 2015. № 115. P. 388. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.002
28. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. под ред. Зорина З.М., Муллера В.М. М.: Мир, 1979.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 12, с. 1792–1800

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546-1+537.621+537.622.6

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$

© 2021 г.
И. М. Исаев[a], В. Г. Костишин[a, *], В. В. Коровушкин[a], М. Н. Шипко[b], А. В. Тимофеев[a], А. Ю. Миронович[a], Д. В. Салогуб[a], Р. И. Шакирзянов[a]

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

[b] *Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, 34, Иваново, 153003 Россия*

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

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.
После доработки 24.06.2021 г.
Принята к публикации 25.06.2021 г.

Методом керамической технологии при температурах спекания 950, 1000, 1050 и 1100°C синтезированы поликристаллические ферриты-шпинели состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$. Диагностика кристаллической структуры объектов исследования проведена методом рентгенофазового анализа, уточнение химического состава полученных ферритов – методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Магнитные характеристики образцов получены на магнитоизмерительной установке МК-3Э. Регистрация мессбауэроских спектров проведена на спектрометре Ms-1104 Em при комнатной температуре. В результате проведенных исследований установлено катионное распределение в кристаллической решетке полученных ферритов, для каждой температуры спекания рассчитаны кристаллохимические формулы. Мессбауэровские спектры всех полученных образцов моделируются пятью секстетами, что объясняется возникновением неэквивалентных положений ионов железа Fe^{3+} октаэдрических и тетраэдрических позиций, отличающихся составом второй координационной сферы. Определены комбинации ионов лития, марганца и цинка в ближайшем катионном окружении октаэдрических ионов железа на основе модели, учитывающей особенности изменения параметров мессбауровских спектров при увеличении температуры спекания ферритов. Показано, что мессбауэровская спектроскопия в совокупности с методом рентгенофазового анализа и магнитометрии обеспечивает эффективный контроль фазового состава, катионного распределения и магнитных свойств в сложнозамещенных ферритах.

Ключевые слова: феррит-шпинель, литиевый феррит, мессбауэровская спектроскопия, кристаллическая структура, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21120059

ВВЕДЕНИЕ

Литиевые сложнозамещенные ферриты-шпинели нашли широкое применение в качестве рабочих сред электромагнитных устройств, устройств автоматики, запоминающих устройств [1, 2]. На сегодняшний день в научной литературе известно большое количество работ, посвященных изучению магнитных, диэлектрических, микроволновых и микроструктурных свойств литиевых ферритов [3–15]. В диапазоне частот от 1 до 100 МГц данные материалы обладают высокими значениями магнитных характеристик, высоким удельным сопротивлением, незначительной магнитострикцией и низкими магнитными и диэлектрическими потерями [1, 16, 17]. В микроволновом диапазоне сложнозамещенные Li-ферриты также могут выступать в качестве радиопоглощающих материалов [18–20]. Группа сложнозамещенных ферритов на основе литиевого феррита относится к высокотермостабильным ферритам [2]. Эти материалы кристаллизуются в кристаллической структуре обращенной шпинели AB_2O_4, где A и B обозначают соответственно тетраэдрические и октаэдрические узлы решетки, координированные ионами кислорода. Обменное магнитное взаимодействие ионов Fe^{3+} в подрешетках A и B приводит к ферримагнитному упорядочению магнитных моментов с высокими значениями температуры Кюри–Вейса и намагниченности насыщения при комнатной температуре [2].

Рис. 1. Технологическая схема получения ферритов-шпинелей состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ методом керамической технологии.

В процессе разработки новых ферритовых материалов для различного практического применения весьма важно знать магнитную структуру полученного феррита, соответствие реально полученного кристаллохимического состава заданному в шихте. Такую информацию может дать комплекс мессбауэровских, магнитных и рентгенографических исследований полученных объектов [21–28].

Цель настоящей работы – получение поликристаллических ферритов-шпинелей $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ при разных температурах спекания методом керамической технологии, исследование их фазового состава, катионного распределения и анализ магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технологическая схема получения объектов исследования представлена на рис. 1. В качестве исходных материалов использовали оксиды и карбонаты металлов: Li_2CO_3 марки “х. ч.” (99.99%), ТУ6-09-3728-83; ZnO – не менее 99.0% в пересчете на прокаленное вещество, “х. ч.”, ГОСТ 10262-73077; оксид Fe^{3+}– “ч. д. а.”, ГОСТ 4173-77; $MnCO_3$ марки “ч.”. Перед операцией измельчения в шихту вводили легирующую добавку в виде мелкодисперсного порошка Bi_2O_3 в количестве 0.2 мас. %. Оксид висмута как легкоплавкая добавка активирует спекание, формируя диэлектрическую прослойку по границам зерен [29–32]. Ферритизацию шихты осуществляли при температуре 850°C. Спекание образцов проводили в резистивной печи в атмосфере воздуха при нормальных атмосферных условиях и четырех температурах: 950, 1000, 1050 и 1100°C. Предварительный обжиг шихты проводили в течение 1 ч, спекание образцов – в течение 2 ч. Образцы были изготовлены в виде колец (размеры: внешний диаметр $D_{внешн}$ = 16.0 мм, внутренний диаметр $d_{внутр}$ = 7.0 мм, высота h = 5.0–6.0 мм). Для каждого значения температуры спекания было изготовлено пять образцов. Впоследствии все эти образцы прошли полный цикл исследований. Результаты измерения усредняли по пяти измерениям. Диагностику кристаллической структуры объектов исследования проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 с CuK_{α_1}-излучением (λ = 1.5406 Å). Уточнение химического состава полученных ферритов осуществляли методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Измерения магнитных характеристик полученных кольцевых образцов проводили на магнитоизмерительной установке МК-3Э, регистрацию мессбауэровских спектров ферритов – на спектрометре Ms-1104 Em с источником γ-излучения Co^{57} в матрице хрома при комнатной температуре. Использовали порошковые пробы, измельченные до 0.05–0.07 мм. Изомерный (химический) сдвиг рассчитывали относительно α-Fe. Математическую обработку спектров проводили по программе Univem Ms (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения фазового состояния ферритов-шпинелей состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$, синтезированных при температурах 950, 1000, 1050, 1100°C, были проведены их рентгенофазовые исследования. Рентгенограммы образцов

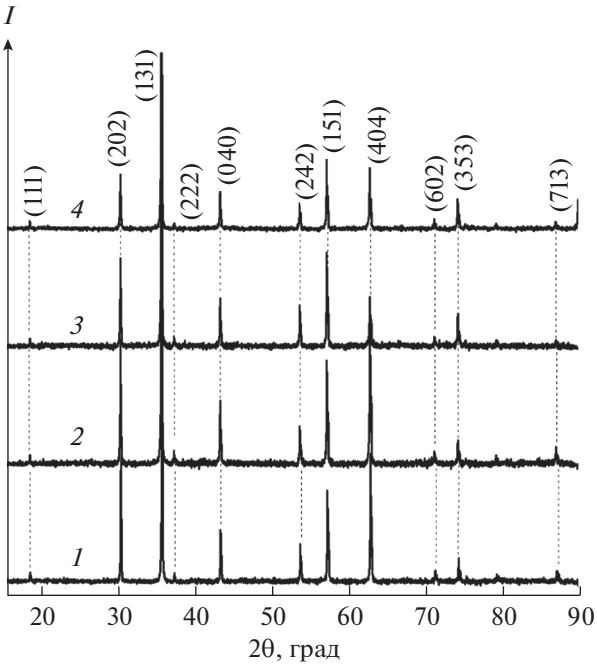


Рис. 2. Рентгенограммы ферритов-шпинелей состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$, синтезированных при температурах (°C): *1* – 950, *2* – 1000, *3* – 1050, *4* – 1100.

(рис. 2) показали, что все полученные ферриты имеют структуру шпинели и не содержат посторонних фаз.

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры четырех образцов изученных ферритов-шпинелей. Полученные спектры представляют собой суперпозицию нескольких секстетов, обусловленных магнитной и структурной неэквивалентностью ионов железа. Для их обработки использовали программу Univem Ms, показавшую по критерию $\min\chi^2$ лучший вариант разложения спектров на пять секстетов при сохранении физического смысла мессбауэровских параметров, а в табл. 1 приведены их параметры. Для ферритов такого сложного состава существует проблема неоднозначности соотнесения отдельных секстетов к определенным кристаллографическим и магнитным позициям ионов железа.

Для однозначной идентификации секстетов была использована информация о взаимосвязи электронной конфигурации ионов железа, их локального кристаллографического окружения с параметрами сверхтонкой структуры спектров (табл. 1). Выполненный сравнительный анализ изомерного сдвига позволяет связать секстет C1 с ионами железа Fe^{3+} тетраэдрической позиции [33]. Наличие четырех секстетов C2–C5 в мессбауэровских спектрах для октаэдрической подрешетки ионов железа указывает на присутствие в ближайшем тетраэдрическом окружении октаэд-

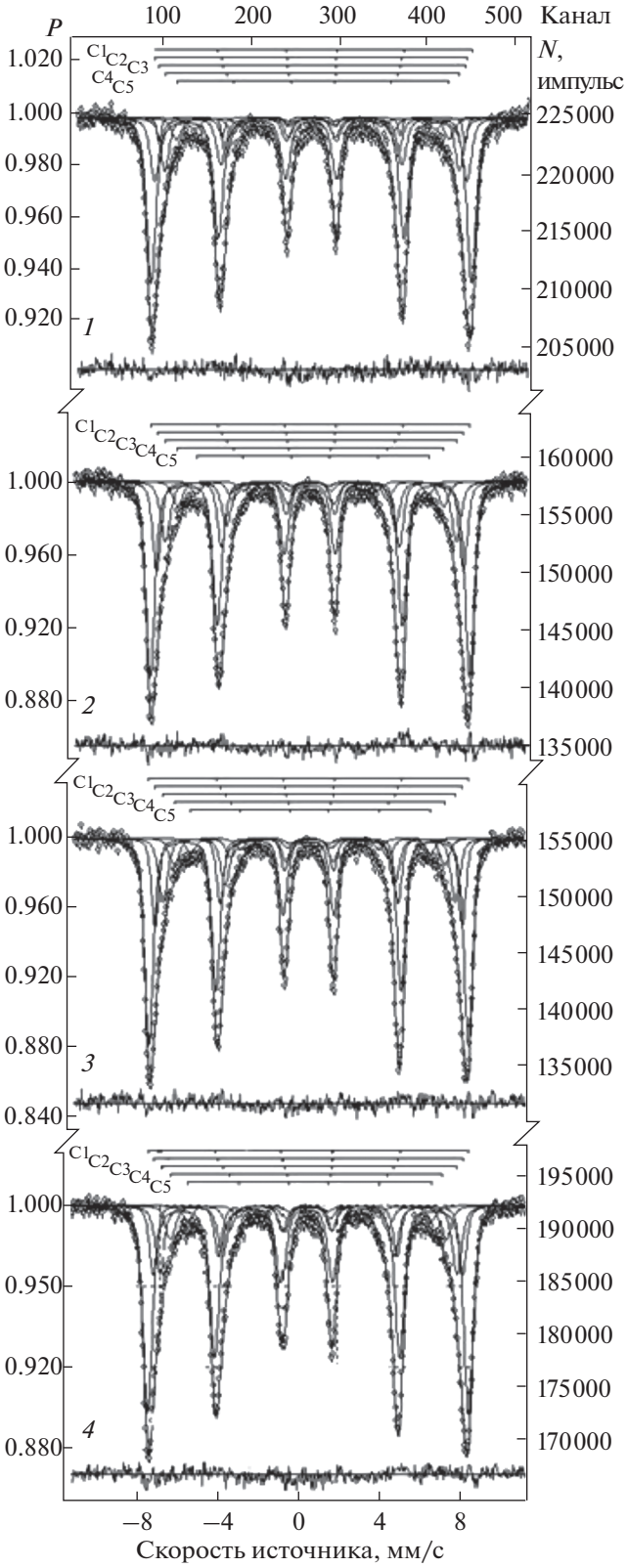


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ферритов-шпинелей состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$, синтезированных при температурах (°C): *1* – 950, *2* – 1000, *3* – 1050, *4* – 1100.

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров легированных ферритов-шпинелей, синтезированных при температурах 950–1100°C

Образец $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$, t, °C	Компоненты спектра	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольное расщепление Δ, мм/с	Магнитные поля $H_{эф}$, кЭ	Площади компонент S, отн. %	Ширина линии Г, мм/с
950	C1–$(Fe^{3+})_{IV}$	0.30	0.00	491	53.6	0.48
	C2–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.32	–0.01	473	20.4	0.41
	C3–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	–0.03	451	14.2	0.48
	C4–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.33	–0.03	420	6.8	0.51
	C5–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.32	–0.04	371	5.0	0.78
1000	C1–$(Fe^{3+})_{IV}$	0.30	0.01	490	49.1	0.48
	C2–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.32	–0.02	473	18.1	0.38
	C3–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	–0.02	454	17.5	0.48
	C4–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	–0.02	424	9.3	0.54
	C5–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.00	376	6.0	0.78
1050	C1–$(Fe^{3+})_{IV}$	0.29	0.02	489	47.5	0.46
	C2–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.32	–0.02	473	19.5	0.38
	C3–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	–0.03	454	16.2	0.44
	C4–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	0.00	424	9.6	0.52
	C5–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.40	0.08	378	7.2	0.78
1100	C1–$(Fe^{3+})_{IV}$	0.29	0.01	489	47.0	0.49
	C2–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.32	–0.02	470	24.1	0.43
	C3–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	–0.01	447	14.9	0.50
	C4–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	–0.03	414	8.7	0.67
	C5–$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	–0.03	366	5.3	0.77

Ошибки: δ = ±0.02 мм/с; Δ = ±0.02 мм/с; Г = ±0.02 мм/с; H = ±1 кЭ; S = ±0.5%.

рических ионов Fe ионов лития, марганца, цинка или железа. Вероятные комбинации из шести ближайших соседей октаэдрических ионов железа, обеспечивающие адекватную идентификацию секстетов, были определены на основе анализа ионных радиусов, симметрии электронной конфигурации ионов марганца, цинка, лития и железа, а также их зарядового состояния. При этом принимали во внимание тот факт, что в кристаллическом поле кислородных полиэдров наиболее выгодное распределение заряда катиона определяется соответствием симметрии поля симметрии его электронной оболочки. В частности, ионы лития с наружной электронной оболочкой инертного газа и ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} со сферически симметричной 3*d*-оболочкой не имеют предпочтения к окта- или тетраэдрической координации. В таком случае их локализация определяется условием минимизации электростатической энергии, обеспечиваемой тем, что ионы с большим положительным зарядом располагаются в октаэдрических узлах. Поэтому ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} предпочтительно локализуются в октаэдрах, а ионы Zn^{2+} – в тетраэдрах. Однако это выполняется не всегда. Так, в структуре гексаферрита $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ионы Zn^{2+} локализуются преимущественно в октаэдрической позиции шпинельного блока 12*k* со значительными локальными искажениями этой координации и частично в октаэдре $4f_2$ гексагонального блока [34]. Подобная ситуация реализуется в минералах с относительно низкой симметрией их кристаллической решетки, например, в смитсоните [35]. Что касается ионов Li^+, то они локализуются преимущественно в тетраэдрической координации, что определяется их малым ионным радиусом ($r(Li^+)$ = 0.059 нм [36]) [37–39]. Однако электронная структура иона лития может меняться в магнитоупорядоченных материалах

Таблица 2. Формульные коэффициенты ионов Fe^{3+} тетра- и октаэдрических позиций из эксперимента и расчета по ширине резонансных пиков

Образец $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$	Температура синтеза образца, °C							
	950		1000		1050		1100	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Ф. к. Fe(IV)	1.23	0.78	1.12	0.72	1. 09	0.69	1.07	0.69
Ф. к. Fe(VI)	1.06	1.51	1.17	1.57	1.20	1.60	1.22	1.60
Δ	–0.17	0.73	0.05	0.85	0.11	0.91	0.15	0.91

вследствие косвенного обменного взаимодействия и переноса спиновой и электронной плотности от ионов железа или марганца на ионы лития при значительных локальных искажениях кислородных октаэдров. Такие искажения октаэдрических координаций возможны в структуре шпинели, содержащей ян-теллеровские ионы Mn^{3+}, понижающие симметрию кислородных полиэдров октаэдрической подрешетки феррита. Указанные факторы не позволяют корректно рассчитать распределение ионов Li^{+}, Mn^{2+} и Zn^{2+} на основе статистического (биноминального) закона. В таких ферритах комбинации ионов в ближайшем окружении ионов железа не подчиняются законам статистики ввиду взаимозависимости их локализации, что затрудняет определение катионного распределения с позиций гипотетического магнетита. На это указывает наблюдаемое несоответствие теоретических и экспериментальных значений параметров заселенности тетра- и октаэдрических позиций ионами железа (табл. 2).

Известно, что параметр заселенности тетраэдрической подрешетки ферритов со структурой шпинели не может быть больше 1.0, что противоречит эксперименту. Можно допустить, что это противоречие связано с присутствием в структуре ферритов катионных вакансий, а сами материалы представляют замещенный маггемит. Такое допущение связано с возможностью ионов марганца и железа присутствовать в структуре в состоянии с различной степенью окисления (2–3). Учитывая тот факт, что в мессбауэровском спектре маггемита секстеты от ядер ионов железа, расположенных в тетра- и окта-позициях сливаются, следует считать, что секстет C1 представляет суперпозицию секстетов от ядер ионов железа, расположенных в окта- и тетраэдрической подрешетках. Разделение секстета C1 возможно лишь при измерении спектров образцов в магнитном поле [40]. Правомерность слияния секстетов согласуется с аномальным уширением компонент секстета C1 (в 1.64 раза). Эта величина была использована для определения реальной заселенности тетраэдрических позиций ионами Fe^{3+} и выделения доли наложения на нее от октаэдрических ионов в маггемите. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Подобный расчет был произведен с использованием результатов работ [41–43], согласно которым значения $H_{эф}$(окт) = 484 ± 5 кЭ, а $H_{эф}$(тет) = = 490 ± 5 кЭ. В результате выполненных расчетов были определены параметры заселенности окта- и тетраэдрических подрешеток ионами железа и, как следствие, их формульные коэффициенты в катионном распределении исследованных ферритов, что в пределах ошибки совпало с результатами расчета по ширине резонансных линий (табл. 2). Значительное уширение компонент секстетов от октаэдрических ионов железа указывает на их специфическую магнитную неэквивалентность, обусловленную различием комбинаций ионов лития, марганца и цинка среди шести ближайших тетраэдрических соседей. В результате таких комбинаций имеется набор четырех дискретных значений локальных магнитных полей для ядер Fe^{57} октаэдрических ионов железа. Для определения таких комбинаций и вычисления формульных коэффициентов ионов лития, марганца и железа в катионном распределении синтезированных ферритов была предложена модель, основанная на следующих положениях, являющаяся “ноу-хау”:

1. Вхождение замещающего иона в тетраэдр приводит к обрыву связи Fe(тет)–O–Fe(окт) и образованию неэквивалентного положения Fe1(окт) с изомерным сдвигом, соответствующим октаэдрической координации. При этом используется соотношение площадей, образованных от неэквивалентных ионов Fe с учетом неодинакового уменьшения $H_{эф}$ на ядрах октаэдрических ионов железа, при котором замещение 1 иона Fe^{3+} на 1 ион Li^{+} уменьшает $H_{эф}$(окт) на 10–12 кЭ, 1 иона Fe^{3+} на 1 ион Mn – на 10–15 кЭ, 1 иона Fe^{3+} на 1 ион Zn^{2+} – на 35–40 кЭ [41].

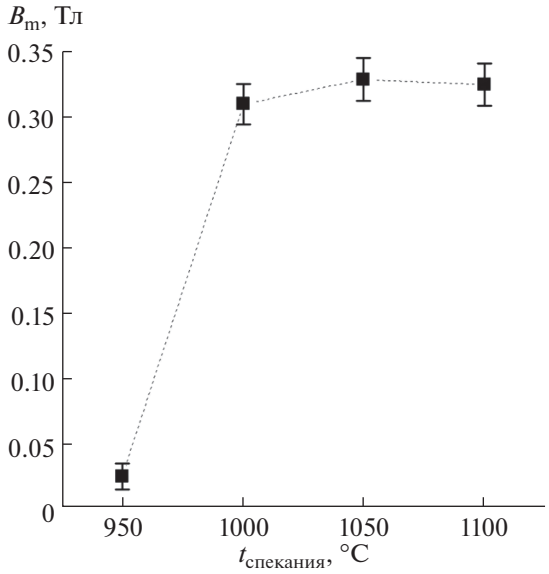


Рис. 4. Зависимость максимальной магнитной индукции шпинели $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ от температуры синтеза.

2. Заселенность неэквивалентных позиций ионами железа пропорциональна интегральной интенсивности секстетов.

3. Валентное состояние ионов определяется реализацией условия электронейтральности феррита.

Расчеты, выполненные в рамках разработанной модели, с учетом относительных значений интегральной интенсивности секстетов и изменений $H_{эф}$, позволили получить следующие распределения катионов по подрешеткам синтезированных ферритов:

$$\left(Fe^{3+}_{0.78}Li^{+}_{0.18}Mn^{2+}_{0.04}\right)\left[Fe^{3+}_{1.51}Li^{+}_{0.15}Zn^{2+}_{0.21}Mn^{2+}_{0.09}Mn^{3+}_{0.04}\right]O_4 \text{ при } 950^\circ C,$$

$$\left(Fe^{3+}_{0.72}Li^{+}_{0.24}Mn^{2+}_{0.04}\right)\left[Fe^{3+}_{1.57}Li^{+}_{0.09}Zn^{2+}_{0.21}Mn^{2+}_{0.09}Mn^{3+}_{0.04}\right]O_4 \text{ при } 1000^\circ C,$$

$$\left(Fe^{3+}_{0.69}Li^{+}_{0.27}Mn^{2+}_{0.04}\right)\left[Fe^{3+}_{1.60}Li^{+}_{0.06}Zn^{2+}_{0.21}Mn^{2+}_{0.09}Mn^{3+}_{0.04}\right]O_4 \text{ при } 1050^\circ C,$$

$$\left(Fe^{3+}_{0.69}Li^{+}_{0.27}Mn^{2+}_{0.04}\right)\left[Fe^{3+}_{1.60}Li^{+}_{0.06}Zn^{2+}_{0.21}Mn^{2+}_{0.09}Mn^{3+}_{0.04}\right]O_4 \text{ при } 1100^\circ C.$$

Согласно модели Нееля, описанной в [44], магнитный момент в шпинелях равен разности магнитных моментов подрешеток. В нашем случае большее содержание железа в октаэдрической подрешетке предопределяет результирующий магнитный момент как $\mu_B - \mu_A$, где μ_B – магнитный момент октаэдрической подрешетки, а μ_A – тетраэдрической, как это реализуется во многих ферритах-шпинелях. Поскольку в образцах присутствует лишь трехвалентное железо, результирующий магнитный момент будет пропорционален разности формульных коэффициентов ионов Fe^{3+} B- и A-подрешеток. Такая разность приведена в табл. 2 как Δ.

При локализации ионов марганца в тетраэдрической подрешетке его магнитный момент может изменять результирующий магнитный момент, однако в силу малого содержания марганца в образцах по сравнению с железом его влияние в этом случае не должно существенно влиять на результирующий магнитный момент. При этом если магнитный момент Mn в результате внутриподрешеточного B–B-взаимодействия направлен противоположно магнитному моменту ионов Fe, то результирующий магнитный момент будет уменьшаться, а если он параллелен, то результирующий магнитный момент будет увеличиваться. Полученная зависимость разности формульных коэффициентов B- и A-ионов железа образцов, полученных при различных температурах, должна согласовываться с магнитными измерениями и с зависимостью удельной намагниченности или магнитной индукции от температуры синтеза.

На рис. 4 приведена зависимость максимальной магнитной индукции этих образцов от температуры синтеза. Нетрудно заметить сходство этой

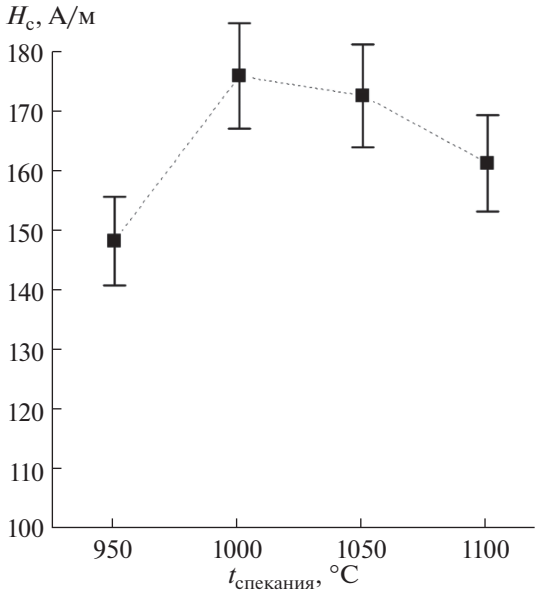


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы шпинели $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ от температуры синтеза.

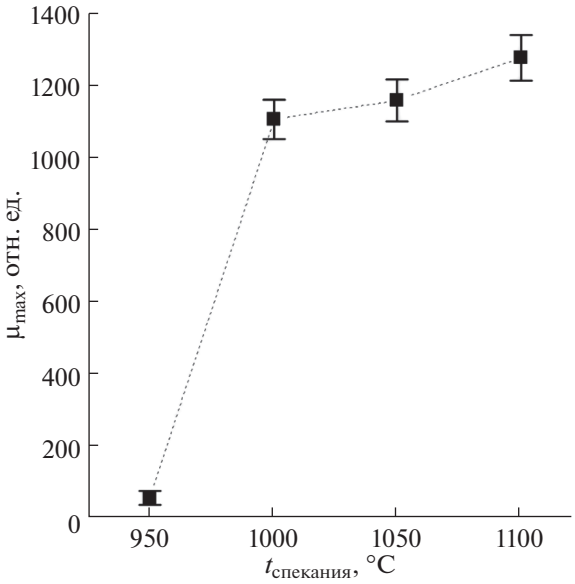


Рис. 6. Зависимость максимальной магнитной проницаемости шпинели $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ от температуры синтеза.

зависимости с приведенной в табл. 2 для Δ, что подтверждает правильность катионного распределения в изученных ферритах, приведенного выше.

Зависимость максимальной магнитной индукции показывает, что намагничивание до насыщения может происходить уже в малых магнитных полях, что характерно для магнитомягких материалов. Интересной является также зависимость коэрцитивной силы от температуры синтеза литиевого феррита-шпинели (рис. 5).

Зависимость коэрцитивной силы ферритa-шпинели $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ от температуры синтеза подтверждает, что при таких замещениях феррит является магнитомягким материалом. Эта зависимость имеет максимум при 1000°C, что совпадает с точкой перегиба на всех приведенных графиках магнитных характеристик. Это позволяет выбирать для данного состава режим его спекания, обеспечивающий определенную комбинацию слабомагнитных и диамагнитных ионов в ближайшем окружении ионов железа и, как следствие, высокие значения магнитной проницаемости ферритов, определяющей их практическое использование.

Рост магнитной проницаемости с повышением температуры синтеза и относительно высокие ее значения, приведенные на рис. 6, указывают на лимитирующее влияние на магнитные свойства феррита со структурой шпинели состава $Li_{0.37}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ набора комбинаций ионов с высокой симметрией электронного заряда на их *s*-орбитах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования поликристаллических ферритов-шпинелей состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$, синтезированных методом керамической технологии при температурах спекания 950, 1000, 1050 и 1100°C в течение 2 ч, установлено следующее:

1. Оптимальной температурой спекания для шпинелей состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ является температура в диапазоне 1050–1100°C.

2. Определено катионное распределение в структуре феррита $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ и рассчитаны кристаллохимические формулы синтезированных образцов для каждой температуры спекания.

3. Обосновано положение, согласно которому образцы ферритов-шпинелей можно считать членами магнетит-маггемитового ряда, в которых присутствует исключительно трехвалентное железо, а вакансии ионов Fe^{2+} заполнены ионами Mn^{2+} и Zn^{2+}.

4. Несколько секстетов в мессбауэровских спектрах изученных литиевых ферритов-шпинелей объясняются возникновением неэквивалентных положений ионов железа Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, отличающихся составом второй координационной сферы.

5. Изученный литиевый феррит состава $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ является магнитомягким материалом со специфическим катионным распределением, что позволяет использовать его в магнитоэлектронике.

6. Применен новый методический подход, позволяющий различать окта- и тетраэдрические позиции ионов железа в структуре членов магнетит-маггемитового ряда путем разделения площадей секстетов по ширине резонансных пиков от ионов Fe^{3+}.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00694 от 06.05.2019 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш.* Ферриты. Строение, свойства, технология производства. Л.: Энергия, 1968. 384 с.
2. *Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В.* Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
3. *Xie F., Chen Y., Bai M., Wang P.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 17915. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.008
4. *Xu F., Shi X., Yang Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 827. P. 154338. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154338
5. *Xie F., Liu H., Bai M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.228
6. *Wang X., Li Y., Chen Z. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 797. P. 566. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.102
7. *Liao Y., Wang Y., Chen Z. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 487. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.286
8. *Xie F., Liu H., Zhao J. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 851 P. 156806. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156806
9. *Xie F., Liu H., Zhou S. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158650. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158650
10. *Mazen S.A., Elsayed H.M., Abu-Elsaad N.I.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 256. P. 123676. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123676
11. *Sawant V.S., Bagade A.A., Rajpure K.Y.* // Phys. B: Condens. Matter. 2015. V. 474. P. 47 https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.06.005
12. *Qing N., Li S., Ensi C. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2020. V. 20. № 9. P. 1019. https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.06.012
13. *Qing Nia, Li Suna, Ensi Cao et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 7. P. 9722. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.240
14. *Суржиков А.П., Николаев Е.В., Лысенко Е.Н. и др.* // Изв. ВУЗов. Физика. 2020. Т. 63. № 5. С. 164. https://doi.org/10.17223/00213411/63/5/164
15. *Zhao Q., Zhang H., Xu F. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 764. P. 834. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.080
16. *Collins T., Brown A.E.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 3451. https://doi.org/10.1063/1.1660752
17. *Baba P., Argentina G., Courtney W.* // IEEE Trans. Magn. 1972. V. 8. № 1. P. 83. https://doi.org/10.1109/TMAG.1972.1067269
18. *Yusoff A.N., Abdullah M.H.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 269. P. 271. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00617-6
19. *Nakamura T., Miyamoto T., Yamada Y.* // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 256. P. 340. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00698-4
20. *Kim D., Yoon Y., Jo K. et al.* // J. Electromagn. Eng. Sci. 2016. V. 16. № 3. P. 150. https://doi.org/10.5515/JKIEES.2016.16.3.150
21. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 463. [*Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 574.] https://doi.org/10.1134/S0036023619050115
22. *Verma V., Pandeya V., Shukla V.N. et al.* // Solid State Commun. 2009. V. 149. P. 1726. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.06.010
23. *Lysenko E.N., Astafyev A.L., Vlasov V.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 457. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.010
24. *Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 511. [*Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Trukhan V.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 4. P. 355. https://doi.org/10.7868/S0044457X14040114]
25. *Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Попкова А.В.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1365. [*Muratov D.G., Kozhitov L.V., Popkova A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1312. https://doi.org/10.1134/S0036023616100168] https://doi.org/10.7868/S0044457X16100160
26. *Ткаченко И.А., Панасенко А.Е., Одиноков М.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1035. https://doi.org/10.31857/S0044457X20080176
27. *Абдуллаев М.М., Истомин С.Я., Соболев А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 572. [*Abdullaev M.M., Istomin S.Y., Sobolev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 696. https://doi.org/10.1134/S0036023619060032]
28. *Камзин А.С., Lampen-Kelley P., Phan M.H.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 4. С. 767. [*Kamzin A.S., Lampen-Kelley P., Phan M.H.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 4. P. 792. https://doi.org/10.1134/S1063783416040089]
29. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др.* // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2010. № 4. С. 18.
30. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др.* // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2011. № 2. С. 33.

31. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М.* // Российский технологический журнал. 2020. Т. 8. № 6. С. 878. https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108

32. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 1. С. 30. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-1-30-34

33. *Menil F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763. https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90001-0

34. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 746. [*Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 707. https://doi.org/10.1134/S0020168520070080]

35. WWW-МИНКРИСТ // Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их аналогов. ИЭХ РАН. 2021. http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php (дата обращения: 28.04.2021).

36. *Никольский Б.П., Григоров О.Н.* Справочник химика. Л.: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.

37. *Knyazev A.V., Smirnova N.N., Maczka M. et al.* // Thermochimica Acta. 2013. V. 559. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.019

38. *Князев А.В., Черноруков Н.Г., Князева С.С. и др.* // Вестник Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. химия. 2014. № 4. С. 58.

39. *Gorter E.W.* Phillips Res. Rep. 1954. V. 9. P. 295.

40. *Haneda K., Morrish A.H.* // Phys. Lett. 1977. V. 64. P. 259. https://doi.org/10.1016/0375-9601(77)90736-8

41. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1978. 181 с.

42. *Захарова И.Н., Шипилин М.А., Алексеев В.П., Шипилин А.М.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 2. С. 1. [*Zakharova I.N., Shipilin M.A., Alekseev V.P. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. P. 55. https://doi.org/10.1134/S1063785012010294]

43. *Volenic K., Seberini M., Neid J.* // Chech. J. Phys. 1975. V. 25. P. 1063. https://doi.org/10.1007/BF01597585

44. *Гуденаф Д.Б.* Магнетизм и химическая связь // Металлургия / Пер. с англ. Мазо Д.М., Левинаи Б.Е. 1968. 325 с.