_

_

Том 67, Номер 2, 2022

Синтез и свойства неорганических соединений	
Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si ₃ N ₄ –SiC при горении компонентов в системе Si–C–NaN ₃ –NH ₄ F	130
Синтез и свойства полимерных композитов на основе	133
магнийзамещенного гидроксиапатита А. И. Никитина, О. А. Голованова	148
Получение и свойства сорбентов на основе высокодисперсного бемита, поверхностно-модифицированного фосфоновыми комплексонами <i>Т. Н. Кропачева, А. Р. Газизянова, В. И. Корнев</i>	156
Синтез и магнитные свойства допированных марганцем халькопиритов CuGaSe ₂ :Mn <i>М. А. Зыкин, Е. В. Бушева, Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Н. Н. Ефимов</i>	168
Синтез железо-иттербиевого граната с применением анионообменного осаждения С. В. Сайкова, Е. А. Киршнева, Н. П. Фадеева, М. В. Пантелеева, Е. В. Пикурова, А. С. Самойло	177
Синтез и термические свойства тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов с некоторыми 3 <i>d</i> -элементами	195
Апатитные фосфаты кальция: жидкофазное формирование, термические превращения, терминология и идентификация	185
И. Е. Глазов, В. К. Крутько, О. Н. Мусская, А. И. Кулак	193
Теоретическая неорганическая химия	
Взаимодействие хиральных золотых нанотрубок с переменным магнитным полем П. Н. Дьячков, Е. П. Дьячков	203
Физико-химический анализ неорганических систем	
Термодинамические свойства Pr ₂ Hf ₂ O ₇ в области низких температур А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, К. С. Гавричев	208
Триангуляция в системе Li ₂ ZnP ₂ O ₇ -Na ₂ ZnP ₂ O ₇ -K ₂ ZnP ₂ O ₇ <i>М. А. Петрова, О. Ю. Синельщикова</i>	216
Анализ ряда трехкомпонентных систем MF–MBr–M ₂ CrO ₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) и экспериментальное исследование трехкомпонентной системы RbF–RbBr–RbBr–Rb ₂ CrO ₄ <i>А. В. Харченко, Е. М. Егорова, И. К. Гаркушин</i>	224
Физикохимия растворов	
Органо-неорганические композиты на основе фосфорсодержащего вермикулита и резорцинформальдегидного полимера и сорбция ими нерадиоактивного стронция из растворов <i>Н. П. Шапкин, М. В. Сурков, М. В. Тутов, И. Г. Хальченко,</i> <i>А. Н. Федорец, Е. А. Шаршина, В. И. Разов,</i> Э. А. Токарь, <i>F. К. Парынов</i>	230
О гетеробиядерных комплексах Cu^{2+} и Zn^{2+} на основе глутатионатных	250
комплексов золота(1) в водном растворе И. В. Миронов, В. Ю. Харламова	241

Неорганические материалы и наноматериалы

Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики	
$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания	
А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Р. С. Латыпов, С. В. Шевченко, В. М. Кононович	248
Люминесцирующие композиты на основе вольфрамата, фосфата и титаната европия(Ш) и европия(Ц)	
Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, Т. П. Яровая, П. М. Недозоров	257

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+536.46

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПОРОШКОВОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ Si₃N₄-SiC ПРИ ГОРЕНИИ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Si-C-NaN₃-NH₄F

© 2022 г. А. П. Амосов^{а,} *, Г. С. Белова^а, Ю. В. Титова^а, Д. А. Майдан^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: egundor@yandex.ru Поступила в редакцию 07.08.2021 г. После доработки 26.08.2021 г. Принята к публикации 31.08.2021 г.

Исследована возможность синтеза высокодисперсной порошковой нитридно-карбидной композиции Si₃N₄–SiC при сжигании смеси азида натрия (NaN₃) с элементными порошками кремния (Si) и сажи (C) и активирующей добавкой фторида аммония (NH₄F) в атмосфере азота. Определены параметры горения, химический и фазовый состав, морфология и размеры частиц синтезированных продуктов. Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄) с преимущественным содержанием α -Si₃N₄, карбида кремния (G) в количестве от 1.6 до 41.8% и незначительного количества свободного кремния (Si). В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция Si₃N₄–SiC представляет собой смесь субмикронных (0.1–0.5 мкм) волокон и равноосных частиц, перспективную для спекания при меньших температурах соответствующих конструкционных композиционных керамических материалов с повышенными механическими свойствами.

Ключевые слова: азид натрия, фторид аммония, горение, Si₃N₄–SiC **DOI:** 10.31857/S0044457X22020027

введение

Нитрид кремния Si₃N₄ и карбид кремния SiC являются тугоплавкими соединениями, используемыми для изготовления соответствующих неоксидных керамических материалов как конструкционного (благодаря высоким температурам плавления, твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стабильности), так и функционального назначения (благодаря электрическим и каталитическим свойствам) [1-5]. Диэлектрик Si₃N₄ применяется в качестве изолятора в микроэлектронике, а также запоминающей среды в приборах флеш-памяти, а полупроводник SiC – в мощных высокотемпературных транзисторных устройствах и светодиодах, а также в электрических нагревателях. Карбид кремния применяется в качестве катализатора при окислении углеводородов, а нитрид кремния – в качестве носителя катализаторов. Однако эти керамические материалы заметно различаются по некоторым характеристикам. (Конкретные значения характеристик сильно зависят от методов получения керамик, используем усредненные значения характеристик, определенные в основном при комнатной температуре.) Например, керамика Si_3N_4 не такая хрупкая, как SiC, она демонстрирует высокую вязкость разрушения (в среднем 5.3 МПа м^{1/2}) и хорошую прочность при изгибе (на уровне 750 МПа), но характеризуется низкой стойкостью к окислению при высоких температурах (увеличение массы 1.2 мг/см³ при 1573 К за 100 ч) [1, 4]. Керамика SiC, напротив, демонстрирует высокую стойкость к износу, ползучести и окислению при высоких температурах (увеличение массы 0.02 мг/см^3 в тех же условиях), но низкие значения прочности при изгибе (450 МПа) и вязкости разрушения (2.8 МПа м^{1/2}). Карбид кремния является важнейшей составной частью (20-65 об. %) ультравысокотемпературных керамических материалов для достижения их максимальной окислительной стойкости [6-9]. Результаты большого числа исследований показывают, что объединение нитрида и карбида кремния в композиционном материале Si₃N₄-SiC позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами, в первую очередь для высокотемпературного применения [4, 5, 10-15]. Введение всего 5 об. % SiC в матрицу Si₃N₄ позволяет получить при искровом плазменном спекании композит с повышенной вязкостью разрушения 6.5 МПа м^{1/2} [15]. Изготовленный горячим изостатическим прессованием композит Si₃N₄-20 об. % SiC имеет вязкость разрушения 9.5 МПа м^{1/2} при температуре 1673 К по сравнению с 5.3 МПа м^{1/2} у однофазной керамики Si₃N₄ и рассматривается в качестве перспективного материала для газотурбинных двигателей [13]. Этот вывод подтверждается и результатами более поздних исследований, согласно которым горячепрессованные нанокомпозиты Si₃N₄-(20-30 об. %) SiC имеют прочность при изгибе до 1500 МПа вместо 850 МПа для обычной керамики Si₃N₄ и сохраняют высокую прочность до 1673 К вместо 1473 К для керамики Si₃N₄ [5]. Увеличение содержания SiC до 40 мас. % в горячепрессованном композите Si₃N₄-SiC приводит к увеличению вязкости разрушения до уровня 10.5-12.5 МПа м^{1/2} [10]. Композиционная керамика Si₃N₄-SiC имеет большой потенциал для своего дальнейшего развития и применения за счет совершенствования состава, структуры и свойств, разработки новых методов получения и снижения стоимости производства [16, 17].

Известно, что чем больше содержание модификации α-Si₃N₄ в исходном порошке нитрида кремния, тем выше прочностные свойства керамики Si₃N₄ благодаря $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ переходу при спекании материалов, однако не при всех методах получения порошка нитрида кремния удается достичь большого содержания его α-модификации [1]. Весьма существенно могут изменяться все свойства композиционной керамики, в том числе и механические, при повышении дисперсности компонентов композита, при переходе от частиц микронных размеров к высокодисперсным субмикронным (0.1–1 мкм) и наноразмерным (<0.1 мкм = 100 нм), поэтому в настоящее время особое внимание уделяется разработке наноструктурных керамических композитов [5, 12, 16, 17]. Большинство керамических композитов получают методом порошковой технологии, включающей механическое смешивание и измельчение полученных заранее керамических порошков компонентов с последующим компактированием различными методами, например, горячим прессованием. Однако высокодисперсные порошки, особенно нанопорошки, склонны к образованию агломератов при их получении, что препятствует однородному смешиванию порошков различных компонентов и вынуждает заниматься решением задачи дезагломерации нанопорошков [18]. Поэтому в случае высокодисперсных порошков предпочтительны не механические методы смешивания, а химические методы прямого синтеза керамических порошков из смеси исходных реагентов [5, 16]. Субмикронные и нанопорошковые композиции Si₃N₄-SiC можно синтезировать разными химическими методами, включая покрытие частиц Si₃N₄ высокодисперсным углеродом в результате пиролиза метана [19], пиролиз органического кремнийсодержащего прекурсора [20], карботермическое восстановление диоксида кремния в присутствии газообразного азота [21], газофазные реакции [22], плазмохимический синтез [23]. Перечисленные химические методы характеризуются большим энергопотреблением из-за необходимости нагрева до высоких температур и использования длительных выдержек, применения дорогостоящего оборудования. Несомненный интерес для получения композиции Si₃N₄-SiC представляет применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). известного также как синтез горения (combustion synthesis), который характеризуется малым энергопотреблением, технологичностью, возможностью получать различные керамические порошки, в том числе нанопорошки, из недорогих исходных компонентов [24-26].

Цель настоящей работы — изучение возможности применения метода CBC с использованием азида натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента и активирующей добавки галоидной соли NH_4F для получения высокодисперсной композиции порошков Si_3N_4 —SiC с различным соотношением фаз.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Первые исследования по применению горения для синтеза порошковых композиций Si₃N₄-SiC основаны на сжигании смесей порошков кремния и технического углерода (сажи) в газообразном азоте при давлении от 1 до 10 МПа [27–29]. Использование газообразного азота в качестве азотирующего реагента приводило сначала к синтезу нитрида кремния с большим тепловыделением, сопровождаемым частичным разложением Si₃N₄ и последующим синтезом карбида кремния. Смесь порошков Si + C сжигали как в чистом виде, так и с применением порошковых добавок Si₃N₄ или фторопласта $(C_2F_4)_n$, что позволяло получить композиции Si₃N₄-SiC с различным соотношением нитрида и карбида кремния микронного размера с малой долей α-Si₃N₄, иногда с небольшими примесями непрореагировавшего кремния.

Заметно увеличить долю α -Si₃N₄ и уменьшить размер частиц композиции Si₃N₄–SiC позволило применение метода азидного CBC, основанного на использовании порошка азида натрия NaN₃ (вместо газообразного азота) в качестве азотирующего реагента и активирующих добавок газифицирующихся галоидных солей [24, 30–33]. Реакция получения Si₃N₄–SiC выглядит следующим образом:

$$14Si + 6NaN_{3} + (NH_{4})_{2}SiF_{6} + yC =$$

= ((15 - y)/3)Si_{3}N_{4} + ySiC + 6NaF + (1)
+ (2y/3)N_{2} + 4H_{2},

где содержание технического углерода составляло 5 или 15 молей [32]. Температура горения реагентов системы (1) достигала 1850°С при y = 5 и 1650°С при y = 15. В случае y = 5 остывший продукт горения состоял из β-Si₃N₄, α-Si₃N₄, NaF и Si, а в случае y = 15 в состав продуктов горения входили α-Si₃N₄, SiC, NaF и Si. Рентгенофазовый анализ показал, что при y = 5 содержание β-Si₃N₄ преобладает над содержанием α-Si₃N₄, карбид кремния не обнаружен. При y = 15, наоборот, присутствует карбид кремния, а β-Si₃N₄ не обнаружен. В промытом продукте горения оставалось заметное количество непрореагировавшего кремния. Карбид кремния представляет собой равноосные частицы со средним размером $d_{0.5} = 100$ нм, нитрид кремния — волокна диаметром 100–200 нм.

Применение другой добавки (галоидной соли NH₄F) в значительно большем количестве приводит к получению методом азидного CBC наночастиц кубического нитрида тантала по реакции:

$$K_{2}TaF_{7} + (5+k)NaN_{3} + kNH_{4}F =$$

= TaN + (5+k)NaF + 2KF + (7 + 2k)N_{2} + 2kH_{2}, (2)

где целые числа k от 0 до 5 — число молей галоидной соли NH₄F [34, 35]. При содержании 4 и 5 молей NH₄F и давлении азота 2 МПа в режиме горения с температурами от 850 до 950°С синтезирован чистый кубический TaN с d = 5-10 нм. Роль галоидной соли NH₄F объяснена уменьшением температуры горения и образованием активных газообразных продуктов разложения. На основе эффективного использования активирующей добавки NH₄F сделано заключение, что развитый подход может быть основой простого и экономного метода для промышленного производства нанопорошка кубического нитрида тантала [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза целевых композиций Si_3N_4 —SiC с мольным соотношением фаз от 1 : 4 до 4 : 1 использовали следующие уравнения химических реакций:

$$4Si + C + NaN_3 + NH_4F =$$

= Si₃N₄ + SiC + NaF + 2H₂, (3)

$$5\mathrm{Si} + 2\mathrm{C} + \mathrm{NaN}_3 + \mathrm{NH}_4\mathrm{F} =$$
(4)

$$= \operatorname{Si}_{3}\operatorname{N}_{4} + 2\operatorname{SiC} + \operatorname{NaF} + 2\operatorname{H}_{2},$$

$$7\operatorname{Si} + 4\operatorname{C} + \operatorname{NaN} + \operatorname{NH} = -$$

$$= Si_3N_4 + 4SiC + NaF + 2H_2,$$
 (5)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

$$7Si + C + 2NaN_3 + 2NH_4F =$$

= 2Si₃N₄ + SiC + 2NaF + 2H₂, (6)

141

$$13Si + C + 4NaN_3 + 4NH_4F =$$

= 4Si₃N₄ + SiC + 4NaF + 2H₂. (7)

В данных уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, при переходе к мас. % получаются следующие соотношения для теоретического состава целевых композиций Si₃N₄–SiC при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций:

(3): $Si_3N_4 + SiC = 77.8\% Si_3N_4 + 22.2\% SiC$, (4): $Si_3N_4 + 2SiC = 63.6\% Si_3N_4 + 36.4\% SiC$, (5): $Si_3N_4 + 4SiC = 46.7\% Si_3N_4 + 53.3\% SiC$, (6): $2Si_3N_4 + SiC = 87.5\% Si_3N_4 + 12.5\% SiC$, (7): $4Si_3N_4 + SiC = 93.3\% Si_3N_4 + 6.7\% SiC$.

Для экспериментального исследования в качестве исхолного сырья использовали (злесь и лалее указаны мас. %) порошок кремния марки "Кр0" (содержание основного вещества $\geq 98.8\%$, $d_{0.5} =$ = 5 мкм), порошок фторида аммония классификации "ч." (≥99.1%, 20 мкм), порошок азида натрия классификации "ч." (≥98.71%, 100 мкм), технический углерод марки "П701" (≥88.0%, 70 нм в виде агломератов до 1 мкм). Смесь высушенных исходных порошков, взятых в заданном соотношении, перемешивали вручную в фарфоровой ступке в течение 5-10 мин до визуально равномерного распределения компонентов. Подготовленную смесь порошков (шихту) засыпали в кальковый стаканчик диаметром 30 мм и высотой 45 мм, помещали в фильтрующую сборку из углеткани и вставляли две вольфрам-рениевые термопары. Насыпная относительная плотность порошковых смесей составляла в среднем 40% от максимально возможной плотности беспористых смесей заданных составов. Собранную конструкцию устанавливали на предметную полочку лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4.5 л [26]. В реакторе созлавалось лавление газообразного азота 4 МПа и электрической вольфрамовой спиралью накаливания инициировалось горение.

После синтеза образец извлекали из реактора и разрушали вручную до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Затем порошкообразный продукт горения промывали дистиллированной водой от остатка побочного продукта — фторида натрия до кислотно-щелочного баланса промывной воды pH 8.

Исследовали элементный и фазовый состав, микроструктуру и размер частиц продуктов горения. Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском ди-

Состав шихтовых композиций в соответствии с реакциями (3)–(7)	t_{Γ} , °C	$U_{ m r}$, см/с	<i>р</i> _м , МПа	<i>т</i> _{шихты} , г	<i>М</i> _т , г	<i>М</i> _{пр} , г
$4Si + C + NaN_3 + NH_4F$	1955	0.80	4.69	23.21	22.80	21.87
$5Si + 2C + NaN_3 + NH_4F$	1910	0.79	4.58	23.98	23.63	22.96
$7Si + 4C + NaN_3 + NH_4F$	1902	0.76	4.53	25.08	24.79	23.18
$7Si + C + 2NaN_3 + 2NH_4F$	2098	0.83	4.81	22.73	22.29	21.34
$13\mathrm{Si} + \mathrm{C} + 4\mathrm{NaN}_3 + 4\mathrm{NH}_4\mathrm{F}$	2225	0.85	5.03	22.46	22.01	20.13

Таблица 1. Параметры горения шихтовых композиций для синтеза Si₃N₄-SiC

Таблица 2. Состав продуктов горения шихтовых композиций, мас. %

Шихтовые композиции в соответствии с реакциями (3)–(7)	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	$\alpha\text{-}Si_3N_4+\beta\text{-}Si_3N_4$	β-SiC	Si _{cb}
$\overline{4\text{Si} + \text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}(3)}$	70.2	19.4	89.6	9.7	0.7
$5Si + 2C + NaN_3 + NH_4F(4)$	50.9	19.5	70.4	23.9	5.7
$7Si + 4C + NaN_3 + NH_4F(5)$	38.2	17.6	55.8	41.8	2.4
$7Si + C + 2NaN_3 + 2NH_4F$ (6)	68.4	27.4	95.8	3.6	0.6
$13Si + C + 4NaN_3 + 4NH_4F(7)$	69.3	28.1	97.4	1.6	1.0

фрактометре ARL E'trA-138, оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт. Сканирование проводили в диапазоне углов 20 20°–80° со скоростью 2 град/мин. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава выполняли методом Ритвельда в программе PDXL 1.8 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Исследование морфологии и размера частиц синтезированных композиций проводили по изображениям микроструктуры продуктов горения на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы Jeol.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты экспериментального определения параметров горения: максимальной температуры t_r , скорости U_r , максимального давления p_M , теоретического (M_r) и практического (M_{np}) выхода конденсированных продуктов горения шихтовых композиций для синтеза керамических нитридно-карбидных композиций Si₃N₄—SiC представлены в табл. 1.

Из анализа приведенных в табл. 1 данных следует, что увеличение количества кремния в шихте при одинаковом количестве углерода, т.е. увеличение доли нитрида кремния в продукте, приводит к увеличению температуры и скорости горения, а увеличение доли карбида кремния в продукте при увеличении количества углерода в шихте приводит к снижению температуры и скорости горения. Видно, что практический выход продукта достаточно близок к теоретическому, разница составляет от 2.8 до 8.5%, и она тем больше, чем больше содержание соли $\rm NH_4F$ в шихте.

На рис. 1 и в табл. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы и результаты количественного рентгенофазового анализа состава продуктов горения исходных смесей порошков (шихт) согласно реакциям (3)–(7) после водной промывки и удаления NaF.

Промытые продукты горения всех исследованных шихтовых композиций состоят из четырех фаз: нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), карбида кремния (β -SiC), а также примеси свободного кремния (Si_{cB}). Отметим, что наличие небольших примесей непрореагировавшего кремния характерно и для других случаев применения процесса горения для получения композиции порошков Si₃N₄–SiC [27–29]. Другие отличия экспериментально определенного состава продуктов горения от рассчитанного теоретического состава (3)–(7) обсуждаются ниже вместе с микроструктурой продуктов горения.

Экспериментальный состав продуктов горения реакции (3) (89.6% $Si_3N_4 + 9.7\%$ SiC + 0.7% Si_{c_B}) отличается от теоретического состава (3) (77.8% $Si_3N_4 + 22.2\%$ SiC) значительно большим содержанием нитрида кремния, почти в два раза меньшим содержанием карбида кремния и нали-



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения шихтовых композиций в соответствии с реакциями (3)–(7): $I - 4Si + C + NaN_3 + NH_4F$ (3); $2 - 5Si + 2C + NaN_3 + NH_4F$ (4); $3 - 7Si + 4C + NaN_3 + NH_4F$ (5); $4 - 7Si + C + 2NaN_3 + 2NH_4F$ (6); $5 - 13Si + C + 4NaN_3 + 4NH_4F$ (7).

чием небольшой примеси Si_{св}. При этом нитрид кремния состоит в основном из модификации α -Si₃N₄, содержание которой в четыре раза превышает содержание β -Si₃N₄. На показанной на рис. 2 микроструктуре продуктов горения видны типичные для α -Si₃N₄ волокна диаметром 150–500 нм и длиной до 5 мкм, а также частицы равноосной формы карбида кремния, находящиеся в виде как отдельных частиц, так и агломератов.

Таким образом, при горении смеси исходных порошков реакции (3) удается получить композицию субмикронных порошков, близкую к составу $Si_3N_4-10\%$ SiC, с преимущественным содержанием α -Si₃N₄ и небольшим содержанием примеси свободного кремния (0.7%).

В случае реакции (4) при увеличении в шихте содержания кремния от 4 до 5 молей и углерода от 1 до 2 молей по сравнению с шихтой реакции (3) в продуктах горения шихты реакции (4) (табл. 2) наблюдается уменьшенное содержание α -модификации нитрида кремния при увеличенном содержании фаз карбида кремния и свободного кремния: α -Si₃N₄ – 50.9%, β -Si₃N₄ – 19.5%, SiC – 23.9%, Si_{CB} – 5.7%. Здесь содержание волокон α -Si₃N₄ должно составлять ~50% от объема смеси порошков, но на рис. 2 видно значительно меньшее содержание единичных волокон диаметром 100–250 нм при преимущественном содержании частиц равноосной формы размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и агломератов, что свидетельствует об образовании значительной части α -Si₃N₄ (наряду с β -Si₃N₄ и Si_{св}) в виде частиц равноосной формы при повышенном содержании углерода в шихте. (Заключение о влиянии именно повышенного содержания углерода, а не кремния объясняется тем, что содержание кремния в шихте реакции (4) увеличилось всего на 25% по сравнению с шихтой реакции (3), а содержание углерода – на 100%, а также тем, что при том же содержании углерода (1 моль), но повышенном содержании кремния (6) и 13 молей в шихте реакции (7) α -Si₃N₄ образуется преимущественно в виде волокон.)

В целом состав синтезированной ультрадисперсной порошковой композиции 70.4% Si_3N_4 + + 23.9% SiC + 5.7% Si_{cB} отличается от теоретического состава (4) 63.6% Si_3N_4 + 36.4% SiC меньшей разницей в содержании нитрида и карбида кремния, но значительно большим содержанием примеси Si_{cB} , чем в случае реакции (3).

Представленные в табл. 2 результаты РФА продуктов горения шихты реакции (5) 7Si + 4C + + NaN₃ + NH₄F показывают, что при увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза по сравнению с шихтой реакции (3) продукты горения шихты (5) содержат значительно меньше нитрида кремния и больше карбида кремния: α -Si₃N₄ - 38.2%, β -Si₃N₄ - 17.6%, SiC -41.8%, Si_{св} - 2.4%. Такой состав композиции отличается от теоретического состава (5) 46.7% реакция (3) $4Si + C + NaN_3 + NH_4F$ (б)





реакция (4) $5Si + 2C + NaN_3 + NH_4F$





реакция (5) 7Si + 4C + NaN₃ + NH₄F





реакция (6) 7Si + C + 2NaN₃ + 2NH₄F





реакция (7) 13Si + C + 4NaN₃ + 4NH₄F





Рис. 2. Микроструктура продуктов горения шихты реакций (3)–(7) при увеличении ×10000 (а) и ×20000 (б).

Si₃N₄ + 53.3% SiC также по α -Si₃N₄ и SiC при сохранении содержания β -Si₃N₄. Из сравнения микроструктур видно, что продукты горения также состоят преимущественно из частиц равноосной формы, но сильно отличаются по размеру. В случае реакции (5) с большим содержанием кремния и углерода в шихте они представляют собой смесь нитрида и карбида кремния в виде субмикронных частиц размером 150–500 нм и намного более крупных частиц размером до 2 мкм.

Из табл. 2 следует, что в результате горения шихты реакции (6), содержащей в два раза больше кремния по сравнению с шихтой реакции (3) при том же содержании углерода, образуется примерно столько же α -Si₃N₄ и почти на 20% больше β-Si₃N₄, почти в три раза меньше карбида кремния и практически столько же примеси свободного кремния: α -Si₃N₄ – 68.4%, β -Si₃N₄ – 27.4%, SiC – 3.6%, Si_{св} – 0.6%. Состав синтезированной композиции отличается от теоретического состава (6) 87.5% Si_3N_4 + 12.5% SiC заметно большим содержанием нитрида кремния и значительно меньшим (почти в четыре раза) содержанием карбида кремния. Согласно рис. 2, образуются преимущественно характерные для α-Si₃N₄ волокна диаметром 100-250 нм при длине до 3 мкм и равноосные частицы размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и агломератов.

В случае шихты реакции (7) с намного большим содержанием кремния, азида натрия и фторида аммония по сравнению с шихтой (3) при том же содержании углерода получен следующий состав синтезированной композиции (табл. 2): α-Si₃N₄ - 69.3%, β-Si₃N₄ - 28.1%, SiC -1.6%, Si_{св} – 1.0%, отличающийся от состава композиции по реакции (6) только еще меньшим содержанием карбида кремния, которое в четыре раза меньше теоретического (7): 93.3% Si_3N_4 + + 6.7% SiC. Согласно рис. 2, как и в предыдущем случае, продукты горения представляют собой преимущественно волокна диаметром 100-250 нм при длине до 3 мкм и равноосные частицы размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и агломератов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При реализации процесса азидного CBC для получения высокодисперсной композиции порошков Si_3N_4 —SiC экспериментальный состав композиции заметно отличается от расчетного теоретического состава прежде всего по значительно меньшему содержанию карбида кремния. На рис. 3 показана зависимость найденного в эксперименте содержания карбида кремния SiC_э от теоретического содержания SiC_т, построенная по результатам табл. 2 и уравнений (3)–(7).



Рис. 3. Зависимость экспериментального содержания ${\rm SiC}_9$ от теоретического ${\rm SiC}_{\rm T}$ (1) в композиции порошков ${\rm Si}_3{\rm N}_4$ -SiC и ее полиномиальная аппроксимация (2), в которой $y = {\rm SiC}_9$, $x = {\rm Si}_{\rm T}$, R^2 – величина достоверности аппроксимации.

Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить особенностями образования карбида кремния при получении композиции порошков Si₃N₄-SiC путем сжигания смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота [27-29]. Реакция синтеза карбида кремния из элементных порошков: Si + C = = SiC обладает небольшим тепловым эффектом (73 кДж/моль) и не может обеспечить самораспространяющийся режим горения, в то время как реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте: $3Si + 2N_2 = Si_3N_4$ является сильно экзотермической с тепловым эффектом 756 кДж/моль и может протекать в режиме горения. Поэтому при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода сначала происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений. превышающих 2273 К, при которых синтезированный Si₃N₄ диссоциирует, а затем возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC, более стабильный при высоких температурах. Образование SiC идет до полного расходования углерода, а оставшийся неизрасходованным кремний превращается в Si₃N₄. В случае сжигания шихтовых композиций реакций (3)–(7) нитрида кремния образуется больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (3)–(7), но свободный углерод не обнаруживается в продуктах горения. Причина может заключаться в том, что часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) удаляется (выдувается) из горящего высокопористого шихтового образца выделяющимися при горении газами и не участвует в превращении Si₃N₄ в SiC. В результате в продуктах горения нитрида кремния остается больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (3)–(7). Чем меньше содержание углерода в шихте по сравнению с содержанием кремния в этих уравнениях, тем выше температура горения и больше газовыделение, тем больше относительные потери углерода за счет выноса газами и тем сильнее SiC_3 отличается от SiC_T . Необходимо отметить, что приведенная выше аппроксимационная зависимость SiC_3 (SiC_T) позволяет прогнозировать действительный состав синтезируемой композиции порошков Si_3N_4 –SiC при использовании уравнений реакций типа (3)–(7) в рассмотренных условиях эксперимента. Для приближения к расчетному составу синтезируемой композиции Si_3N_4 –SiC необходимо провести дальнейшие исследования с возможными технологическими изменениями: использовать избыток порошка углерода, изменять такие параметры, как давление газообразного азота в реакторе, плотность и объем шихтового образца и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена эффективность использования активирующей добавки галоидной соли NH₄F для получения методом азидного СВС высокодисперсной композиции порошков Si₃N₄-SiC с различным соотношением фаз в широком диапазоне содержания карбида кремния (от 1.6 до 41.8%). Синтезированные композиции отличаются большим содержанием α -Si₃N₄ (в 2.17–3.61 раза больше, чем β-Si₃N₄). При высоком содержании углерода в шихте, приводящем к синтезу 23.9 и 41.8% карбида кремния в композиции, α -Si₃N₄ образуется преимущественно в виде частиц равноосной, а не волокнистой формы. Содержание примеси свободного кремния не превышает 1.0% для композиций с содержанием SiC до 10%, но достигает 2.4-5.7% при содержании SiC 23.9 и 41.8%, что, очевидно, связано с большим содержанием кремния в исходной шихте и не полностью прошедшей реакцией образования SiC. При содержании SiC от 1.6 до 23.9% композиции Si₃N₄-SiC являются субмикронными и состоят из волокон диаметром 100-500 нм и длиной до 5 мкм, а также равноосных частиц размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и их агломератов. При содержании 41.8% SiC композиция Si₃N₄-SiC представляет собой смесь субмикронных частиц размером 150-500 нм с намного более крупными частицами размером до 2 мкм. Полученные композиционные порошки Si₃N₄-SiC отличаются от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью, так и большим содержанием α-Si₃N₄, в связи с чем перспективны для использования при изготовлении композиционных керамических материалов с повышенными свойствами при меньших температурах спекания. Но для этого необходима доработка процесса азидного СВС композиции высокодисперсных порошков Si₃N₄-SiC в отношении технологических изменений для приближения к расчетному составу композиции и уменьшения в ней содержания свободного кремния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90158.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 224 с.
- 2. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
- 3. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.
- 4. *Бобович Б.Б.* Неметаллические конструкционные материалы. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
- 5. *Basu B., Balani K.* Advanced structural ceramics. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2011. 502 p.
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nikolaev V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. Р. 1456. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Николаев В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1229.] https://doi.org/10.1134/S0036023619110202
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. Р. 606. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 564.] https://doi.org/10.1134/S0036023620040191
- Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. Р. 629. [Шапкин Н.П., Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 575.] https://doi.org/10.1134/S0036023621050168
- Пилиповский Ю.Л., Грудина Т.В., Сапожникова А.Б. и др. Композиционные материалы в машиностроении. Киев: Техника, 1990. 141 с.
- 11. *Niihara K., Izaki K., Kawakami T. //* J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 10. P. 112.
- Niihara K. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. V. 99. P. 974. https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974
- Pezzotti G. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1313. https://doi.org/10.1002/chin.199330007
- 14. Koh Y.-H., Kim H.-W., Kim H.-E. // Scrp. Mater. 2001. V. 44. P. 2069. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00885-5

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

- Khajelakzay M., Bakhshi S.R. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 6815. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099
- 16. *Palmero P.* // Nanomaterials. 2015. V. 5. P. 656. https://doi.org/10.3390/nano5020656
- Montanaro L., Palmero P. // Ceramics. 2019. V. 2. P. 296. https://doi.org/10.3390/ceramics2020024
- Когегогания I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. Р. 1943. [Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1705.] https://doi.org/10.1134/S0036023620120086
- Yanai T., Ishizaki K. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1993. V. 101. P. 764.
 - https://doi.org/10.2109/jcersj.101.764
- Riedel R., Seher M., Becker G. // J. Eur. Ceram. Soc. 1989. V. 5. P. 113. https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90018-6
- 21. *Suri J., Shaw L., Zawrah M.F.* // Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2012. V. 9. P. 291.
- https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.00710.x
- Hojo J., Meada H., Kato A. // Yogyo-Kyokai-Shi. 1987. V. 95. P. 45.
- 23. Lee H.J., Eguchi K., Yoshida T. J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 3356.
- 24. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytchev A.E. // Int. J. Self-prop. High-temp. Synth. 2005. V. 14. № 3. Р. 165. [Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2006. Т. 14. № 5. С. 9.]
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, 2014. 422 р. [Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. 400 с.]

- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. // Int. Mater. Rev. 2016. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291
- 27. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 74. P. 2197.
- 28. *Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L.* // Int. J. Selfprop. High-temp. Synth. 1998. V. 7. № 4. P. 475.
- Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L. // Comb. Expl. Shock Waves. 2006. V. 42. № 5. Р. 543. [Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 5. С. 56.]
- 30. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.
- Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций М.: Машиностроение, 2012. 519 с.
- 32. *Titova Y.V., Amosov A.P., Ermoshkin A.A. et al.* // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. V. 55. № 6. Р. 620. [*Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А. и др.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. Т. 55. № 3. С. 45.]
- 33. *Bichurov G.V.* // Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications / Eds. Gromov A.A., Chukhlomina L.N. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. P. 229.
- Lee Y.-J., Kim D.-Y., Lee K.-H. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. P. 126. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-126
- 35. *Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.-R. et al.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 63. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002 0360-1285

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02;548.03

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЙЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2022 г. А. И. Никитина^{*a*}, О. А. Голованова^{*a*, *}

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр-т Мира, 55а, Омск, 644077 Россия *e-mail: golovanoa2000@mail.ru Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 02.09.2021 г. Принята к публикации 10.09.2021 г.

Осуществлен синтез из водного раствора солей магния, кальция, диаммонийфосфата и аммиака магнийзамещенного гидроксиапатита $Ca_{10 - x}Mg_x(PO_4)_6(OH)_2$ (Mg-ГA) в присутствии полимерной матрицы хитозана и хитина. Представлены результаты исследования физико-химических свойств синтезированных композитов. Приведены результаты определения состава, морфологических, термических и биоактивных характеристик полученных композитов. Установлено, что все образцы имеют близкий фазовый состав и морфологию, характерную для магнийзамещенного гидроксиапатита. Показано, что размер кристаллитов для композитов с хитозаном уменьшается с увеличением содержания полимера, а для композитов с хитином существует обратная зависимость. Обнаружено, что при растворении образцов в изотоническом растворе скорости образования ионов кальция в жидкой фазе увеличиваются с содержанием хитозана и хитина в синтезированных композитах.

Ключевые слова: магнийзамещенный гидроксиапатит, кристаллизация, растворение, морфология, термические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22020118

введение

В настоящее время в медицине имеются различные методы лечения травм костной ткани, возникающих по разным причинам. Хрящевые и костно-хрящевые дефекты являются сложными проблемами [1–3], поэтому для восстановления нормального функционирования поврежденного участка костной ткани применяют имплантаты [4, 5] – биоматериалы, способные индуцировать регенерацию кости (предпочтительно с помощью одностадийной процедуры с целью снижения затрат и заболеваемости человека) и избегать барьеры для манипулирования клетками [6, 7].

В последнее время интерес вызывает концепция реконструкции костной ткани, основанная на использовании материалов, со временем резорбируемых в организме и замещаемых новообразованной костной тканью. Такие материалы должны быть нетоксичными и иметь необходимые для построения костной ткани ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} . С этой целью часто применяют фосфаты кальция (**ФК**) [8–12].

Для создания биосовместимых кальций-фосфатных материалов часто используют гидроксиапатит (ГА), который имеет сходную структуру с костной тканью и обладает биосовместимостью [13–15] и высокой устойчивостью к белкам, химиотерапевтическим препаратам и антигенам, а также способен противостоять гидролитическому разложению.

Но в связи с низкой растворимостью синтетического ГА его не используют в чистом виде в качестве имплантируемого материала [16—20]. Для повышения биоактивности ГА проводят его модифицирование биологически активными ионами, находящимися в составе природной костной ткани, что позволяет управлять растворимостью материалов на его основе [21—23] и придавать биоматериалам ряд важных дополнительных свойств.

Одним из таких ценных материалов является гидроксиапатит, допированный ионами магния (**Mg-ГА**) [23]. Ион магния является необходимым макроэлементом для клеток и тканей. Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации ион Mg^{2+} образует более прочные связи, чем ион Ca^{2+} , поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов [24] и оказывает дестабилизирующее воздействие на структуру ГА.

Для приближения свойств синтезируемого материала к составу костной ткани синтез проводят в присутствии органического биополимера, что способствует образованию и росту кристаллов

Таблица 1. Композиты для исследования

Состав композита		Масса добавляемого в	Масса синтезируемого	
неорганический компонент	полимер	раствор полимера, г	композита, г	
	Хитозан	0.02	3.2265	
ГА-Mg	Хитин	0.08	3.3476	
		0.16	3.4583	
		0.02	4.5792	
		0.08	4.6981	
		0.16	4.8164	

_

Mg-ГА в виде наночастиц. Такие биокомпозиты характеризуются повышенной биоактивностью и могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов в организм человека на клеточном уровне и изготовления нанокристаллической керамики.

Для создания новых материалов часто используют такие биополимеры, как хитин и хитозан [25, 26]. Эти природные полисахариды биологически совместимы, обладают антимикробным, противоопухолевым, ранозаживляющим и гемостатическим действием [27]. В организме они могут распадаться под действием фермента лизоцима на N-ацетилглюкозамин — продукт метаболизма. Изучение механизма воздействия хитина и хитозана на иммунную систему организма показало, что они увеличивают активность ферментов гликолиза фагоцитов [28].

Хитин представляет собой линейный полисахарид, содержащийся во внешних покровах членистоногих и роговых частях животных, стенках грибов, а также в водорослях. По своему строению, физико-химическим свойствам и биологической роли хитин очень похож на целлюлозу. Из-за высокой жесткости полимерной цепи хитин растворяется в ограниченном количестве растворителей: концентрированных кислотах, растворах хлорида лития в диметилацетамиде.

Хитозан — простейшее производное хитина, образующееся при его дезацетилировании. В отличие от хитина, хитозан хорошо растворяется в разбавленных органических растворителях. Как отмечают авторы [29], для хитозана характерна зависимость вязкости раствора от концентрации полимера [29].

Цель настоящей работы — синтез композитов Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин с разным содержанием полимеров, определение состава, морфологических и термических свойств и биоактивности синтезируемых композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведено два эксперимента (табл. 1).

Синтез композита Mg-ГА-хитозан осуществляли в присутствии хитозана методом осаждения из водных растворов при 27°С. Для этого готовили раствор нитрата магния (0.025 моль/л) и нитрата кальция (0.005 моль/л) объемом 500 мл [29]. Второй раствор состоял из 500 мл эквимолярного количества раствора диаммонийфосфата. В колбу с (NH₄)₂HPO₄ добавляли навеску хитозана массой 0.02, 0.08 или 0.16 г.

К раствору, содержащему ионы кальция и магния, с помощью магнитной мешалки медленно (в течение 1 ч) прикапывали раствор, содержащий фосфат-ионы и взвесь хитозана (общий объем раствора 1000 мл). После смешения добавляли 10 мл 25%-ного водного раствора NH_4OH и выравнивали pH системы до 12 ± 0.05 при помощи 20%-ного раствора NaOH. В основе синтеза лежит реакция (1):

$$(10 - x)Ca(NO_3)_2 + xMg(NO_3)_2 + + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH = (1) Ca_{10-x}Mg_x(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O.$$

При смешивании растворов происходило образование осадков белого цвета. После отстаивания растворов в течение 3 сут осадки отфильтровывали и высушивали в сушильном шкафу при 80°С до полного удаления воды.

Синтез композита Mg-ГА-хитин проводили аналогично получению Mg-ГА-хитозана, используя вместо хитозана полимер хитин. При приготовлении раствора, содержащего фосфат-ионы, добавляли хитин массой 0.02, 0.08 или 0.16 г. Полученные порошки исследовали физико-химическими методами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном CuK_{α} -из-лучении. Условия съемки дифрактограмм: напряжение 40 кВт, ток накала 40 мА, диапазон углов 20 5°-80°, шаг сканирования 0.05°, время интегриро-

вания сигнала в точке 10 с. Качественный анализ фазового состава образца проводили по сопоставлению экспериментальных значений интенсивности дифракционных максимумов и межплоскостных расстояний по данным порошковой дифрактометрии PDF-2. Предел обнаружения методики составляет 5%. С использованием формулы Дебая— Шеррера рассчитаны размеры кристаллитов [30].

Метод ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия). В ходе исследования образец в виде порошка смешивали с КВг, наносили на германиевую кювету и прессовали. Регистрацию спектров исследуемых образцов проводили в области от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, общее число сканирований 50. Обработку данных осуществляли с использованием программы Origin Pro8.0. Предел обнаружения составляет 5%.

Оптическую микроскопию проводили для изучения морфологии. Форму частиц твердых фаз определяли с помощью микроскопа серии XSP-140. В качестве материала для исследования использовали осадок фосфатов кальция с добавкой полимера. Пробы тонким слоем наносили на часовое стекло и изучали материал под микроскопом.

Термогравиметрический анализ. Образцы композитов (в виде нанопорошков) массой 0.2000 ± 0.0002 г прокаливали в муфельной печи LF-7/13-G1 (LOIP) при температурах 200, 400, 600 и 800°С ($\pm 2^{\circ}$ С) в течение 2 ч после выхода печи на рабочий режим. Прокаленные образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры, затем взвешивали на аналитических весах и переносили в маркированные емкости. По разнице масс до и после прокаливания рассчитывали убыль массы вещества в результате термообработки.

Изучение закономерностей растворения образцов в 0.9%-ном растворе NaCl. Для изучения кинетики 0.2000 \pm 0.0002 г композита помещали в 100 мл 0.9%-ного раствора NaCl при 27°С. Измерения проводили в течение 2 ч при перемешивании с постоянной скоростью в постоянном объеме жидкой фазы. В ходе эксперимента контролировали pH системы (pH-метр pH-150MИ) от времени и концентрацию ионов кальция, переходящих в жидкую фазу. Концентрацию ионов кальция определяли методом прямой потенциометрии на ионометре И-160МИ. Для определения скорости растворения осадков все кинетические кривые анализировали с помощью регрессионного анализа [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА установлено, что синтезированные композиты Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин состоят из гидроксиапатита в качестве основной фазы: 20 = 31.38°, 32.73°, 32.72° и 37.68° (рис. 1, карточка № 89-6437 базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, версия 2006 г.). На рис. 1а присутствуют интенсивные линии в области углов 20 20.30°, 20.38°, 20.28° и слабый пик при 10.49°, что характерно для хитозана [31], причем с увеличением содержания хитозана интенсивность пика увеличивается. Аналогичная картина наблюдается для хитина (рис. 1б) – присутствуют интенсивные линии при 20.28° и 21.18° [31], интенсивность которых увеличивается с ростом содержания полимера, что подтверждает образование в изучаемой системе биокомпозитов состава Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин. На дифрактограммах также отмечается незначительное присутствие примесных фаз $Mg_3(PO_4)_2$ (20 = = 26.48°, 26.58°) и Ca₃(PO₄)₂ (2 θ = 49.99°, 43.39°), их содержание не превышает 5%.

По данным РФА были определены размеры кристаллитов. Установлено, что с увеличением массы хитозана (рис. 2) в исходном растворе размеры кристаллитов незначительно уменьшаются (0.02 г/л - 1.9 Å; 0.08 г/л - 1.69 Å; 0.16 г/л - 1.64 Å). Это, вероятно, связано с тем, что кристаллиты Mg-ГА накапливаются в аморфной части полимера, увеличивается вязкость раствора (при увеличении концентрации хитозана), и это затрудняет рост больших кристаллов.

В случае композитов Mg-ГА-хитин фиксируется увеличение размеров кристаллов (от 1.8 до 2.6 Å) с ростом содержания хитина в растворе для синтеза (рис. 2).

По данным ИК-Фурье-спектроскопии, синтезированные композиты имеют весь набор полос, соответствующий полимерам хитозан/хитин и фосфатным группам (рис. 3). Основные полосы поглощения связи O–P–O, содержащейся в ионах HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} , характеризуются максимумами поглощения при 1006 и 571 см⁻¹. Широкая полоса поглощения в области 2955–3237 см⁻¹ соответствует валентным и деформационным колебаниям –OH- и NH₂-групп. Колебания связи С–O в ионе CO_3^{2-} проявляются в спектре при 878 см⁻¹

(карбонатзамещенный гидроксиапатит относится к Б-типу) [32, 33].

В ИК-спектре хитозана в составе композита наблюдаются полосы поглощения с частотой 3737 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связи О–Н. При частоте 1648 см⁻¹ проявляется полоса колебаний связей -C=O в группе CONHR, а при 1436 см⁻¹ – деформационное колебание аминогруппы $-NH_2$.

Для спектра хитина в составе композита гидроксиапатит-хитин характерны следующие полосы: 1458 см⁻¹ — валентные колебания $O-H_{aли\phi}$, пики в области 3273 см⁻¹ — валентные колебания



Рис. 1. Дифрактограммы композитов Mg-ГА-хитозан (а) и Mg-ГА-хитин (б) с концентрацией хитозана и хитина: *1* – 0.02; *2* – 0.08; *3* – 0.16 г/л.



Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллита от массы полимера: 1 – хитин; 2 – хитозан.

группы N–H ацетамида, 1655 см⁻¹ – колебания C=O ацетамида, 1458 см⁻¹ – колебания NH в ацетамиде, 1003 и 1074 см⁻¹ – С–О–С в глюкозамине [8].

Таким образом, установлено, что образцы, полученные в присутствии разных полимеров (хитин и хитозан), имеют близкий фазовый и групповой состав. Разница в ИК-спектрах хитозана и хитина фиксируется только в разной интенсивности пиков функциональных групп, характерных для использованных полимеров.

С помощью метода оптической микроскопии выявлено, что агрегаты Mg-ГА-хитозан и Mg-ГАхитин имеют пластинчатую удлиненную форму, характерную для кристаллов магнийсодержащего гидроксиапатита (рис. 4) [23]. Для исследования термических свойств синтезированных композитов использован термогравиметрический анализ. Установлено, что все синтезированные образцы характеризуются непрерывной потерей массы практически до 800° С (рис. 5). Диапозон $100-400^{\circ}$ С соответствует наибольшей потере массы образцов, это связано с удалением легколетучих примесей и адсорбционной воды. Наибольшая потеря массы наблюдается для композитов с максимальным содержанием полимера: хитозан 0.16 г/л — 46.87%; хитин 0.16 г/л — 51.82%. Это доказывает, что образцы с хитином более устойчивы термически по сравнению с хитозаном. При температуре 400–600°С происходит деструкция полимеров.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии доказано изменение функционально-группового состава

151



Рис. 3. ИК-спектры композитов с концентрацией хитозана и хитина: *1* – 0.02; *2* – 0.08; *3* – 0.16 г/л.

композитов после прокаливания (рис. 6). На спектрах при 200 и 400°С состав твердых фаз не изменяется. При 600°С исчезают пики, отвечающие валентным и деформационным колебаниям $-OH- и - NH_2$ -групп в структуре хитозана, а для композитов на основе хитина их интенсивность уменьшается с увеличением температуры. При 600°С исчезает также пик, соответствующий колебаниям ассоциированной аминогруппы, в композитах на основе хитозана. Наблюдается сужение основных полос поглошения при переходе вплоть до температуры 800°С, что свидетельствует об увеличении кристалличности образца Mg-ГА. Содержание полимера влияет на массу осадка после прокаливания: чем выше концентрация полимера в образце, тем меньше масса осадка после прокаливания. Это указывает на удаление полимера из образца и коррелирует с данными [8].

Для определения биоактивности [34] синтезированных композитов отмечали изменение pH и концентрации ионов кальция в изотоническом растворе в течение 2 ч потенциометрическим методом. Установлено, что на начальном этапе растворения композитов происходит повышение pCa, затем кривые переходят на плато (рис. 7). Значение pH раствора во время растворения композитов с хитозаном уменьшалось с увеличением концентрации полимера, а для образцов с хитином, напротив, увеличивалось с ростом концентрации полимера (рис. 76, 7г).

Известно, что хитозан, в отличие от хитина, имеет дополнительную реакционноспособную

функциональную группу (аминогруппа NH_2^-), поэтому способность связывать ионы металлов (кальция и магния) в хелатные комплексы возрастает [31].

Кроме того, хитин является высококристаллическим полимером, в котором существуют внутри- и межмолекулярные связи между гидроксильными группами, а также связи между гидроксильными и аминоацетильными группами. Это объясняет низкую способность связывания хитином ионов металлов в хелатные комплексы

По полученным кинетическим кривым $pCa = = f(\tau)$ рассчитаны начальные значения скоростей перехода ионов кальция в раствор (табл. 2). Начальная скорость выделения ионов кальция в раствор не изменяется для композитов с концентрацией хитозана 0.02 и 0.08 г/л, а для образцов с максимальной концентрацией хитозана в исходном растворе резко возрастает в пять раз. Для композитов, полученных в присутствии хитина, начальная скорость перехода ионов кальция в раствор увеличивается с ростом концентрации хитина в исходном растворе.

Сравнение скоростей растворения композитов фосфатов кальция, полученных на основе хитозана и хитина, показало, что большую скорость растворения в физиологическом растворе имеют композиты, синтезированные в присутствии хитина. Таким образом, для использования композитов в качестве материалов с высокой биодеградацией лучше использовать композит Mg-ГА-хитин с максимальным содержанием хитина.



Рис. 4. Микрофотографии композитов Мд-ГА с хитозаном (а, б) и хитином (в, г).



Рис. 5. Изменение массы образцов с содержанием хитозана/хитина (1 - 0.02, 2 - 0.08, 3 - 0.16 г/л) после термообработки при различных тепловых режимах для композитов Mg-ГА-хитозан (а) и Mg-ГА-хитин (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные композиты на основе Mg-ГА, хитина и хитозана имеют постоянный состав, наличие функциональных групп ГА и полимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии, присутствие фаз установлено методом РФА. Все композиты имеют идентичную морфологию и кристаллизуются в виде кристаллитов определенной формы. Средний размер кристаллита Mg-ГА-хитозан уменьшается с увеличением концентрации полимера, а у композитов с хитином наблюдается обратная зависимость.

С увеличением температуры прокаливания масса всех композитов уменьшается. Скорость перехода ионов кальция из синтезированных материалов в раствор для композитов с хитином выше, чем с хитозаном.



Рис. 6. ИК-спектры композитов с содержанием хитозана и хитина 0.08 г/л после термической обработки при 200 (*1*), 400 (*2*), 600 (*3*) и 800°С (*4*).



Рис. 7. Зависимость pCa (a, в) и pH (б, г) системы от времени растворения композитов с концентрацией хитозана (a, б) и хитина (в, г) 0.02 (I), 0.08 (2), 0.16 г/л (3).

Масса полимера	Кинетическое уравнение		Скорость, мин ⁻¹		
при синтезе, г	Mg-ГА-хитозан	Mg-ГА-хитин	Mg-ГА-хитозан	Mg-ГА-хитин	
0.02	y = 5.3657 + 0.0001x	y = 4.3233 + 0.0039x	0.0001	0.0039	
0.08	y = 4.6151 - 0.0001x	y = 4.3445 + 0.0074x	0.0001	0.0074	
0.16	y = 4.6508 - 0.0005x	y = 4.4755 + 0.0093x	0.0005	0.0093	

Таблица 2. Начальные скорости растворения композитов

155

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gomoll A.H., Filardo G., de Girolamo L. et al.* // Knee Surg. Sports Traumatol. Arthrosc. 2012. V. 20. P. 450.
- 2. *Supova M.* // Ceram. Int. 2015. P. 9203. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316
- Cordonnier T., Sohier J., Rosset P. et al. // Adv. Eng. Mater. 2011. V. 13. P. 135. https://doi.org/10.1002/adem.201080098
- 4. Лукина Ю.С., Свентская Н.В., Андреев Д.В. // Международный научно-исследовательский журн. 2019. № 4. С. 118.
- 5. *Mavrogenis A.F., Dimitriou R., Parvizi J. et al.* // J. Musculoskelet. Neuronal Interact. 2009. V. 9. P. 61.
- Kon E., Roff A., Filardo G. et al. // J. Arthrosc. Relat. Surg. 2015. V. 31. P. 767.
- Stipniece L., Wilson S., Curran J.M. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 3368. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.182
- Fadeeva T.V., Golovanova O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 690. https://doi.org/10.1134/S0036023619070064
- 9. Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 881.
- 10. *Крутько В.К.* // Вестник нац. АН Белорусіі. Сер. хім. навук. 2008. № 4. С. 100.
- 11. Fratzl P., Gupta H., Paschalis E. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2115.
- 12. Данильченко С.Н., Калинкевич О.В., Погорелов М.В. // Ортопедия, травматология и протезирование. 2009. № 1. С. 66.
- Гурин А.Н. Сравнительная оценка влияния различных остеопластических материалов на основе фосфатов кальция на заживление костных дефектов. Дис. ... канд. мед. наук. М., 2009. 161 с.
- 14. Izmailov R.R., Golovanova O.A., Tserikh Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Т. 61. № 7. С. 817. [Измайлов Р.Р., Голованова О.А., Церих Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 856.] https://doi.org/10.1134/S0036023616070081
- 15. Chen Z.F., Darvell B.W., Leung V.W. // Archives Oral Biol. 2004. V. 49. P. 359.

- 16. Supova M. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 9203.
- Li P, Jia Z., Wang Q. et al. // J. Mater. Chem. 2018.
 V. 6. P. 7427. https://doi.org/10.1039/C8TB01672K
- Pilmane M., Salma-Ancane K., Loca D. et al. // Mater. Sci. Eng. 2017. V. 78. P. 1222. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.042
- Ressler A., Cvetni M., Antunovi M. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2020. V. 108. P. 1697. https://doi.org/10.1002/jbm.b.34515
- Chen S., Shi Y., Zhang X. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2019. V. 107. P. 2512. https://doi.org/10.1002/jbm.a.36757
- 21. *Mocanua A.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 298. P. 225.
- 22. Треушников В.М., Викторова Е.А. // СТМ. 2015. Т. 7. № 3. С. 149.
- Severin A.V., Rudin V.N., Paul M.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1436. https://doi.org/10.1134/S003602362009017X
- 24. *Сидельникова В.М.* // Акушерство и гинекология. 2002. № 6. С. 47.
- 25. *Камская В.Е.* // Биологические науки. 2016. № 6. С. 36.
- 26. *Муравьев А.А.* Растворы смесей целлюлозы и хитина в ионных жидкостях и композиционные материалы на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2017. 111 с.
- 27. Жоголев К.Д., Никитин В.Ю., Цыган В.Н. // Мед. иммунология. 2001. № 2. С. 316.
- 28. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б. // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 59.
- 29. Лясникова А.В., Пичхидзе С.Я., Дударева О.А. и др. // Журн. техн. физики. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 152.
- 30. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
- Хитин и хитозан: получение, свойства, применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2020. С. 368.
- 32. Данильченко С.Н. // Вестник СумДУ. Серия Физика, математика, механика. 2007. № 2. С. 33.
- 33. *Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M. et al.* // J. Mol. Struct. 2011. V. 992. № 1–3. С. 9.
- 34. Бакунова Н.В., Баринов С.М., Комлев В.С. и др. // Научные ведомости. Серия: математика, физика. 2011. Вып. 23. С. 173.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.723+546.62

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО БЕМИТА, ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

© 2022 г. Т. Н. Кропачева^{*a*, *}, А. Р. Газизянова^{*a*}, В. И. Корнев^{*a*}

^аУдмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

**e-mail: krop@uni.udm.ru* Поступила в редакцию 09.06.2021 г. После доработки 11.08.2021 г. Принята к публикации 23.08.2021 г.

Синтезированы новые комплексообразующие сорбенты путем химического модифицирования поверхности высокодисперсного бемита (γ -AlO(OH)) фосфоновыми комплексонами (Φ K), а именно: нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой (НТ Φ), 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭД Φ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновой) кислотой (ГЭИД Φ), имино-N,Nдиуксусной-N-метиленфосфоновой кислотой (ИДУМ Φ). Полученные материалы (Φ K-бемит) исследованы методами Р Φ A, БЭТ, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопии. Установлено, что модифицированный бемит, в котором якорем модификатора является одна из фосфоновых групп комплексона, проявляет свойства комплексообразующего носителя по отношению к двухзарядным ионам металлов. Определены кинетические характеристики и сорбционная емкость Φ K-бемита. Селективность комплексообразования на модифицированной поверхности представлена последовательностью: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II) \approx Cd(II) > Ca(II). Устойчивость сорбированного состояния ионов металлов изменяется в ряду поверхностно-закрепленных комплексонов следующим образом: ИДУМ Φ > НТ Φ > ОЭД Φ > ГЭИД Φ . Установленные закономерности указывают на тесную корреляцию между процессами комплексообразования с участием фосфоновых комплексонов в растворе и на поверхности бемита.

Ключевые слова: наноразмерный бемит, химическое модифицирование поверхности, фосфоновые комплексоны, комплексообразующие носители

DOI: 10.31857/S0044457X22020088

введение

Для создания функциональных гибридных материалов на основе оксидов железа, алюминия, кремния, титана, циркония, олова и др. широко используется ковалентное модифицирование их поверхности различными органическими соединениями [1, 2]. Наличие в составе органического компонента функциональных групп, выступающих в качестве лигандов по отношению к ионам металлов, позволяет получить материалы, обладающие комплексообразующими свойствами, что представляет большой интерес для сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов, для удаления токсичных металлов из природных и сточных вод, а также для получения нанесенных металлокатализаторов [3-6]. Использование органических кислот фосфора(V) для получения поверхностно-модифицированных материалов с минеральной подложкой на основе оксидов является новым подходом для получения разнообразных гибридных носителей [7, 8]. Легкость образования и гидролитическая устойчивость связи М-

О-Р позволяют в определенных условиях получать монослойное покрытие поверхности за счет замешения поверхностных гидроксогрупп оксидов на фосфоновые. Среди исследованных фосфоновых модификаторов оксидной поверхности наиболее полно описаны длинноцепочечные алкилфосфоновые кислоты, фенилфосфоновая кислота, фторированные фосфоновые кислоты, дифосфоновые кислоты и др., в то время как модификаторы с комплексообразующими функциональными группами изучены недостаточно [9-12]. В связи с этим целью настоящей работы являлось получение новых оксидных материалов, функционализированных комплексообразующими производными фосфоновых кислот и изучение их сорбционных свойств по отношению к ионам некоторых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения органоминеральных сорбентов использовали синтетический гидроксид алюминия — бемит (γ-AlO(OH)), а модификаторами его

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ

Комплексон	Сорбент	Функциональная группа поверхности	Концентрация привитых групп, ммоль/г
_	Бемит	—ОН	0.86
ОЭДФ Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота CH_3 $(HO)_2OP - C - PO(OH)_2$ OH	ОЭДФ-бемит	СН ₃ —С—РО(ОН) ₂ —ЮН	0.69
ГЭИДФ N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(мети- ленфосфоновая) кислота (HO) ₂ OP—CH ₂ —CH ₂ —N—CH ₂ —PO(OH) ₂ CH ₂ —OH	ГЭИДФ-бемит	$-CH_2-N-CH_2-PO(OH)_2$ $ CH_2-OH$	0.58
НТФ Нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (HO) ₂ OP—CH ₂ —CH ₂ —N—CH ₂ —PO(OH) ₂ \downarrow CH ₂ —PO(OH) ₂	НТФ-бемит	$-CH_2-N-CH_2-PO(OH)_2$ $ CH_2-PO(OH)_2$	0.77
ИДУМФ Имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфоно- вая кислота (HO) ₂ OP—CH ₂ —N—CH ₂ COOH	ИДУМФ-бемит	—СH ₂ —N—СH ₂ СООН СН ₂ СООН	0.53

Таблица 1.	Характеристика	исследуемых	сорбентов	на основе	бемита

поверхности служили коммерчески доступные фосфоновые комплексоны, обладающие хорошими комплексообразующими свойствами в растворах [13, 14]. Синтез бемита у-AlO(OH) проводили путем низкотемпературного щелочного гидролиза $Al(NO_3)_3$ по методике, представленной в работах [15, 16]. Для модифицирования поверхности бемита использовали препараты фосфоновых комплексонов (табл. 1): нитрилтри(метиленфосфоновую) кислоту (НТФ), 1-гидроксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновую) кислоту (**ГЭИДФ**) (все реактивы производства Zschimmer and Schwarz), имино-N,N-диуксусную-N-метиленфосфоновую кислоту (ИДУМФ) (Sigma-Aldrich). Химическое модифицирование поверхности бемита фосфоновыми комплексонами (ФК) проводили путем обработки навески бемита водными растворами комплексонов в оптимальных условиях, установленных в ходе предварительных опытов (4-6 ч при температуре 20°С, pH 2, соотношение 1 ммоль ФК/1 г оксида). Содержание ОН-групп на поверхности бемита определяли путем замещения их фторид-ионами, а для определения содержания ФК на поверхности использовали элементный анализ на фосфор [16].

Рентгенодифракционные спектры порошков получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (АО "ИЦ "Буревестник", Россия) в монохроматическом FeK_{α} -излучении ($\lambda = 0.193735$ нм) в интервале брэгговских углов 12° -105° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° и временем экспозиции в точке 15 с.

Морфологию и средний размер частиц определяли с помощью электронной микроскопии. СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе Camscan-S2 (Cambridge Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 10 мм в режиме регистрации вторичных электронов. Перед съемкой на образец порошка напыляли золотопалладиевое покрытие. Элементный состав поверхности образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Inspect S50 (FEI Company, США) с системой рентгеновского дисперсионного микроанализа. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе Jem-1011 (JEOL Ltd, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образец наносили на углеродные пленки путем ультразвукового распыления водной суспензии.

Удельную площадь поверхности и пористость определяли на основании изотерм низкотемпературной сорбции–десорбции азота методом БЭТ на автоматическом газоадсорбционном анализаторе поверхности и пористости TriStar 3020 (Місготегіtics, США). Перед проведением измерений образцы подвергали дегазации в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} атм при температуре 230° С в течение 5 ч (бемит) и при 80° С в течение 48 ч (НТФ-бемит). Расчет удельной поверхности проводили пятиточечным методом БЭТ по сорбционной ветви изотермы в области парциальных давлений $p/p_0 = 0.1-0.4$. Распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы по методике ВЈН.

ИК-Фурье-спектры полученных образцов регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ-2201 (ООО "ИНФРАСПЕК", Россия) в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹ (шаг 2 см⁻¹) в таблетках КВг (2.5 мг на 250 мг КВг), полученных с помощью ручного гидравлического пресса. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UNICO 1201 (United Products & Instruments, США). Измерения рН растворов проводили с использованием иономера И-160 МИ (ООО "Измерительная техника", Россия).

Для изучения гидролитической стабильности привитого слоя осуществляли обработку модифицированного бемита водными растворами HNO₃/KOH при постоянной ионной силе 0.1 моль/л (KNO₃) в течение 2 ч с последующим определением остаточного содержания комплексона на поверхности.

Изучение кинетики сорбции ионов Cu(II) проводили в статическом режиме путем измерения потенциала медь-селективного электрода (Элит-227) в растворе в ходе сорбции. Для этого в раствор, содержащий 0.1 ммоль/л Cu(II) с заданным исходным значением рН 7 и постоянной ионной силой I = 0.1 моль/л (KNO₃) погружали Cu(II)-ИСЭ и после внесения навески сорбента (концентрация 1 г/л) фиксировали уменьшение потенциала в течение 150 мин при непрерывном перемешивании раствора.

Влияние кислотности среды на степень извлечения проводили для растворов нитратов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II)) с постоянной концентрацией при ионной силе раствора I = 0.1 моль/л (KNO₃) и температуре $20 \pm 1^{\circ}$ С. Для этого предварительно готовили растворы солей металлов с концентрацией 0.1 ммоль/л и установленным значением pH (с помощью HNO₃/KOH) в диапазоне pH 2–9 в зависимости от исследуемой системы. При установлении верхней границы pH исключали возможность образования осадка гидроксида металла и десорбции комплексона с поверхности бемита. К полученному раствору объемом 25 мл

добавляли навеску сорбента массой 25 мг, суспензию встряхивали в течение 2 ч. Выбранное время сорбции было больше, чем необходимо для установления сорбционного равновесия (~60 мин). После удаления сорбента путем центрифугирования остаточную концентрацию ионов металлов в растворе определяли спектрофотометрическим методом по реакциям образования окрашенных комплексов с пиридилазорезорцином. Степень извлечения (R) рассчитывали по формуле: R(%) == $100 \times (C_0 - C)/C_0$, где C_0 и C – исходная и равновесная концентрация иона металла в растворе соответственно. Относительная погрешность определения R составляла 5–10%.

Для изучения десорбции исследуемый образец с известным содержанием сорбированного металла массой 10 мг обрабатывали 2 мл раствора HNO₃ с концентрацией 0.01 моль/л (pH 2.1) в течение 20 мин при перемешивании. Степень десорбции металла рассчитывали на основании полученной концентрации металла в растворе, которую определяли спектрофотометрически.

Сорбционную емкость сорбентов определяли в статических условиях на основании изотерм сорбции Cu(II), полученных при варьировании исходной концентрации Cu(II) в диапазоне 0.1-5.0 ммоль/л при равновесном значении pH 4.5 ± 0.2 и времени сорбции 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные и морфологические характеристики бемита ү-AlO(OH), определяющие его функциональные свойства для последующего использования в качестве носителя, зависят от метода и условий синтеза: температуры, давления, кислотности раствора, прекурсоров и др. [17–19]. Так, щелочной гидролиз неорганических солей Al(III) может приводить к образованию как аморфного гидроксида Al(III), так и кристаллических тригидроксидов — байерита α -Al(OH)₃ и гиббсита ү-Al(OH)₃, а также оксигидроксида – бемита у-AlO(OH) [15, 20-22]. В использованных в настоящей работе условиях синтеза (медленное добавление раствора NaOH к раствору Al(NO₃)₃ до мольного соотношения Al(III) : $OH^- = 1 : 3.04$, последующее выдерживание осадка при температуре 90°С в течение 4 ч, фильтрование и промывание осадка, нагревание при температуре 220°С в сушильном шкафу ШС-80-01 (ОАО "Смоленское СКТБ СПУ", Россия) в течение 4 ч [16]) полученный образец, по данным рентгенофазового анализа, является бемитом (JCPDS card 5-190) (рис. 1). В отличие от рентгеновских спектров хорошо окристаллизованного бемита [18, 19], синтезированный образец характеризуется уширением дифракционных линий, а также некоторыми изменениями в соотношении их интенсивностей, как



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма высокодисперсного бемита.

это ранее наблюдалось для образцов, полученных другими авторами [17, 20, 23, 24]. Отмеченные особенности указывают на то, что в используемых в работе условиях синтеза образуется высокодисперсный бемит (нанобемит, псевдобемит). Средний размер кристаллитов для полученного образца нанобемита, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера (по полуширине линий 021, 130, 002), составляет 5.6 ± 0.9 нм. Модифицирование полученного нанобемита фосфоновыми комплексонами (НТФ), по данным рентгенофазового анализа, не приводит к изменению его кристаллической структуры и не влияет на размер кристаллитов (5.0 ± 0.5 нм) [16].

Изучение изотерм низкотемпературной адсорбции—десорбции азота на бемите и модифицированном бемите показывает наличие характерной петли гистерезиса в области парциальных давлений $p/p_0 > 0.4$, что указывает на мезопористую структуру носителей (рис. 2). Синтезированный бемит имеет высокую удельную поверхность, которая варьируется в пределах $S_{ya} = 230-250 \text{ m}^2/\text{г}$, что значительно больше, чем для образцов крупнокристаллического бемита (5–100 м²/г). Модифицирование бемита фосфоновыми комплексонами (НТФ) приводит к уменьшению его удельной поверхности до значений $S_{ya} = 90-110 \text{ m}^2/\text{г}$, при этом общий объем пор ($V_{п} = 0.11-0.12 \text{ мл/г}$) и их распределение по размерам, а также средний размер пор ($d_{n} = 4-6 \text{ нм}$) существенно не изменяются (рис. 2).

По данным СЭМ, полученные образцы высокодисперсного бемита представляют собой агломераты размером 0.5–400 мкм с максимальным количеством агломератов размером 2–4 мкм (рис. 3а, 3б, 3д). Данные ПЭМ (рис. 3в, 3г) позволяют зафиксировать морфологию синтезированных частиц бемита, которые представляют собой пластинки эллипсоидной формы, собранные в ленты, со средним размером отдельных частиц <10 нм, что согласуется с результатами РФА. По данным СЭМ, модифицирование бемита НТФ приводит к разрушению крупных агломератов (>50 мкм), а максимальное количество агломератов фиксируется для несколько меньшего по сравнению с бемитом размера 1-2 мкм (рис. 4а, 46, 4д). ПЭМ (рис. 2в, 2г) фиксирует увеличение дисперсности исходных частиц бемита после обработки НТФ, при этом форма и размеры наноразмерных частиц бемита, входящих в состав агломератов, не изменяются. Результаты локального энергодисперсионного анализа показывают наличие в образце бемита основных элементов – О (42 ат. %) и Al (57 ат. %), а также следов Na (1 ат. %) (рис. 3е). В спектре бемита, модифицированного НТФ, доля кислорода увеличивается (О 54 ат. %, Al 38 at. %) и появляется сигнал фосфора P (8 at. %), доказывающий присутствие фосфонового комплексона на поверхности (рис. 4е).

В ИК-спектре синтезированного бемита (рис. 5) присутствуют полосы поглощения при 476, 623 и 735 (валентные колебания связи Al–O), 3430 и 1635 см⁻¹ (соответственно валентные и деформационные колебания связи O–H поверхностных OH-групп и адсорбированных молекул воды). Характерные для бемита полосы при 1072 и 1150 см⁻¹ обусловлены симметричными и асимметричными деформационными колебаниями O–H межслоевых гидроксогрупп бемита [15, 18, 19, 21]. Узкий интенсивный пик при 1384 см⁻¹ относится к хемосорбированным NO_3^- -ионам ввиду использования при синтезе в качестве прекурсора нит-

зования при синтезе в качестве прекурсора нитрата алюминия. В ИК-спектрах бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами, наиболее отчетливые изменения наблюдаются в области 1000–1400 см⁻¹ (рис. 5, вставка), где происходит усиление поглощения, вызванное валентными колебаниями связей с участием атома фосфора –РО(OH)₂-групп закрепленных комплексонов [25].

По данным элементного анализа на фосфор, содержание фосфоновых комплексонов на бемите составляет 0.50-0.80 ммоль/г. С учетом удельной поверхности модифицированных носителей площадь, приходящаяся на одну молекулу фосфонового комплексона, составляет 0.22-0.29 нм², что сопоставимо с площадью, занимаемой фосфоновой группой при образовании плотного монослоя (0.23 нм²). Таким образом, образующееся на поверхности бемита фосфоновое покрытие близко к монослойному заполнению. Исследование гидролитической устойчивости фосфонового покрытия на бемите показывает, что степень десорбции при обработке в течение 2 ч водными растворами с pH 2–9 (в конце обработки pH 3–7)



Рис. 2. Изотермы сорбции – десорбции азота и распределение пор по размерам на бемите (а) и НТФ-бемите (б).

составляет не более 2%, за исключением ОЭДФпокрытия, для которого степень десорбции выше (10–15%). При более высоких значениях щелочности среды (исходный раствор с рН 10–12, равновесный раствор с рН 8–10) десорбция возрастает до 10–30%. Таким образом, образующееся фосфоновое покрытие на бемите гидролитически устойчиво при рН 2–7. Неустойчивость сорбированного состояния фосфоновых комплексонов на оксидах железа в условиях щелочной среды была также установлена ранее вследствие протекания реакции:

$\equiv AI - O - PO(OH) - R + OH^{-} \rightarrow$ $\rightarrow \equiv AI - OH + R - PO(OH)O^{-}[26].$

На основании имеющихся в литературе представлений о взаимодействии изучаемых фосфоновых комплексонов с поверхностью (гидр)оксидов железа [26] и алюминия [27] можно предположить, что связывание всех фосфоновых комплексонов с поверхностью бемита происходит с участием в качестве "якоря" только одной фосфоновой группы комплексонов (табл. 1). Аргументом в пользу такого механизма является тот факт, что содержание всех фосфоновых комплексонов на бемите близко к содержанию его поверхностных OH-групп, что возможно, если реакция модифицирования протекает по схеме: $\equiv Al-OH + -R-PO(OH)_2 \rightarrow \equiv Al-O-PO(OH)R + H_2O$. Это предполагает взаимодействие с поверхностью только одной фосфоновой группы по моноядерному монодентатному механизму связывания [6, 8]. Таким образом, наличие в модифицированном носителе не связанных с поверхностью функциональных групп, является предпосылкой для проявления модифицированным бемитом комплексообразующих свойств.

Сорбция ионов металлов комплексообразующими носителями наиболее часто описывается как процесс образования поверхностных комплексов ионов металлов с привитыми функциональными группами носителя. Теория комплексообразования на поверхности хорошо разработана для количественной интерпретации сорбции ионов металлов гидроксидами железа, алюминия, марганца, в которых в роли простейших лигандов по отношению к ионам металлам выступают гидроксильные группы поверхности [28]. Количественное описание процессов комплексообразования ионов металлов на поверхности с более сложными фукциональными группами, результатом которого являлось бы установление состава и устойчивости поверхностных комплексов, встречается в литературе значительно реже. Для изуче-

2022



Рис. 3. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения, распределение агломератов по размерам (д), спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа (е) бемита.

ния комплексообразующих свойств носителей были выбраны наиболее распространенные ионы тяжелых металлов: Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), а также ионы Ca(II), являющиеся макрокомпонентами многих природных и техно-генных водных систем.

Скорость установления сорбционного равновесия с участием комплексообразующих сорбентов играет важную роль при их применении для сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов, особенно при использовании динамических условий (колонки, патроны, картриджи). В общем случае время установления сорбционного равновесия зависит от начальной концентрации металла в растворе, содержания сорбента, его пористости и размера частиц, pH раствора, температуры, скорости перемешивания и пр. Изучение кинетики сорбции ионов метал-



Рис. 4. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения, распределение по размерам агломератов (д), спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа (е) бемита, модифицированного НТФ.

лов модифицированным бемитом проводили на примере ионов Cu(II), за изменением концентрации которых в растворе в ходе сорбции непосредственно следили с помощью медь-селективного электрода, потенциал которого уменьшался при внесении сорбента в раствор Cu(II). Как видно из рис. 6, в выбранных условиях опыта сорбционное равновесие как для исходного, так и для модифицированного бемита (независимо от природы привитого фосфонового комплексона) устанавливается за ~60 мин. Достаточно медленное установление равновесия может быть обусловлено диффузионным контролем сорбционного процесса при использовании высокодисперсного узкопористого сорбента. Все сорбционные кривые хорошо аппроксимируются ($R^2 = 0.99$) кинетическим уравнением псевдопервого порядка с константами скорости $k_1 = 0.052 \pm 0.001$ мин⁻¹ (бемит); $k_1 = 0.056 \pm 0.001$ мин⁻¹ (НТФ-бемит); $k_1 = 0.057 \pm 0.001$ мин⁻¹ (ИДУМФ-бемит). Полученные данные можно сопоставить с результатами



Рис. 5. ИК-спектры бемита и бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами (вставка).

исследования кинетики сорбции ионов тяжелых металлов силикагелями с привитыми группами аминополикарбоновых комплексонов (ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА), для которых были получены следующие значения: $k_1 = 0.0009-0.0014$ мин⁻¹ (ионы Co(II), Ni(II) на ЭДТА-SiO₂, ДТПА-SiO₂



Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) на бемите (*I*), НТФ-бемите (*2*), ИДУМФ-бемите (*3*). Линии проведены на основании рассчитанных констант кинетического уравнения псевдопервого порядка. рН_{исх/равн} 7.3/6.0 (*I*); 7.2/5.7 (*2*); 7.2/5.0 (*3*). $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1$ ммоль/л, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл): масса сорбента (г) $V/m = 10^3$.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2

[29]); $k_1 = 0.339$ мин⁻¹ (ионы Cu(II), HTA-SiO₂); $k_1 = 0.105$ мин⁻¹ (ионы Cd(II), HTA-SiO₂) [30]. При этом время установления сорбционного равновесия варьировалось от 20 мин до 24 ч [29–32].

Изменения в состоянии сорбционных центров, вызванные модифицированием поверхности бемита, наиболее отчетливо проявляются при изучении влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов. Степень извлечения ионов всех металлов на модифицированных сорбентах при повышении pH раствора увеличивается, достигая 90–100% при pH 7 (рис. 7). Количественная десорбция ионов металлов достигается путем обработки сорбента раствором HNO_3 с pH ~ 2 в течение 20 мин, при этом сам сорбент регенерируется и может быть использован повторно.

В качестве наиболее простой количественной характеристики, отражающей способность иона металла к образованию поверхностных комплексов, может быть использовано значение кислотности среды, отвечающее его 50%-ной степени сорбции (pH₅₀). По сравнению с исходным бемитом сорбционные кривые и значения pH₅₀ для модифицированных носителей смещаются в сторону более низких значений кислотности среды (рис. 7а), что указывает на более высокую устойчивость поверхностных комплексов с участием функциональных групп фосфоновых модификаторов по сравнению с комплексами с поверхностными OH-группами бемита. Известно [13, 14], что в водных растворах все изучаемые фосфоно-

2022



Рис. 7. Зависимость степени сорбции ионов Ni(II) на бемите (1), ОЭДФ-бемите (2), НТФ-бемите (3), ИДУМФ-бемите (4) от кислотности среды (a). Зависимость степени сорбции ионов Pb(II) (1), Cu(II) (2), Cd(II) (3), Ca(II) (4) на НТФ-бемите от кислотности среды (б). $C_{M(II)} = 0.1$ ммоль/л, $C_{cop6eht} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл)/ масса сорбента (г) $V/m = 10^3$, время сорбции 2 ч.

вые комплексоны (H_nL) образуют с двухзарядными ионами металлов (M^{2+}) комплексы мольного состава 1 : 1 с различной степенью протонирования MH_iL^{i+2-n} (I = 0, 1, 2, ..., n - 1):

$$H_nL + M^{2+} \leftrightarrow \equiv LH_iM^{i+2-n} + (n-i)H^+$$

Можно предположить, что в случае привитых к поверхности комплексонов связывание ионов металлов происходит в результате аналогичных поверхностных реакций:

$$\equiv \mathbf{Al} - \mathbf{H}_{n}\mathbf{L} + \mathbf{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv \mathbf{Al} - \mathbf{L}\mathbf{H}_{i}\mathbf{M}^{i+2-n} + (n-i)\mathbf{H}^{+}.$$

Сопоставление сорбции ионов Ni(II)/Cu(II) на различных модифицированных носителях показывает, что природа функциональной поверхностной группы привитого фосфонового комплексона в значительной степени определяет поверхностных устойчивость комплексов (рис. 7а). На основании величины pH₅₀ (рис. 8а) можно заключить, что наилучшее связывание ионов металлов наблюдается в случае закрепленной иминодиацетатной группы (ИДУМФ-бемит). Этот сорбент, по существу, является аналогом широко распространенных сорбентов на основе силикагеля с привитыми группами иминодиуксусной кислоты (ИДА-SiO₂) [31, 33-35]. Фосфоновый аналог ИДУМФ-бемита, содержащий вместо иминодиацетатной иминоди(метиленфосфоновую) группу (НТФ-бемит), связывает ионы металлов слабее, а замена одной метиленфосфоновой группы на гидроксиэтильную (ГЭИДФ-бемит) еще в большей степени снижает комплексообразующую способность привитого комплексона. В целом полученная последовательность величины pH_{50} (рис. 8а) хорошо коррелирует с комплексообразующей способностью

изучаемых комплексонов по отношению к ионам Ni(II)/Cu(II): в водных растворах ИДУМФ > > HTФ > ОЭДФ > ГЭИДФ [14]. Для всех модифицированных сорбентов связывание иона Cu(II) происходит сильнее, чем Ni(II), аналогично тому, как это имеет место в растворах.

Влияние природы металла на устойчивость сорбционных комплексов было исследовано на примере НТФ-бемита (рис. 7б). На основании величины pH₅₀ ряд селективности для изученных металлов на НТФ-бемите представлен следующей последовательностью: Pb(II) > Cu(II) > > Zn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II) \approx Cd(II) > Ca(II) (рис. 8б). Наиболее высокая сорбционная способность ионов Cu(II) и Pb(II) по сравнению с другими исследованными ионами на НТФ-бемите согласуется с более высокой устойчивостью их гомогенных комплексов с НТФ. Замыкающие ряд ионы Ca(II) образуют с НТФ в растворах наименее прочные комплексы. Таким образом, устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов на модифицированном бемите коррелирует с устойчивостью их гомогенных аналогов в растворах.

Сорбционная емкость является важной характеристикой комплексообразующих сорбентов, которая определяет эффективность их применения для сорбционного излечения/концентрирования ионов металлов. Сорбционная емкость по ионам Cu(II) для исходного бемита (0.85 ммоль/г) практически совпадает с концентрацией его поверхностных OH-групп (рис. 9). Для бемита, модифицированного ОЭДФ, сорбционная емкость составляет 0.62 ммоль/г, что близко к концентрации этого комплексона на поверхности, в то время как для HTФ-бемита значение сорбционной





Рис. 8. Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите (а). Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции ионов различных металлов на бемите и бемите, модифицированном НТФ (б). $C_{M(II)} = 0.1$ ммоль/л, $C_{cop6eht} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл)/масса сорбента (г) $V/m = 10^3$, время сорбции 2 ч.

емкости (1.15 ммоль/г) выше, чем концентрация привитых групп. Полученные результаты указывают на образование поверхностных комплексов с мольным составом М : L = 1 : 1 в случае ОЭДФбемита и комплексов состава М : L = 1 : 1, а также М : L = 2 : 1 (при избытке ионов металла) в случае НТФ-бемита. Значения сорбционной емкости для модифицированного бемита сопоставимы с данными для силикагелей, содержащих привитые иминодиацетатные и аминодифосфоновые группы: 0.3–0.4 ммоль/г (Cu(II), Pb(II), Ni(II) на ИДА-SiO₂) [34], 1.23 ммоль/г (Cu(II) на ИДА-SiO₂) [29], 0.09–0.14 ммоль-экв/г (Zn(II) на ИДА-SiO₂) [35], 0.3 ммоль/г (Cu(II) на АДФК-SiO₂) [36].



Рис. 9. Изотермы сорбции Cu(II) на бемите (1), НТФбемите (2), ОЭДФ-бемите (3). рН_{равн} 4.8 (1); 4.5 (2); 4.5 (3). $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл)/масса сорбента (г) $V/m = 10^3$, время сорбции 2 ч. Линии проведены на основании рассчитанных констант уравнения Ленгмюра.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2

Предположения о механизме связывания ионов металлов с модифицированным бемитом можно сделать исходя из координационных возможностей функциональных групп привитых фосфоновых комплексонов (табл. 1). Комплексоны, содержащие свободную фосфоновую группу/группы (ОЭДФ-бемит, ГЭИДФ-бемит, НТФбемит). в кислой среде образуют с ионами металлов поверхностные комплексы с участием двух атомов кислорода фосфоновой группы с замыканием четырехчленного цикла. Подобный механизм описан для образования комплексов ионов металлов с фосфоновыми комплексонами в растворах [13] и при связывании ионов металлов фосфоновыми/аминофосфоновыми ионитами [37] и силикагелями с привитыми фосфоновыми/аминофосфоновыми группами [9]. Комплексообразующая иминодиацетатная группа ИДУМФбемита в кислой среде связывает ионы металлов за счет диссоциированных карбоксильных групп (группы). В условиях более щелочной реакции среды закрепленные на поверхности аминофосфоновые комплексоны (ГЭИДФ-бемит, НТФ-бемит) и иминодикарбоновый комплексон (ИДУМФ-бемит) могут более прочно связывать ион металла за счет образования пятичленного хелатного металлоцикла (циклов) с участием атома кислорода фосфоновой/ карбоксильной группы (групп) и депротонированного атома азота, как это имеет место в растворах и на поверхности [9, 37].

Полученные комплексообразующие носители могут найти применение для сорбционного группового концентрирования ионов изученных тяжелых металлов. По сравнению с исходным бемитом сорбция этих ионов на модифицированных носителях происходит в более кислой среде (сдвиг на одну-две единицы pH), что снижает негативное влияние процессов гидролиза и осаждения на сорбцию. Мешающее влияние ионов Са(II), которые являются распространенными

2022

макрокомпонентами многих водных систем, ожидается при концентрировании группы слабосорбирующихся ионов тяжелых металлов (Ni(II). Co(II), Zn(II), Cd(II)), в то время как селективность концентрирования ионов Pb(II) и Cu(II) в присутствии Ca(II) является достаточной высокой. Полученные комплексообразующие сорбенты на основе *γ*-AlO(OH) могут дополнить ряд уже нашелших практическое применение аналогичных по функциям сорбентов, в которых в роли неорганической подложки выступает SiO₂, а привитыми группами являются аминополикарбоновые кислоты (ИДА, НТА, ЭДТА и др.). Модифицирование поверхности (гидр)оксидов алюминия и железа производными фосфоновых кислот протекает в мягких условиях в результате одностадийной реакции, что значительно проще, чем синтез аналогичных комплексообразущих сорбентов на основе силикагеля. С учетом широкого выбора коммерчески доступных фосфоновых комплексонов разработанный метод модифицирования оксидной поверхности открывает возможность получения разнообразных функциональных материалов, включая комплексообразующие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают возможность иммобилизации различных фосфоновых комплексонов (НТФ, ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ) на поверхности синтетического нанобемита, приводящей к образованию плотного монослойного покрытия. Модифицированный бемит обладает свойствами комплексообразующего носителя по отношению к ионам металлов (Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II)) благоларя наличию своболных от взаимолействия с поверхностью функциональных групп фосфоновых комплексонов. При этом закономерности, присущие комплексообразованию с участием фосфоновых комплексонов в растворах, сохраняются и при их закреплении на поверхности. Это позволяет на основании накопленной информации по комплексообразованию в гомогенных системах делать обоснованный выбор фосфонового комплексона-модификатора для решения конкретных задач, связанных с получением поверхностно-закрепленного состояния того или иного иона металла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета и Уральского ЦКП "Современные нанотехнологии" (подразделение Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина). Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики и химии материалов ФГБОУ ВО Удмурсткого государственного университета докт. техн. наук Е.В. Харанжевскому за помощь в проведении измерений на сканирующем электронном микроскопе и ведущему инженеру лаборатории рентгеноструктурного анализа ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета канд. физ.-мат. наук Р.М. Закировой за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
- 2. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis T.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 25. P. 6322. https://doi.org/10.1002/anie.201306709
- 3. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
- Cashin V.B., Eldridge D.S., Zhao D. et al. // Environ. Sci. Water Res. Technol. 2017. V. 4. P. 110. https://doi.org/10.1039/C7EW00322F
- Olenin A. Y., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019.
 V. 89. № 7. Р. 1451. [Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101. https://doi.org/10.1134/S0044460X19070163] https://doi.org/10.1134/S1070363219070168
- Manyangadzea M., Chikuruwob N.H.M., Narsaiahc T.B. et al. // S. Afr. J. Chem. Eng. 2020. V. 31. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.11.003
- Mingalyov P.G., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 6. Р. 541. [Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 604.] https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH002478
- Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 7. P. 3777. https://doi.org/10.1021/cr20042121
- 9. Nesterenko P.N., Shaw M.J., Hill S.J. et al. // Microchem. J. 1999. V. 62. № 1. P. 58. https://doi.org/10.1006/mchj.1999.1717
- Demin A.M., Mekhaev A.V., Esin A.A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 1196. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.147
- Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 358. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.040
- Кгораснеva Т.N., Antonova A.S., Zhuravleva A.Y. // Ргоt. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. № 3. Р. 473. [Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Журавлева А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 237. https://doi.org/10.31857/S0044185620030225] https://doi.org/10.1134/S2070205120030223

- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
- Pettit L.D., Powell H.K.J. // IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. www.acadsoft.co.uk
- Rajabi L., Derakhshan A. // Sci. Adv. Mater. 2010. V. 2. N
 № 2. P. 163. https://doi.org/10.1166/sam.2010.1063
- Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Gil'mutdinovb F.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. Р. 1150. [Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1044. https://doi.org/10.31857/S0044457X20080073] https://doi.org/10.1134/S0036023620080070
- 17. Santos P.S., Coelho A.C., Santos H.S. et al. // Mater. Res. 2009. V. 12. № 4. P. 437. https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400012
- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. V. 54. № 3. Р. 465. [Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А. и др. // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 345. https://doi.org/10.31857/S0040357120030082] https://doi.org/10.1134/s0040579520030082
- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 28961. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.067
- 20. *Tettenhorst R., Hofmann D.A.* // Clays Clay Miner. 1980. V. 28. № 5. P. 373. https://doi.org/10.1346/ccmn.1980.0280507
- 21. *Hochepied J.-F., Nortier P. //* Powder Technol. 2002. V. 128. P. 268.
- https://doi.org/10.1016/s0032-5910(02)00178-x
- Кириллова С.А., Смирнов А.В., Федоров Б.А. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 4. С. 101.
- 23. *Alphonse P., Courty //* Thermochim. Acta. 2005. V. 425. P. 75.
 - https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.06.009
- 24. Stefanic G., Music S. // Croat. Chem. Acta. 2011. V. 84. № 4. P. 481. https://doi.org/10.5562/cca1884

- Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M. J. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2010. V. 75. P. 1283. https://doi.org/10.1016/j.ssa.2009.12.059
- 26. Nowack B., Stone A. T. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 214. P. 20. https://doi.org/10.1006/icis.1999.6111
- 27. Zenobi M.C., Rueda E.H. // Quim. Nova. 2012. V. 35. № 3. P. 505. https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300012
- 28. Surface Complexation Modelling / Ed. Lutzenkirchen J. Academic Press, 2006. 652 p.
- 29. *Repo E., Warchoł J.K., Bhatnagar A. et al.* // Water Res. 2013. V. 47. № 14. P. 4812. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.020
- Li Y., He J., Zhang K. et al. // RSC Advances. 2019.
 V. 9. № 1. P. 397. https://doi.org/10.1039/c8ra08638a
- El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 28. № 2. P. 255. https://doi.org/10.1023/a:1026093419515
- 32. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1001.
- 33. Kholin Y.V., Shabaeva Y.V., Khristenko I.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1998. V. 71. № 3. Р. 407. [Холин Ю.В., Шабаева Ю.В., Христенко И.В. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 3. С. 394.]
- 34. Suzuki T.M., Itabashi O., Goto T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. № 8. P. 2839. https://doi.org/10.1246/bcsj.60.2839
- Nesterenko P.N., Shpigun O.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 10. Р. 726. [Нестеренко П.Н., Шпигун О.А // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 772.] https://doi.org/10.1023/A:1020455513002
- 36. *Костенко Л.С., Ахмедов С.А., Зайцев В.Н.* // Методы и объекты хим. анализа. 2006. Т. 1. № 2. С. 116. https://doi.org/10.17721/moca
- Hubicki Z., Kolodynska D. // Ion Exchange Technologies. Istanbul: IntechOpen, 2012. P. 193. https://doi.org/10.5772/51040

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.712

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ ХАЛЬКОПИРИТОВ CuGaSe₂:Mn

© 2022 г. М. А. Зыкин^{а, b,} *, Е. В. Бушева^а, Т. Г. Аминов^а, Г. Г. Шабунина^а, Н. Н. Ефимов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mzykin@gmail.com Поступила в редакцию 08.06.2021 г. После доработки 30.08.2021 г. Принята к публикации 31.08.2021 г.

Методом твердофазного синтеза получены две серии допированных марганцем халькопиритов $Cu_{1-x/2}Ga_{1-x/2}Mn_xSe_2$ и $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2$. В силу низкой растворимости марганца в халькопирите CuGaSe_ во всех образцах обнаружены марганецсодержащие примеси. Тем не менее марганец встраивается в структуру халькопирита в заметном количестве. Все марганецсодержащие халькопириты обладают в основном парамагнитными свойствами, однако для всех образцов обнаружен ферромагнитный вклад.

Ключевые слова: разбавленные магнитные полупроводники, халькопириты, марганец **DOI:** 10.31857/S0044457X22020180

введение

Сочетание магнитных и полупроводящих свойств в одном материале крайне желательно для широкого применения, и в настоящее время уже открыто несколько семейств магнитных полупроводников [1]. Одно из них – разбавленные магнитные полупроводники с дырочной проводимостью, которые могут характеризоваться ферромагнитным упорядочением при относительно высоких температурах, являясь при этом классическими полупроводниками. Такая комбинация свойств необходима для материалов спинтроники второго поколения, которые могут прийти на смену материалам первого поколения, представляющим собой металлические гетероструктуры, работающие на принципе гигантского магнетосопротивления.

В разбавленных магнитных полупроводниках с дырочной проводимостью магнитные свойства возникают благодаря введению магнитных примесей, например марганца, а дальний ферромагнитный порядок обеспечивается за счет делокализованных носителей (дырок). Этот механизм хорошо описывается в рамках *p*-*d*-модели Зенера [2]. В наиболее исследованном разбавленном магнитном полупроводнике – допированном марганцем арсениде галлия (семейство III–V) [3–5] – частичное замещение галлия на марганец приводит к одновременному возникновению необходимых магнитных примесей и свободных носителей (ды-

рок), это связано с различной степенью окисления замещающих и замещаемых ионов Mn^{2+} и Ga³⁺. В то же время указанное различие является причиной очень низкой растворимости марганца, что, однако, удается преодолеть за счет применения неравновесных физических методов синтеза типа молекулярно-лучевой эпитаксии, которая позволяет достичь 20%-ной степени замещения галлия на марганец и получить материалы с температурой Кюри до 200 К [6].

Наряду с семейством III-V также исследуются близкие семейства составов II-IV-V₂ [7-9] и I-III-VI₂ со структурой халькопирита. Эти семейства характеризуются аналогичной GaAs алмазоподобной структурой, в которой, однако, присутствуют два типа катионов с различной степенью окисления, способных замещаться на магнитные примеси. Ранее возникновение ферромагнитного упорядочения было теоретически предсказано для различных соединений семейства I–III–VI₂, допированных марганцем [10, 11]. Впоследствии были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения магнитных свойств CuInS₂:Mn [12], CuInSe₂:Mn [13] и CuGaTe₂:Mn [14]. В то время как первые два соединения демонстрировали парамагнитное поведение с антиферромагнитным упорядочением на коротких расстояниях, для последнего были обнаружены суперпарамагнитные кластеры.

Другой областью, в которой соединения со структурой халькопирита вызывают большой интерес, является фотовольтаика. Наиболее практически значимым из всех соединений со структурой халькопирита в этой области является, пожалуй, твердый раствор CuGaSe₂ и CuInSe₂, известный как CIGS [15]. Это соединение является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, линейно зависящей от соотношения галлий/индий и лежащей в пределах от 1.05 эВ (для чистого CuInSe₂) до 1.7 эВ (для чистого CuGaSe₂) [16], и лежит в основе наиболее эффективных (эффективность >21%) на данный момент тонкопленочных поликристаллических солнечных батарей [17–23]. Характерный для CIGS большой коэффициент оптического поглощения позволяет использовать относительно тонкие слои (~2 мкм). Кроме того, наличие границ зерен не ухудшает качество солнечных батарей, и поликристаллические образцы могут демонстрировать эффективность, аналогичную монокристаллическим (обычно это не так, как мы знаем на

Возможность сочетания фотоэлектрических свойств и магнетизма выглядит интересной, однако CuGaSe₂ до сих пор не исследован с точки зрения магнитного допирования. В настоящей работе синтезированы и исследованы магнитные свойства допированного марганцем халькопирита CuGaSe₂.

примере кремния).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $Cu_{1-x/2}Ga_{1-x/2}Mn_xSe_2$ (обозначен "**dx**", *x* в пределах от 0.04 до 0.2) и CuGa_{1-x}Mn_xSe₂ (обозначен "**mx**", *x* от 0.02 до 0.12), а также недопированный образец CuGaSe₂ (обозначен "**00**") были получены методом твердофазного синтеза из простых соединений.

Медь, галлий, марганец и селен смешивали в стехиометрических соотношениях в количествах, соответствующих ~5 г конечного продукта, запаивали в вакуумированных кварцевых ампулах (давление 10⁻⁶ бар) и отжигали в трубчатой печи по ступенчатой схеме: нагрев до 130°С в течение 15 ч, выдержка 30 ч, нагрев до 400°С в течение 15 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 690°С в течение 40 ч, выдержка 180 ч, медленное охлаждение до 220°С в течение 60 ч и дальнейшее медленное охлаждение до комнатной температуры в режиме остывающей печи. Трудность синтеза состояла в том, что температура плавления селена равна 215° C, а температура кипения — 685° C, следовательно, для него характерно высокое давление паров при повышенных температурах, поэтому приходилось медленно проходить точку плавления селена. Кроме того, было необходимо достаточно долгое время для полного протекания реакции селена с остальными реагентами. Полученные образцы извлекали из ампул, перетирали в агатовой ступке и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и магнитометрии.

Порошковый рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} излучение, интервал 20 10°–110°). Фазовый анализ и определение параметров элементарной ячейки выполняли в программном пакете WinX-POW.

Магнитные измерения проводили на магнетометре PPMS-9 Quantum Design. Перетертые порошки смешивали с диамагнитным маслом во избежание вращения частиц в сильном магнитном поле, запечатывали в полиэтиленовый пакет и помещали в пластиковую трубочку, непосредственно измеряемую в приборе. Полученные данные были скорректированы с учетом лиамагнитного вклада трубочки, полиэтиленового пакета и масла, а также диамагнетизма самого образца (используя поправки Паскаля). Кроме того, был измерен стандартный недопированный образец $CuGaSe_2$ 00. Он продемонстрировал практически диамагнитное поведение с небольшим парамагнитным сигналом, на 3 порядка меньшим, чем в наиболее разбавленном образце m02, и связанным, вероятно, с остаточными пузырьками воздуха, запечатанными в полиэтиленовый пакет вместе с образцом, или магнитным вкладом от носителей заряда. Для всех образцов были получены зависимости намагниченности от температуры M(T) (пересчитанные в зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi(T)$) в магнитном поле 5 кЭ в интервале температур от 300 до 4 K, а также в поле 1.5 кЭ для образца **d06** и в малом поле 50 Э для некоторых образцов. Для всех образцов были получены петли гистерезиса *М*(*H*) при 4 К (а также при 30 К для образца **d06**) в магнитных полях ±5 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Структура халькопирита приведена на рис. 1. Эту структуру можно получить из кубической структуры сфалерита путем удваивания элементарной ячейки, поскольку позиция цинка в ZnS упорядоченно заполняется атомами двух сортов – меди и галлия в случае CuGaSe₂ (в некоторых соединениях со структурой халькопирита существует переход халькопирит—сфалерит при повышенной температуре вследствие потери такого упорядочения, однако CuGaSe₂ плавится раньше). Как медь, так и галлий располагаются в центрах тетраэдров из селенов. Ионные радиусы для Cu⁺, Ga³⁺ и Mn²⁺ (для KЧ = 4) составляют 0.6, 0.47 и 0.66 Å соответственно [24], поэтому замещение и меди, и галлия на марганец должно вызывать увеличение параметров элементарной ячейки. Кроме степени окисления +2 марганец может также иметь степень окисления +3, однако, согласно проведенным ранее исследованиям методом ЭПР [25], во всех исследуемых образцах марганец находится в степени окисления +2. Известно, что в наиболее хорошо исследованный разбавленный магнитный полупроводник GaAs: Мп марганец встраивается в двухвалентном состоянии, при этом компенсация заряда обеспечивается за счет одновременного появления лырок, ответственных за возникновение полупроводниковых свойств. В случае же одновременного замещения Cu + Ga → 2Mn компенсация зарядового баланса достигается автоматически. Согласно теоретическим расчетам, более предпочтительным является встраивание марганца в позицию галлия несмотря на существенную разницу в размерах. Согласно Фриману [10], энергия замещения галлия на марганец составляет 0.48 эВ/атом, а энергия замещения меди на марганец - 0.73 э**В**/атом.

Согласно данным РФА (табл. 1, рис. 2), основной фазой во всех образцах является $CuGaSe_2$, однако все образцы, кроме незамещенного **00**, являются неоднофазными. Во всех допированных образцах присутствуют марганецсодержащие примеси (MnSe, MnSe₂ или обе), а наиболее концентрированные образцы **m**-серии, кроме того, содержат Cu_{2-x} Se. В то же время параметры решетки всех образцов возрастают по сравнению с недопированным образцом **00**. Таким образом, марганец встраивается в решетку халькопирита, од-



Рис. 1. Кристаллическая структура халькопирита CuGaSe₂.

нако в очень небольшом количестве, не превышающем мольную долю марганца к халькопириту 0.02.

Зависимость параметров элементарной ячейки от номинального содержания марганца x довольно интересная (рис. 3). Параметры элементарной ячейки всех образцов немного отличаются от таковых для недопированного образца **00** и очень близки для разных образцов, по крайней мере после x = 0.06. Этот факт согласуется с низкой растворимостью марганца в халькопирите CuGaSe₂. Отметим, что даже самые разбавленные образцы **m02** и **d04** неоднофазны и содержат марганцевые примеси, хотя параметры элементар-

Образец	<i>a</i> , Å	c, Å	V, Å ³	Примесные фазы
00	5.61991(11)	11.0281(3)	348.304(15)	
d04	5.62568(14)	11.0433(3)	349.50(2)	MnSe ₂
d06	5.62800(12)	11.0490(3)	349.970(17)	MnSe ₂ , (MnSe)
d08	5.6271(5)	11.0489(11)	349.85(7)	MnSe
d10	5.6254(8)	11.0396(15)	349.35(12)	MnSe ₂ , MnSe
	5.6324(5)	11.0615(8)	350.92(7)	
d14	5.62735(11)	11.0452(3)	349.770(19)	MnSe ₂ , MnSe
	5.6361(5)	11.0774(12)	351.88(8)	
d20	5.62597(18)	11.0421(3)	349.50(3)	MnSe ₂ , MnSe
	5.6378(15)	11.071(2)	351.9(2)	
m02	5.6242(2)	11.0380(4)	349.15(3)	MnSe ₂
m06	5.62717(19)	11.0474(4)	349.81(3)	MnSe ₂
m08	5.6255(2)	11.0406(5)	349.39(3)	MnSe ₂ , MnSe, Cu_{2-x} Se
m10	5.62388(19)	11.0392(4)	349.15(3)	$MnSe_2$, $MnSe$, $Cu_{2-x}Se$
m12	5.62430(13)	11.0389(3)	349.193(19)	$MnSe_2$, $MnSe$, $Cu_{2-x}Se$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (a, c), объем (V) и примесные фазы полученных образцов



Рис. 2. Порошковая рентгенограмма образца **d06**. Основная ϕ аза – CuGaSe₂, на вставке показаны примесные ϕ азы: MnSe₂ (наиболее интенсивный пик ~0.3% по сравнению с основным пиком CuGaSe₃) и MnSe (0.04%).



Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки V от номинальной концентрации марганца x для образцов $Cu_{1-x/2}Ga_{1-x/2}Mn_xSe_2$ (**d**-серия) и $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2$ (**m**-серия). Линии проведены для удобства. Величина экспериментальной ошибки приведена, если превышает величину использованных символов.

ной ячейки растут в ряду x = 0.02 - 0.06, что говорит о росте концентрации марганца в этом ряду.

Некоторые изменения происходят при $x \approx 0.06$: рост параметров прекращается для обеих **m**- и **d**- серий, но для **d**-серии наблюдается сосуществование двух тетрагональных фаз с одинаковой структурой халькопирита, но с разными параметрами. Ранее в похожей системе CuInSe₂ была об-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022



Рис. 4. Часть рентгенограммы образцов **d06** и **d10**. Дублеты, соответствующие (удваивание пиков связано с $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучением) индексам (*hkl*) (220) и (204).

наружена стабилизация высокотемпературной кубической структуры сфалерита при допировании переходными металлами [13], при этом наблюдали сосуществование двух фаз: кубической фазы сфалерита и тетрагональной фазы халькопирита. Поскольку тетрагональная структура халькопирита получается из кубической структуры сфалерита путем удваивания элементарной ячейки, этот переход сопровождается расщеплением некоторых дифракционных пиков в дублеты. Однако в нашем случае не наблюдается превращения дублетов в одиночные пики, все дублеты сохраняются, но расщепляются, в свою очередь, на другие дублеты (рис. 4). Это означает, что наблюдается сосуществование двух близких тетрагональных фаз, а не одной тетрагональной и одной кубической.

Возможным объяснением наблюдаемой картины является то, что марганец замещает только один тип атомов (вероятно, галлий) в обеих **m**- и **d**-сериях, несмотря на разные условия синтеза (обогащенные и обедненные медью). После достижения предела растворимости в позиции галлия возможно образование второй фазы с замещением в позицию меди в условиях недостатка меди (**d**-серия). Тем не менее остается неясным, почему наблюдается сосуществование двух тетрагональных фаз вместо одновременного встраивания марганца в обе позиции с образованием одной фазы.

Магнитные данные: $\chi(T)$

Зависимости магнитной восприимчивости от температуры во внешнем поле 5 кЭ для всех образцов схожи: все образцы демонстрируют парамагнитное поведение (рис. 5) с некоторым вкладом от марганецсодержащих примесей. Обе примеси, MnSe и MnSe₂, являются антиферро-магнетиками (**AФ**) со слабой зависимостью $\chi(T)$ (χ для MnSe coставляет около 0.0067 и 0.0097 см³ моль⁻¹ при 300 и 50 К соответственно, χ для MnSe₂ – 0.006 и 0.009 см³ моль⁻¹ при 300 и 50 К) и практически независимыми от поля $\chi(H)$ (зависимости M(H) практически линейны для обеих примесей вплоть до высоких полей 7 Тл при 1.8 К) [26].

Полученные зависимости были описаны как сумма парамагнитной части, подчиняющейся закону Кюри-Вейсса, и постоянного температурно-независимого вклада, который соответствует антиферромагнитным примесям без учета их слабой температурной зависимости. Концентрация парамагнитных атомов марганца *x*_{para} и значение температурно-независимой части магнитной восприимчивости χ_{const} были получены из параметров закона Кюри–Вейсса $\chi = \chi_{const} + C/(T + \Theta)$ для всех образцов (константа Вейсса для всех образцов ~1 K), учитывали данные только из интервала 5-100 К (при больших температурах сигнал слишком слаб). Парамагнитный вклад был отнесен к атомам марганца, встроившимся в решетку халькопирита. Согласно полученным данным (табл. 2), меньшая часть марганца (не более 16%) встраивается в решетку халькопирита, в то время как остальной марганец остается в виде примесей.


Рис. 5. Зависимости $\chi(T)$ для полученных образцов в магнитном поле 5000 Э.

При пересчете содержания парамагнитного марганца на моль халькопирита (колонка x_{para} в табл. 2) выявлено, что граница растворимости марганца составляет ~0.011 в серии **d** и 0.005–0.006 в серии **m**, что соответствует ~0.5% замещаемых позиций в обоих случаях и достигается в образцах с на порядок большей номинальной концентрацией марганца. Такое низкое содержание парамагнитного марганца соответствует низкой растворимости марганца в решетке халькопирита и коррелирует с данными РФА.

Магнитные данные для образца **d06** в более слабом магнитном поле 1500 Э (рис. 6а) отклоня-

ются от модели парамагнитного вклада и вклада АФ-примеси — обнаруживается дополнительный ферромагнитный вклад.

Этот ферромагнитный вклад становится очевидным при измерениях в слабом поле 50 Э, где вклад парамагнитной и $A\Phi$ -части становится в 100 раз слабее по сравнению с 5 кЭ, в то время как вклад ферромагнитной части остается таким же (рис. 6б). Этот вклад присутствует также и на измерениях в 5 кЭ, однако гораздо хуже виден на фоне сильного парамагнитного сигнала. Слабый ферромагнетизм обнаруживается для всех образцов **d**-серии, в то время как для образцов **m**-серии

Образец	P, %	$x_{\rm para}$	χ_{const} , см ³ моль ⁻¹	M_r , э.м.е. моль ⁻¹	M_s , э.м.е. моль ⁻¹
d04	11	0.0044	0.008	1	1.15
d06	16	0.0096	0.01	35	44
d08	11	0.0088	0.006	1.4	
d10	11	0.0110	0.008	1.1	
d14	5	0.0070	0.008	3.6	4.25
m02	9.6	0.0019	0.009	6	
m06	8.7	0.0052	0.0088	2.7	
m08	7	0.0056	0.0088	6	
m10	5.2	0.0052	0.0081	2.5	
m12	2.9	0.0035	0.01	2.3	

Таблица 2. Магнитные данные для полученных образцов*

*Отношение парамагнитных атомов марганца к общему содержанию марганца в образце (*P*), мольная доля парамагнитных атомов марганца по отношению к халькопириту (x_{para}) и температурно-независимая часть магнитной восприимчивости (χ_{const}) были получены из зависимостей $\chi(T)$ при 5000 Э. Остаточная намагниченность (M_r) была определена из петель гистерезиса M(H) при 4 К. Намагниченность насыщения ферромагнитной части (M_s) была определена (если возможно) из зависимостей $\chi(T)$ при 50 Э (см. текст). Все магнитные данные приведены в расчете на атом марганца.



Рис. 6. Зависимость M(T) для образца **d06** при 1500 Э: экспериментальные точки и линия, соответствующая сумме парамагнитной (закон Кюри) и температурнонезависимой (ТНП) части. На вставке показаны точки после вычитания парамагнитной части и ТНП (кружки) в сравнении с ферромагнитным сигналом M(T) при 50 Э (линия) (а); зависимость $\chi(T)$ во внешнем поле 50 Э, видны парамагнитная и ферромагнитная части (б).

он не виден на более шумных данных при 50 Э и тем более на данных, полученных при 5 кЭ.

Таким образом, зависимости $\chi(T)$ состоят как минимум из трех вкладов: 1) парамагнитного сигнала (атомы марганца, встроенные в решетку халькопирита, ~10% всего марганца в разбавленных образцах), 2) сигнала от марганецсодержащих примесей (практически весь остальной марганец) и 3) ферромагнитного сигнала (не более 1% встроенных атомов марганца согласно величине насыщения).

Магнитные данные: М(Н)

Аналогичная картина возникает при анализе зависимостей M(H) при 4 К для всех образцов:



Рис. 7. Зависимость M(H) для образца **d06**: кружки — экспериментальные точки, линия — сумма функции Бриллюэна и линейной зависимости (а); типичная петля гистерезиса M(H) (в качестве примера взят образец **d06**), на вставке увеличенная центральная часть петли гистерезиса (б).

они состоят из 1) парамагнитной части, описываемой функцией Бриллюэна, 2) линейной части АФ марганецсодержащих примесей и 3) слабого магнитного гистерезиса, соответствующего ферромагнитной части. Оценка распределения марганца между этими тремя вкладами качественно совпадает с полученной из анализа зависимостей $\chi(T)$. Действительно, сумма функции Бриллюэна и линейной зависимости с соответствующими коэффициентами удовлетворительно описывает экспериментальные точки (см. рис. 7а для образца **d06** в качестве примера), немного отклоняясь в низких полях, где наблюдается существенный гистерезис.

Интересно, что небольшой магнитный гистерезис фиксируется для всех образцов, включая **m**-серию (рис. 7б), при этом значения остаточной намагниченности коррелируют со значениями намагниченности насыщения, полученными при измерениях зависимостей $\chi(T)$ (в случае **d**-серии, где они наблюдаются). Таким образом, обе серии



ние марганцем приводит к возникновению парамагнетизма, однако, кроме этого, во всех образцах обнаруживается ферромагнитный сигнал. Этот сигнал довольно слабый (температура Кюри T_C также достаточно низкая), однако, возможно, эти показатели могут быть существенно улучшены в случае получения образцов с большей концентрацией марганца (что, возможно, может быть реализовано за счет использования физических методов синтеза).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН (дифрактометр Bruker D8 Advance и магнетометр PPMS-9 Quantum Design).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-33-60080.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dietl T., Bonanni A., Ohno H. // J. Semicond. 2019. V. 40. № 8. P. 080301. https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/8/080301
- Dietl T., Ohno H., Matsukura F. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 19. P. 195205. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205
- 3. *Ohno H.* // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 951. https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951
- Ohno H., Chiba D., Matsukura F. et al. // Nature. 2000.
 V. 408. № 6815. P. 944. https://doi.org/10.1038/35050040
- 5. Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F. et al. // Science. 2003. V. 301. № 5635. P. 943. https://doi.org/10.1126/science.1086608
- 6. *Chen L., Yang X., Yang F. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 7. P. 2584. https://doi.org/10.1021/nl201187m
- 7. Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1461. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00101-X
- Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 23. P. 2923. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054
- Marenkin S.F., Chernavskii P.A., Ril A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1494. https://doi.org/10.1134/S0036023619120088
- Freeman A.J., Zhao Y.J. // J. Phys. Chem. Solids. 2003.
 V. 64. № 9–10. P. 1453. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00120-3



Рис. 8. Петля гистерезиса для ферромагнитной части образца **d06** при 30 K, полученная вычитанием линейной части M(H).

демонстрируют наличие слабого магнитного гистерезиса, хотя только для **d**-серии он также обнаруживается на низкополевых зависимостях $\chi(T)$ (с близкими значениями температуры Кюри $T_C \sim 40$ K). Скорее всего, этот ферромагнитный сигнал имеется и на зависимостях $\chi(T)$ образцов **m**-серии, однако слишком мал.

Поскольку наиболее значимый ферромагнитный сигнал был обнаружен в образце **d06** (~1.1% встроенных атомов марганца), он был выбран для дальнейшей характеризации. Петля гистерезиса, соответствующая ферромагнитному сигналу, может быть грубо получена путем вычитания линейной части из зависимости M(H) при 30 К, поскольку при этой температуре функция Бриллюэна практически линейна в исследуемых полях. Результат этой операции для образца **d06** приведен на рис. 8: оценка коэрцитивной силы составляет величину порядка 2 кЭ.

Таким образом, все исследованные образцы (обеих серий) имеют близкие (малые) значения концентрации встроенного марганца и похожие магнитные свойства — они в основном парамагнитны. Кроме того, образцы **d**-серии характеризуются очень слабым ферромагнитным сигналом с $T_C \sim 40$ К. Очевидной корреляции между величиной этого сигнала и концентрацией марганца не наблюдается, это может быть связано с его более существенной зависимостью от других факторов, например, от концентрации носителей заряда. Кроме того, стоит отметить, что реальная концентрация марганца, встроенного в решетку халькопирита, также слабо меняется в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы две серии образцов допированного марганцем халькопирита CuGaSe₂ (с целью заместить галлий и одновременно галлий и

- Zhao Y.J., Zunger A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 10. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104422
- 12. *Yao J., Rudyk B.W., Brunetta C.D. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 2–3. P. 415. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.066
- 13. *Yao J., Kline C.N., Gu H. et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 9. P. 2579. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014
- 14. Aminov T.G., Efimov N.N., Shabunina G.G. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 6. P. 569. https://doi.org/10.1134/S0020168512060027
- 15. *Polman A., Knight M., Garnett E.C. et al.* // Science. 2016. V. 352. № 6283. P. Aad4424. https://doi.org/10.1126/science.aad4424
- 16. Shaukat A. // J. Phys. Chem. Solids 1990. V. 51. № 12. P. 1413. https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90024-A
- Lee T.D., Ebong A.U. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 70. № September 2015. P. 1286. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028
- 18. *Regmi G., Ashok A., Chawla P. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. № 10. P. 7286. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03338-2

- Ramanujam J., Bishop D.M., Todorov T.K. et al. // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 110. P. 100619. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619
- 20. *Aberle A.G.* // Thin Solid Films 2009. V. 517. № 17. P. 4706. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.056
- Chopra K.L., Paulson P.D., Dutta V. // Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2004. V. 12. № 23. P. 69. https://doi.org/10.1002/pip.541
- *Fthenakis V.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2009.
 V. 13. № 9. P. 2746. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.001
- 23. *Nakada T.* // Electron. Mater. Lett. 2012. V. 8. № 2. P. 179. https://doi.org/10.1007/s13391-012-2034-x
- 24. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. CRC Press, 2004
- 25. Zykin M.A., Aminov T.G., Minin V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 113. https://doi.org/10.1134/S0036023621010137
- 26. Peng Q., Dong Y., Deng Z. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 36. P. 9261. https://doi.org/10.1021/jp020635f

176

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.562

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-ИТТЕРБИЕВОГО ГРАНАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2022 г. С. В. Сайкова^{*a*, *b*, *, Е. А. Киршнева^{*a*, *b*}, Н. П. Фадеева^{*a*}, М. В. Пантелеева^{*a*}, Е. В. Пикурова^{*a*}, А. С. Самойло^{*b*}}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

**e-mail: ssai@mail.ru* Поступила в редакцию 22.06.2021 г. После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 07.10.2021 г.

Редкоземельные феррит-гранаты (РЗФГ) обладают ярко выраженными магнитными и оптическими свойствами и широко применяются в магнитооптике, лазерной и СВЧ-технике. В данной работе предложен метод получения порошков $Yb_3Fe_5O_{12}$ со средним размером кристаллитов 47 \pm 9 нм, который заключается в совместном анионообменном осаждении железа(III) и иттербия с дальнейшим отжигом полученного продукта при 1100°С. Определена скорость и оптимальные условия процесса анионообменного осаждения, а также параметры термообработки прекурсоров. Продукты исследованы с помощью химического и рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии. Метод перспективен для получения других РЗФГ и ферритов цветных металлов.

Ключевые слова: феррит-гранат, анионит, иттербий, нанопорошки **DOI:** 10.31857/S0044457X22020143

введение

Феррит-гранат иттербия образован оксидами железа Fe₂O₃ и иттербия Yb₂O₃, проявляет полупроводниковые свойства и наряду с феррит-шпинелями и ортоферритами принадлежит к классу магнитомягких высокочастотных ферритовых материалов. Общая формула редкоземельных феррит-гранатов (**РЗФГ**) имеет вид M_3 Fe₅O₁₂, где М – редкоземельный элемент [1–3]. Феррит-гранаты редкоземельных металлов (РЗМ) имеют кубическую объемно центрированную кристаллическую решетку. Атомы кислорода образуют три типа подрешеток: тетраэдрическую, октаэдрическую и додекаэдрическую, в пустотах которых размещаются катионы. Большая часть ионов Fe³⁺ занимает тетраэдрические d-положения, меньшая часть – октаэдрические а-положения, а ионы М³⁺ расположены в додекаэдрических пустотах (с-положения) [4-9].

Магнитные и оптические свойства РЗФГ определяют их широкое применение в различных сферах, таких как магнитооптика, лазерная и СВЧ-техника. Они используются в диэлектрических резонаторных антеннах, спиновых логических устройствах, магнитооптических фильтрах, при создании лазеров и микроволновых монолитных интегральных схем и т.д. [10, 11].

Основными методами получения соединений со структурой граната являются твердофазный синтез, а также растворные методы, такие как золь-гель или метод химического соосаждения. Классический твердофазный синтез до сих пор остается основным промышленным методом получения редкоземельных феррит-гранатов. Так, в работах [12–15] исходные оксидные порошки измельчали в течение 12–24 ч и отжигали при температуре 1100–1400°С. В результате высокотемпературного отжига образовывались агломерированные продукты с частицами размером ~5 мкм, которые могут содержать примеси от мелющих тел.

При использовании растворных методов смешение катионов металлов происходит на молекулярном уровне в растворе. Полученные прекурсоры однородны по составу и химически активнее, чем оксиды, используемые при твердофазном синтезе. Это позволяет снизить температуру термообработки при получении РЗФГ растворными методами. Однако в этом случае необходим тщательный подбор и контроль условий синтеза, таких как значение pH, скорость подачи, концентрация реагентов и т.д. Кроме того, особенностью зольгель синтеза является использование дорогостоящих органических добавок, иногда довольно токсичных [16, 17].

В работах [18, 19] для получения феррит-граната иттербия и других редкоземельных металлов применяли метод химического осаждения с использованием мочевины. Получить продукт, не содержащий примесей побочных фаз, удалось лишь после термообработки при 1200—1400°С. Наличие примесей ионов осадителя в прекурсорах является существенным недостатком данного метода и может приводить к увеличению температуры термообработки и агломерации продуктов.

Метод анионообменного осаждения [20-23] позволяет избежать указанных недостатков. Анионообменное осаждение предполагает использование в качестве источника ионов осадителя $(OH^{-}, CO_{3}^{2-}$ и др.) ионообменных органических смол (анионитов). Анионы раствора в ходе ионного обмена сорбируются анионитом, что позволяет исключить загрязнение конечного продукта и избежать стадий многократной промывки и очистки. Постоянное легко контролируемое значение рН в ходе процесса осаждения также является отличительной чертой данного процесса. Благодаря этому обеспечивается однородность частиц продукта по свойствам, морфологии и размерам, а также сохранение его стехиометрии в результате практически полного осаждения ионов. С помощью данного метода ранее нами были получены как простые гидроксиды и оксиды никеля и кобальта, так и их ферриты, а также феррит-гранаты иттрия (Y₃Fe₅O₁₂), диспрозия (Dy₃Fe₅O₁₂) и гадолиния (Gd₃Fe₅O₁₂) [23-30].

Цель настоящей работы — исследование влияния реакционных параметров на анионообменное соосаждение ионов Fe³⁺ и Yb³⁺, поиск оптимальных условий синтеза железо-иттербиевого граната и изучение полученного продукта физическими и химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: нитрат железа(III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х. ч., Химреактивснаб), хлорид иттербия $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Sigma-Aldrich), гелевые сильноосновные аниониты A400 (Purolite) и AB-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО "АЗОТ"), содержащие в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы.

Подготовку анионитов к эксплуатации и перевод их в ОН- и СО₃-форму в статических условиях осуществляли по описанным ранее методикам [24]. Для получения карбонатной формы (A-400(CO₃) и AB-17-8(CO₃)) исходные аниониты в Cl-форме приводили в контакт в течение 1 ч с 1 М раствором Na_2CO_3 (т : ж = 1 : 2). Обработку повторяли четыре раза, после чего аниониты промывали водой до рН 6—7 и хранили под слоем воды.

Гидроксидную форму (АВ-17-8(ОН)) получали путем обработки исходного анионита в Clформе 1 М NaOH в течение 1 ч (τ : x = 1 : 3), затем 5-6 раз 2 M NaOH (т : ж = 1 : 3) по 1 ч. Переведенный в ОН-форму анионит дополнительно очищали от примесей карбонат-ионов. Для этого его обрабатывали водной суспензией Са(ОН), при перемешивании в течение 12 ч. Суспензию получали путем взаимодействия оксида кальция с водой, освобожденной от СО2 с помощью длительного кипячения. После этого анионит отмывали от фазы СаСО₃ и избыточной щелочности очищенной от СО2 водой до нейтральной реакции и для предотвращения сорбции углекислого газа также хранили анионит под слоем воды. Определение статической обменной емкости анионитов (СОЕ, ммоль-экв/мл) проводили по 0.1 M HCl, как описано в [ГОСТ 20255.1-89].

Для проведения анионообменного осаждения рассчитанный объем анионита приводили в контакт со смесью водных 0.24 М растворов YbCl₃ и Fe(NO₃)₃, взятых в молярном соотношении $n_{\rm Yb}$: $n_{\rm Fe} = 3 : 5$, соответствующем стехиометрии граната. Процесс проводили в течение 1 ч при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке (способ I).

Для увеличения скорости отслаивания и повышения выхода продукта в некоторых экспериментах использовали осаждение с температурным градиентом (способ II). В этом случае анионообменное осаждение осуществляли, как указано выше, при комнатной температуре в течение 45 мин, после чего реакционную смесь быстро нагревали до 60°С и проводили процесс при этой температуре 10 мин (с учетом времени нагрева), затем систему помещали на ледяную баню и охлаждали до 12°С в течение 5 мин. Общее время – 1 ч.

Еще один использованный вариант осаждения с температурным градиентом (способ III) заключался в следующем: осаждение проводили при температуре 60°С в течение 55 мин, после чего охлаждали на ледяной бане до 12° С в течение 5 мин. Общее время – 1 ч.

После завершения процесса осаждения анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.25 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию, приводя его в контакт с 1 М HNO₃ 3 раза в течение 1 ч. Полученный осадок отделяли с помощью центрифугирования, высушивали при 60°С и подвергали отжигу для формирования ферритграната иттербия. Термическую обработку осуществляли при температурах 800–1100°С в течение 4 ч (без учета времени, необходимого для нагрева печи до заданной температуры). Навески образца помещали в холодную муфельную печь, скорость нагрева которой составляла 10 град/мин. По истечении 4 ч обработанные порошки извлекали из горячей печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры (время охлаждения 2 ч).

Измерение электропроводности системы с целью отслеживания скорости и полноты осаждения железа(III) и иттербия проводили на кондуктометре Мультитест КСЛ-101 (НПП "Семико") по методике, описанной в [23].

Элементный состав осадков устанавливали методами комплексонометрического (совместное содержание ионов гадолиния и железа) и иодометрического (индивидуальное содержание железа) титрования [31]. Ошибка используемых методов не превышала 1%.

Степень осаждения (С.о.), выход осадка (η) и молярную долю (χ) катионов иттербия и железа(III) в фазе анионита (после элюирования) рассчитывали по формулам, приведенным в [23].

Для получения микрофотографий поверхности зерна анионита в ходе анионообменного осаждения небольшие его порции (m = 0.2 г) отбирали через определенные промежутки времени (1 и 24 ч), промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°С и фиксировали на алюминиевой подложке размером $5 \times 7 \times 0.3$ мм с помощью эпоксидной смолы. Микрофотографии поверхности зерна анионита выполнены на настольном сканирующем электронном микроскопе TM-3000 (Hitachi, Япония).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом (приставка для анализа газовой фазы). Съемку термограмм осуществляли при нагревании со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха составляла 50 мл/мин.

Съемку рентгенограмм выполняли на порошках в диапазоне углов 5° < 2 θ < 70° с шагом 0.03° и скоростью сканирования 1.5 град/мин на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-7000S (излучение Cu K_{α}).

Исследование продуктов методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700 (Hitachi, Япония). Подготовка к исследованию проходила следующим образом: к образцу добавляли этиловый спирт, после чего подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 5 мин. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку диаметром 3 мм и высушивали при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование скорости анионообменного соосаждения железа и иттербия

Для образования монофазного граната важно добиться полного осаждения катионов металлов. Анионообменное соосаждение ионов иттербия и железа(III) в случае использования анионита в ОН-форме можно представить следующим уравнением:

$$24ROH + 3YbCl_3 + 5FeCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 24RCl + 3YbOH_3 \downarrow + 5FeOH_3 \downarrow, \qquad (1)$$

где ROH, RCl – анионит в OH- и Cl-формах.

В процессе анионного обмена анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются высвобожденными анионами смолы в малорастворимые соединения, что приводит к снижению электропроводности системы. Основываясь на этом положении, осуществляли контроль за скоростью и полнотой осаждения катионов металлов путем измерения электропроводности реакционной смеси. Рис. 1 демонстрирует зависимости степени осаждения железа(III) и иттербия от времени, типа и формы анионита. Рис. 2 отображает аналогичную зависимость для смеси катионов.

Вследствие низкой величины произведения растворимости $Fe(OH)_3$ (6.3 × 10⁻³⁸) скорость и полнота осаждения железа(III) (рис. 1а) очень высоки и практически не зависят от типа анионита и природы противоиона. Однако эти факторы являются определяющими при осаждении иттербия (рис. 1б).

Наибольшая скорость осаждения иттербия достигается при использовании анионита AB-17-8 в ОН-форме, поскольку в этом случае наблюдается высокое значение pH — 10.9—11.0 для OH-формы по сравнению с 6.8—7.0 для всех остальных используемых анионитов (табл. 1).

Вероятно, это связано с более высокой по сравнению с Fe(OH)₃ растворимостью гидроксида иттербия (2.9×10^{-24}), а также с тем, что иттербий, в отличие от железа(III), при взаимодействии с карбонат-ионами образует гидроксокарбонаты переменного состава Yb(OH)_{3 – 2x}(CO₃)_x, а при избытке CO₃-ионов – растворимые карбонатные комплексы [Yb(CO₃)_n]^{(2n – 3)–} (n = 1-4) [32].

Следует отметить, что совместное осаждение иттербия и железа(III) анионитами в карбонатной форме (рис. 2) протекает быстрее и полнее, чем осаждение только иттербия: за 10 мин достигается степень осаждения 85%. Возможно, это результат того, что фаза гидроксида железа выступает коллектором иттербийсодержащей фазы.

Таким образом, совместное осаждение ионов иттербия и железа целесообразно проводить с ис-



Рис. 1. Зависимости степени анионообменного осаждения (способ I) ионов железа(III) (а) и иттербия (б) от времени и типа применяемого анионита: $1 - A400(CO_3)$, 2 - AB-17-8 (CO₃), 3 - AB-17-8 (OH).

пользованием анионита AB-17-8 в OH-форме, поскольку в этом случае достигается практически полное (99.8%) осаждение металлов уже за 10 мин осуществления процесса.

Определение оптимальных условий анионообменного соосаждения железа и иттербия

В табл. 1 представлены результаты совместного анионообменного осаждения ионов иттербия и железа(III) в течение 1 ч. Проведение процесса в соответствии со способом I при использовании анионитов А-400 и АВ-17-8 в карбонатной форме обеспечивает выход осадка 71—72%. При этом молярная доля металлов в фазе анионита довольно высока — 16 и 18% соответственно. При использовании АВ-17-8(OH) в тех же условиях за счет



Рис. 2. Зависимости степени совместного анионообменного осаждения ионов иттербия и железа(III) от времени и типа применяемого анионита: $1 - A400(CO_3)$, 2 - AB-17-8 (CO₃), 3 - AB-17-8 (OH).

большего значения рН при осаждении выход осадка увеличивается до 79%, как и в случае использования карбонатной формы анионита, значительная доля металлов (13%) фиксируется в фазе сорбента. Ранее [23, 30] нами было показано, что это происходит вследствие образования поверхностного осадка, который фиксируется на зерне ионообменной смолы и не удаляется в ходе обычных процедур отделения ионита от продукта. Образование поверхностного осадка на смоле первая стадия анионообменного осаждения. По мере протекания процесса толщина осадка увеличивается до 1 мкм, и он отслаивается, формируя отдельную фазу. Время, необходимое для отслаивания осадка, определяется его адгезионными свойствами и условиями осуществления анионообменного осаждения [32]. Исследование зерен анионита АВ-17-8(СО₃) методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3а) позволяет увидеть, что через 1 ч после начала синтеза значительная часть поверхности зерна покрыта слоем осадка. При проведении синтеза в течение 24 ч количество поверхностного осадка на зерне анионита уменьшается, а выход продукта осаждения в виде отдельной фазы увеличивается до 87% (рис. 3б, табл. 1).

Применение температурного градиента (способы II, III) обеспечивает увеличение отслаивания поверхностного осадка, что приводит к значительному повышению (до 86–88%) выхода продукта осаждения и уменьшению содержания металлов в анионите (до 5–7%) уже после 1 ч проведения процесса (рис. 3в). Этот результат можно объяснить различными коэффициентами температурного расширения ионообменной смолы и поверхностного осадка. Анионообменное осаждение по способу II проводится при более низкой температуре, чем по способу III, и обеспечивает высокий выход осадка, поэтому применение

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-ИТТЕРБИЕВОГО ГРАНАТА

Номер образца	Марка и форма анионита	Способ осаждения	Время, ч	C.o., %	χ, %	рН	η, %	n _{Yb} : n _{Fe}
1	A-400 (CO ₃)	Ι	1	98.8	16	6.8	72	0.6
2	AB-17-8(CO ₃)	Ι	1	99.3	18	7.0	71	0.6
3			24	99.8	6	7.0	87	0.6
3	AB-17-8 (OH)	Ι	1	99.8	13	11.0	79	0.6
4		II	1	99.8	5	11.0	88	0.6
5		III	1	99.8	7	11.0	86	0.6

Таблица 1. Условия и результаты совместного анионообменного осаждения железа(III) и иттербия

данного варианта предпочтительнее. В связи с этим для анионообменного осаждения был выбран более дешевый и доступный отечественный анионит AB 17-8 в OH-форме, поскольку с его использованием достигнуты максимальные значения степени осаждения и выхода продукта (табл. 1).

Исследование продукта анионообменного соосаждения железа и иттербия химическими и физическими методами

По данным элементного анализа (табл. 1), полученные продукты осаждения соответствуют стехиометрии граната $Yb_3Fe_5O_{12}$ и не содержат анионов-примесей NO_3^- и Cl⁻. На рис. 4 представ-

лены данные термического анализа образца 4.

На кривой ДСК наблюдается выраженный минимум при 130°С и гораздо более слабый при температуре 360°С, что можно объяснить протекающими одновременно процессами удаления сорбированной воды и деструкции ОН-ионов гидроксидов. Выше 400°С можно заметить незначительную потерю массы, не связанную с выделением воды. Вероятно, при этой температуре происходит разложение примесных карбонат-ионов, источником которых является углекислый газ воздуха, сорбированный образцом при высушивании. Общая потеря массы образца составляет 23%. Эффект, связанный с кристаллизацией фазы граната, на термограмме не наблюдается, поэтому для получения $Yb_3Fe_5O_{12}$ термический отжиг образцов проводили в широком температурном интервале (800–1100°C).

Результаты рентгенофазового анализа образца 4, прошедшего термическую обработку при температурах 800–1100°С в течение 4 ч, представлены на рис. 5. При температурах 800-1000°С (рис. 5а–5в) образуется смесь Yb₃Fe₅O₁₂ и ортоферрита YbFeO₃, кристаллизующегося в структуре перовскита [33].

При этом с увеличением температуры содержание фазы граната увеличивается (с 65% при 800° C до 71% при 1000°C), а при проведении отжига при 1100°C в течение 4 ч формируется чистая фаза Yb₃Fe₅O₁₂ (рис. 5г).

Авторами [34] было установлено, что при термической обработке соосажденных гидроксидов РЗМ и железа сначала формируются промежуточные фазы Fe₂O₃ и MFeO₃, где М – редкозе-



Рис. 3. Микрофотографии поверхности зерен анионитов AB-17-8 в CO₃-форме (а – спустя 1 ч синтеза (способ I); б – спустя 24 ч синтеза (способ I)) и AB-17-8 в OH-форме (в – спустя 1 ч синтеза (способ II)) в процессе совместного анионообменного осаждения ионов железа(III) и иттербия.



Рис. 4. Термограмма (кривые ТГ, ДСК) образца 4 (а) и зависимость оптической плотности выделяющихся газов (H₂O) от температуры (б).



Рис. 5. Рентгенограммы образца 4, прошедшего термическую обработку в течение 4 ч при температурах: a - 800, 6 - 900, B - 1000, $\Gamma - 1100^{\circ}$ С.

мельный элемент. Дальнейший отжиг системы приводит к увеличению массовой доли фазы граната:

$$3MFeO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow M_3Fe_5O_{12}.$$
 (2)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022



Рис. 6. Электронные микрофотографии (ПЭМ) (а, в, г) и гистограмма распределения по размерам (б) частиц Yb₃Fe₅O₁₂.

29.5°, 32.6° и 35.84°), составил 47 \pm 9 нм. Эти результаты согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 6в, 6г), согласно которым частицы полученного феррит-граната иттербия имеют близкую к сферической форму и размер 60–65 нм. Следует отметить, что вследствие значительных магнитных свойств частицы Yb₃Fe₅O₁₂ формируют более крупные агломераты сферической формы (рис. 6а, 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние реакционных параметров (марки анионита и типа его противоиона, температуры и режима осуществления анионообменного осаждения) на скорость и полноту совместного анионообменного осаждения ионов иттербия и железа. Максимальный выход продукта (88%) в виде отдельной фазы совместно осажденных гидроксидов железа и иттербия достигается при использовании доступной и дешевой отечественной анионообменной смолы AB-17-8 в OHформе. С целью снижения количества осадка, сорбированного на поверхности зерен смолы, использован режим процесса, в котором температура меняется по мере его осуществления (с температурным градиентом). Различия в коэффициентах температурного расширения смолы и осадка приводят к легкому его отслаиванию с поверхности зерен.

По данным РФА установлено, что образование железо-иттербиевого граната проходит через формирование промежуточной фазы перовскита YbFeO₃. Термический отжиг продуктов осаждения в течение 4 ч при температуре 1100° С приводит к формированию монофазы феррит-граната Yb₃Fe₅O₁₂. Полученные частицы имеют близкую к сферической форму со средним размером 47 ± 9 нм. Выявленные закономерности и условия синтеза могут быть использованы для получения феррит-гранатов других редкоземельных металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Самохвалов А.А.* Магнитные редкоземельные полупроводники Л.: Наука, 1977.
- 2. *Goldman A*. Modern Ferrite Technology. Springer Science & Business Media, 2006. 438 p.
- Pardavi-Horvath M. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 215–216. P. 171. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00106-2
- Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1970. 192 с.
- Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
- Popov A.I., Gareeva Z.V., Zvezdin A.K. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 14. P. 144420. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144420
- Nakamoto R., Xu B., Xu C. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024434
- Wang W., Li D. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 3307. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.068
- Колмакова Н.П., Копцик С.В., Критик Г.С., Саранцев А.Я. // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 9. С. 2674.
- Mallmann E.J.J., Sombra A.S.B., Goes J.C., Fechine P.B.A. // Solid State Phenom. 2013. V. 202. P. 65. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.202.65
- Sharma V., Kuanr B.K. // J. Alloys. Compd. 2018. V. 748. P. 591. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086
- Siao Yu-J., Qi X. // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 672.
 - https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.316
- *Ikesue A., Aung Y.L.* // J. Sel. Top. Quantum Electron. 2018. V. 24. № 5. P. 1. https://doi.org/10.1109/JSTQE.2018.2811901
- 14. Su J., Lu X., Zhang J. et al. // J. Appl. Phys. 2012. № 111. P. 1148. https://doi.org/10.1063/1.3676450
- Gasgnier M., Ostorero J., Petit A. // J. Alloys Compd. 1998. V. 275. № 277. P. 41. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00270-9

- Opuchovica O., Kareiva A., Mazeikab K., Baltrunasb D. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. № 422. P. 425. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.041
- Jakeš V., Rubešová K., Havlíček J. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 465. P. 012003. https://doi.org/10.1088/1757-899x/465/1/012003
- Haneda H., Yanagitani T., Watanabe A., Shirasaki S. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. V. 98. P. 285. https://doi.org/10.2109/jcersj.98.285
- Haneda H., Yanagitani T., Sekita M. et al. // Mater. Sci. Monographs. 1991. V. 2. P. 2401.
- Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. P. 575. https://doi.org/10.1134/S0040579516040254
- Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. // Монография. Красноярск. Сиб. Федер. ун-т. 2018. 198 с.
- 22. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Glass Ceram. 2016. V. 73. P. 107. https://doi.org/10.1007/s10717-016-9836-5
- 23. Saikova S.V., Kirshneva E.A., Panteleeva M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. Р. 1191. [Сайкова С.В., Киринева Е.А., Пантелеева М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1013.] https://doi.org/10.1134/S0044457X1910012X
- 24. Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 226. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.016
- 25. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др. //* Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 77.
- 26. Saykova D., Saikova S., Mikhlin Y. et al. // Metals. 2020. V. 10. P. 1075. https://doi.org/10.3390/met10081075
- 27. Trofimova T.V., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Glass Ceram. 2018. V. 75. P. 74. https://doi.org/10.1007/s10717-018-0032-7
- Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Samoilo A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 291. https://doi.org/10.1134/S0036023620030110
- 29. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Glass Ceram. 2013. V. 70. P. 225. https://doi.org/10.1007/s10717-013-9549-y
- Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S.V., Nemtsev I.V. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 9. P. 4542. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03877
- 31. Шапиро С.А. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 344 с.
- 32. Spahiu K., Bruno J. A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. Cerdanyola: MBT Tecnologia Ambiental, 1995. 91 p. https://inis.iaea.org/collection/NCL-CollectionStore/_Public/28/019/28019633.pdf?r=1
- Markova-Velichkova M., Lazarova T., Tumbalev V. et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 231. P. 236. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.029
- 34. Xu H.K., Sorensen C.M., Klabunde K. // J. Materials Res. 1992. V. 7. № 3. P. 712. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0712

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 2, с. 185–192

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.016.2+546.7

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЕВЫХ И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ВОЛЬФРАМОФОСФАТОМЕТАЛЛАТОВ С НЕКОТОРЫМИ 3*d*-ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2022 г. Я. А. Мороз^{а,} *, Н. С. Лозинский^а, А. Н. Лопанов^b

^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина ^bБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия *e-mail: jaroslavchem@mail.ru Поступила в редакцию 22.07.2021 г. После доработки 13.09.2021 г. Принята к публикации 17.09.2021 г.

Представлены результаты по синтезу, исследованию термического разложения и идентификации продуктов термолиза тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью в координационной сфере комплексов – перспективных соединений в области материаловедения, катализа и медицины. Из водных растворов синтезированы соединения со структурой аниона Кеггина: $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot nH_2O$ и $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O$ ($Z = Co^{2+}$, Ni²⁺, Cu²⁺). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследованы процессы и кристаллические продукты термического разложения указанных соединений и установлена общая схема их термолиза. Показано, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в состав фаз ZO $\cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$ или Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃ со структурой фосфорвольфрамовой бронзы; аналогичные по химическому составу фазы ранее не были известны. Результаты исследований могут быть полезны при прогнозировании термических свойств и фазового состава продуктов термолиза аналогичных полиоксометаллатов с целью получения новых материалов на их основе.

Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, термический анализ, продукты термолиза, вольфрамовая бронза

DOI: 10.31857/S0044457X22020106

ВВЕДЕНИЕ

Гетерополиоксометаллаты привлекают внимание исследователей, так как являются перспективными соединениями в области катализа, материаловедения, медицины и других разделов науки и техники. Это связано с возможностью целенаправленно конструировать и контролировать на молекулярном уровне их кислотные, окислительно-восстановительные, оптические, магнитные и другие свойства [1-8]. Дальнейшее развитие химии полиоксометаллатов обусловлено исследованиями в области фотокаталитических и электрокаталитических процессов с участием этого типа соединений. Полиоксометаллаты светочувствительны в ближней ультрафиолетовой и видимой области спектра, что является основой для использования этих соединений в процессах фотокаталитического окисления органических соединений, разложения воды для производства водорода, фотоэлектрохимического производства электроэнергии и т.д. [1, 9–14]. Перспективным разделом химии полиоксометаллатов и их органических производных являются исследования по их применению в биологии, медицине и фармакологии, в том числе изучение их противоопухолевой активности, анти-ВИЧ химиотерапии, антиретровирусной фармакологии и др. [15–18].

Получение многих металлооксидных наноматериалов и органо-неорганических гибридных материалов с использованием различных неорганических систем, включая наночастицы, основано на первоначальном синтезе комплексов металлов с органическими лигандами в качестве прекурсоров для последующей их термической обработки. Метод контролируемого термолиза является одним из наиболее простых и перспективных способов получения металлсодержащих наночастиц и металлополимерных нанокомпозитов [19–27]. Продукты их термолиза представляют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т.д. [28–32]. Некоторые гетерополивольфрамометаллаты с 3*d*элементами в координационной сфере являются прекурсорами для получения соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы [33, 34]. В то же время сведения о продуктах термолиза полиоксовольфрамометаллатов 3*d*-элементов с органическими катионами в литературе весьма ограниченны.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию некоторых свойств тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью в координационной сфере комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам, приведенным в работах [35-37]. Для синтеза 11-вольфрамофосфатокобальтата тетраэтиламмония 6.39 г (2.0 ммоль) Na₂H[PW₁₂O₄₀] · 15H₂O растворяли в 70 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании на магнитной мешалке медленно по каплям добавляли 4.66 мл (11.7 ммоль) раствора гидроксида натрия, содержащего 0.1 г/мл NaOH, значение pH полученной смеси растворов находилось в интервале 4.5-5.5. Затем добавляли 0.48 г (2.0 ммоль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O_2$, растворенного в 5 мл воды, и 2.57 г иодида тетраэтиламмония (10.0 ммоль), растворенного в 10 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе.

По аналогичной методике синтезировали 11вольфрамофосфатокобальтат тетраметиламмония, где иодид тетраэтиламмония был заменен эквивалентным количеством бромида тетраметиламмония. Аналогично синтезировали тетраэтиламмониевые и тетраметиламмониевые соли 11-вольфрамофосфатоникелата и 11-вольфрамофосфатокупрата, хлорид кобальта был заменен на эквивалентное количество хлорида никеля или хлорида меди. Использованные реактивы имели квалификацию "ч.".

Химический состав соединений был установлен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (атомноэмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo "Thermo Electron Corporation", USA, ошибка метода составляет 5%), электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA (ошибка метода 5%), и гравиметрического анализа (ошибка метода 0.04%). Тонкую структуру продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов изучали на электронном микроскопе JEM-200A фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Идентификацию вольфрамофосфатометаллатов и продуктов их термолиза проводили по электронным и ИК-спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа. Использовали спектрофотометр Helios Gamma фирмы "Thermo Electron Corporation" и инфракрасный спектрометр Vertex 70. Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 (СиК_а-излучение) в диапазоне углов $10^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$ со скоростью 1 град/мин, дифференциальный термический анализ (ДТА) – на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500 D ("МОМ", Венгрия) на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин (масса образцов 0.2 г) и на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) в среде аргона со скоростью нагрева образцов 10 град/мин (навески образцов 15-20 мг). Электрическое сопротивление продуктов термолиза определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 при частоте 1 кГи в таблетках диаметром 7 мм и высотой 4 мм, сформованных под давлением 24.5 МПа без введения связующих.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения с общей формулой $Kt_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O$, где $Kt = (CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$; $Z = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , синтезировали из водных растворов при температуре 20–25°С по следующим реакциям:

$$H[PW_{12}O_{40}]^{2^{-}} + 6OH^{-} =$$

$$= [PW_{11}O_{39} (H_2O)]^{7^{-}} + HWO_4^{-} + 2H_2O,$$

$$[PW_{11}O_{39} (H_2O)]^{7^{-}} + Z^{2^{+}} = [PW_{11}O_{39}Z (H_2O)]^{5^{-}},$$

$$[PW_{11}O_{39}Z (H_2O)]^{5^{-}} + 5Kt^{+} + mH_2O =$$

$$= Kt_5 [PW_{11}O_{39}Z (H_2O)] \cdot mH_2O.$$

Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов приведен в табл. 1. ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную таковой для известных соединений со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла (рис. 1) [32, 37–40]. Электронные спектры поглощения соединений свидетельствуют об октаэдрическом окружении 3d-элементов, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (рис. 2). На спектрах поглощения растворов вольфрамофосфатоникелатов тетраметиламмония присутствуют характерные для окта-

Community	Найдено/вычислено, мас. %							
Соединение	(CH ₃) ₄ N ⁺	$(C_2H_5)_4N^+$	Р	W	H ₂ O	3 <i>d</i> -элемент		
$[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 2H_2O$	12.43/11.73	_	1.00/0.98	63.45/63.98	1.80/1.71	Co 1.82/1.86		
$[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$	12.04/11.60	_	0.98/0.97	63.02/63.26	2.45/2.82	Ni 1.85/1.84		
$[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 2H_2O$	12.37/11.71	_	1.00/0.98	63.92/63.88	1.54/1.71	Cu 1.98/2.01		
$[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$	_	19.20/18.73	0.90/0.89	57.75/58.15	2.50/2.59	Co 1.73/1.69		
$[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$	_	18.90/18.73	0.87/0.89	58.20/58.16	2.79/2.59	Ni 1.70/1.69		
$[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot H_2O$	_	19.30/19.00	0.88/0.90	59.23/58.99	1.00/1.05	Cu 1.87/1.85		

Таблица 1. Химический состав синтезированных тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов

эдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами при 422, 708 и 724 нм, для вольфрамофосфатокобальтатов — при 538 нм, а для вольфрамофосфатокупратов — при 874 нм. При этом наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения комплексов при переходе от аква- $[Z(H_2O)_6]^{2+}$ к вольфрамофосфатометаллатным комплексам $[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-}$ в длинноволновую область спектра, что обусловлено изменением силы поля лигандов [37]. Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести полученные соединения к вольфрамофосфатометаллатам со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на 3*d*-элемент.

Результаты термического анализа указывают на то, что синтезированные вольфрамофосфатометаллаты термически неустойчивы: при нагревании до 200°С происходит их дегидратация аналогично вольфрамофосфатометаллатам щелочных металлов [33, 37], в интервале температур 300-600°C – разложение и окисление органических компонентов комплексов и кристаллизация конечных продуктов термолиза (рис. 3, табл. 2). По данным термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и РФА, в интервале температур 300-450°C происходит частичное удаление тетраметил- и тетраэтиламмониевых катионов (2 моля на 1 моль соединений) с образованием соединений Кt₃[PW₁₂O₄₀] со структурой аниона Кеггина. Превращение дефектной структуры аниона Кеггина $[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-}$ в завершенную структуру [PW₁₂O₄₀]³⁻ ранее установлено для тетрабутиламмониевых и цезиевых солей вольфрамофосфатометаллатов [32, 33, 37]. Повышение температуры нагревания вольфрамофосфатометаллатов до 550-600°С сопровождается дальнейшим удалением органических компонентов, разрушением структуры аниона Кеггина и кристаллизацией продуктов термолиза – фаз состава ZO · 0.5P₂O₅ · · 11WO₃. По данным РФА, они изоструктурны с соединением PW₁₂O_{38.5} (ICDD PDF № 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW8026

(ICDD PDF № 00-050-0660) [41], полученными прокаливанием при 600°С вольфрамофосфорной кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$. Составы фаз $ZO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot$ · 11WO₃ можно представить в виде ZPW₁₁O_{36.5}, Z₂P₂W₂₂O₇₃ или Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃. Процессы удаления органических компонентов из вольфрамофосфатометаллатов в интервале температур 300-500°С в среде аргона сопровождаются эндотермическими эффектами, а на воздухе - экзотермическими эффектами, обусловленными окислением органических веществ кислородом воздуха. Окисление продуктов термолиза в среде аргона при отсутствии кислорода воздуха протекает с участием в реакции твердых кислородсодержащих соединений – поливольфраматов с восстановлением их до вольфрамовой бронзы.

Электронные микрофотографии продуктов термолиза тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов, прокаленных при 600°С, указывают на отсутствие областей с различной морфологией поверхности и равномерное распределение Р, Со, Ni, Cu, W, O на поверхности порошков ZO \cdot 0.5P₂O₅ \cdot 11WO₃ в характеристическом рентгеновском излучении PK_α1, CoK_α1, NiK_α1, CuK_α1, W L_α1, OK_α1 (рис. 4). Результаты исследований подтверждают, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в структуру фаз состава ZO \cdot 0.5P₂O₅ \cdot 11WO₃ или Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃ с общей формулой Z_xP_xW_{1-7x/6}O₃ (x = 6/73). Аналогичные по химическому составу фазы не были известны раке.

Процессы, протекающие при нагревании тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью в координационной сфере на воздухе и в аргоне, можно представить следующей общей схемой термолиза:



Рис. 1. ИК-спектры вольфрамофосфатометаллатов: $I = [(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O; 2 = [(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O; 3 = [(H-C_4H_9)_4N]_{4.25}H_{2.75}[\alpha-PW_{11}MgO_{40}] \cdot H_2O \cdot CH_3CN [38]; 4 = [(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot H_2O, прокаленного при 450°C на воздухе; 5 = [(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot H_2O, прокаленного при 600°C на воздухе.$

$$Kt_{5}[PW_{11}O_{39}Z(H_{2}O)] \cdot nH_{2}O \xrightarrow{200^{\circ}C} \rightarrow Kt_{5}[PW_{11}O_{39}Z] \xrightarrow{450^{\circ}C} \rightarrow Kt_{3}[PW_{12}O_{40}] \xrightarrow{600^{\circ}C} ZO \cdot 0.5P_{2}O_{5} \cdot 11WO_{3}$$
$$(Z_{x}P_{x}W_{1-7x/6}O_{3}, x = 6/73).$$



Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов вольфрамофосфатометаллатов тетраметиламмония $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]$ с концентрацией 0.002 моль/л (спектр *I*) и аквакомплексов $[Z(H_2O)_6]^{2+}$ с концентрацией 0.1 моль/л (спектр *2*) кобальта (а), никеля (б), меди (в).

Установленная схема термолиза, вероятно, имеет более общий характер и может быть использована для прогноза термического поведения и фазового состава продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов других 3*d*-элементов с органическими катионами во внешней сфере комплексов.

Микрофотографии продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов, прокаленных при 600°С, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показывают, что размер их частиц находится в интервале 10–200 нм (рис. 4). Удельное электрическое сопротивление продукта термолиза тетраэтиламмониевой соли вольфрамофосфатоникелата, полученного при СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Puc. 3. Термогравиграммы вольфрамофосфатометаллатов: a – $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (ДСК), б – $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (ДСК), в – $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (ДТА), г – $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (ДСК), е – $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (ДСК); а, б, д, е – в аргоне; в, г – на воздухе.

600°С в среде аргона, составляет 8.8×10^3 Ом м, а полученного при 600°С на воздухе — 1×10^{10} Ом м, что подтверждает образование в инертной атмосфере хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы соединения со структурой анионов Кеггина: $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot nH_2O$ и $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O$ ($Z = Co^{2+}$, Ni²⁺, Cu²⁺). Изучены процессы, протека-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

Соелинение	Дегидр	атация	Кристаллизация конечных продуктов термолиза		
Соединение	t, °C	молей H ₂ O	t, °C	состав продуктов термолиза	
$[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 2H_2O$	200	3	570	$CoO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$	
$[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$	200	5	520	$NiO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$	
$[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 2H_2O$	200	3	545	$CuO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$	
$[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$	200	5	555	$CoO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$	
$[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$	200	5	540 560	$NiO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$	
$[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot H_2O$	200	2	550	$CuO \cdot 0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$	

Таблица 2. Результаты термического анализа тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов кобальта, никеля и меди

ющие при нагревании этих соединений, идентифицированы кристаллические продукты и установлена общая схема их термолиза. Продуктами термического разложения тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью при 600°С являются фазы состава ZO · $0.5P_2O_5 \cdot 11WO_3$ или Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃ с общей формулой Z_xP_xW_{1-7x/6}O₃ (x = 6/73, Z = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) со структурой фосфорвольфрамовой бронзы. Аналогичные по хи-



Рис. 4. Морфология частиц продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов, прокаленных на воздухе: а – $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$, прокаленного при 450°С, сканирующая электронная микроскопия, контраст во вторичных электронах; б – $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$, прокаленного при 600°С, сканирующая электронная микроскопия, контраст во вторичных электронах; в, г – $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$, прокаленного при 600°С, сканирующая электронах опри 600°С, просвечивающая электронная микроскопия, ×30000.

мическому составу фазы не были известны ранее. Полученные результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования фазового состава продуктов термолиза аналогичных вольфрамофосфатометаллатов с 3*d*-элементами в координационной сфере и органическими катионами во внешней сфере комплексов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИРЕРАТУРЫ

- 1. *Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N. et al.* Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p. https://doi.org/10.3389/978-2-88963-233-6
- Okuhara T., Watanabe H., Nishimura T. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2230. https://doi.org/10.1021/CM9907561
- Никульшин П.А., Можаев А.В., Ишутенко Д.И. и др. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 660. [Nikul'shin P.A., Mozhaev A.V., Ishutenko D.I. et al. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 5. Р. 620.]
- 4. Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. [Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 5. Р. 572. https://doi.org/10.1134/S0023158418050038] https://doi.org/10.1134/S0453881118050039
- Zhao S., Zhao X., Zhang H. et al. // Nano Energy. 2017. V. 35. P. 405.
- Patel A., Narkhede N., Singh S. et al. // Cat. Rev. Sci. Eng. 2016. V. 58. № 3. P. 337. https://doi.org/10.1080/01614940.2016.1171606
- Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O. et al. // Chem. Select. 2019. V. 4. № 1. P. 302. https://doi.org/10.1002/slct.201802616
- Lang Z., Miao J., Lan Y. et al. // APL Mater. 2020. V. 8. P. 120702. https://doi.org/10.1063/5.0031374
- 9. Torlak Y. // JOTCSA. 2018. V. 5. № 3. P. 1169. https://doi.org/10.18596/jotcsa.420009
- Iliyas Z., Ma J., Li L. et al. // Funct. Mater. Lett. 2020. V. 13. № 5. P. 2051022. https://doi.org/10.1142/S1793604720510224
- Han L., Liu X., Wang X. et al. // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 237. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3734-9
- Guillén-López A., Espinosa-Torres N.D., Cuentas-Gallegos A.K. et al. // Carbon. 2018. V. 130. P. 623. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.043
- Allmen K., Moré R., Müller R. et al. // ChemPlusChem. 2015. V. 80. P. 1389. https://doi.org/10.1002/cplu.201500074
- Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 679. https://doi.org/10.1134/S0036023621050223

- 15. *Pope M.T., Müller A. et al.* Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
- Prudent R., Moucadel V., Laudet B. et al. // Chem. Biol. 2008. V. 15. № 7. P. 683. https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2008.05.018
- Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. T. 10. № 3. C. 318. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349
- Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. T. 12. № 1. C. 81. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112
- 19. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 65. [Semenov S.A., Musatova V.Y., Drobot D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. Р. 61.] https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146
- Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061. [Pronin A.S., Semenov S.A., Drobot D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. Р. 1173. https://doi.org/10.1134/S0036023620080136] https://doi.org/10.31857/S0044457X20080139
- 21. Asif H.M., Bi R.B., Tariq M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 340. https://doi.org/10.1134/S0036023621030025
- Fesik E.V., Buslaeva T.M., Tarasova L.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1558. https://doi.org/10.1134/S0036023620100058
- Tan R.X., Wang Q.H., Xiao T.X. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1276. https://doi.org/10.1134/S0036023620080161
- 24. Аль Хазраджи А.Х., Крылов А.В., Куликова М.В. и др. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 28.
- Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
- 26. Gross S., Müller K. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 60. P. 283. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2565-x
- 27. *Carraro M., Gross S.* // Materials. 2014. V. 7. P. 3956. https://doi.org/10.3390/ma7053956
- Li Y, Yang X.-Y., Feng Y. et al. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2012. V. 37. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1080/10408436.2011.606512
- Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 27. P. 303. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.06.052
- Donkova B., Avdeev G. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 567. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4590-4
- 31. *Saikia D., Saikia P.K., Gogoi P.K. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 131. № 1–2. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.011
- Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. P. 165. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00597-8

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

- 33. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др. //* Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 126. https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-125
- 34. Мороз Я.А., Чередниченко Л.А. // Журн. Вестник ДонНУ. Серия А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 95.
- 35. *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
- 36. *Мороз Я.А.* // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92.
- 37. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 878. [Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Lopanov A.N. et al. // In-

org. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 835. https://doi.org/10.1134/S0020168521080069] https://doi.org/10.31857/S0002337X21080224

- Kato C.N., Ukai N., Miyamae D. et al. Advanced Topics in Crystallization. BoD – Books on Demand. 2015. https://doi.org/10.5772/59598
- 39. *Fuchs J., Thiele A., Palm R.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2014. V. 36. № 5. P. 544. https://doi.org/10.1515/znb-1981-0504
- 40. *Patel K., Patel A. //* Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 425.
- 41. *Mioč U.B., Dimitrijević R.Ž., Davidović M. et al. //* J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 3705.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК [544.234.2:542.65]:[54-381:661.842.455]

АПАТИТНЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ: ЖИДКОФАЗНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ТЕРМИНОЛОГИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

© 2022 г. И. Е. Глазов^{а,} *, В. К. Крутько^а, О. Н. Мусская^а, А. И. Кулак^а

^аИнститут общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: che.glazov@mail.com Поступила в редакцию 19.07.2021 г. После доработки 10.09.2021 г. Принята к публикации 15.09.2021 г.

Синтезированы апатитные фосфаты кальция при pH 9–11, Ca/P = 1.50-1.67 в варьируемых условиях выделения. Разработана комплексная методика идентификации включений аморфного фосфата кальция при осаждении гидроксиапатита в неравновесных условиях, включающая методы PФА/ИКС/ДТА. Максимальная стабилизация включений аморфной фазы в структуре гидроксиапатита происходит при pH осаждения 9, быстром взаимодействии реагентов, отсутствии стадии созревания осадка под маточным раствором и тщательной дегидратации этанолом с последующим прогревом при 400° С. С формированием аморфных включений связаны несоответствия в описании физико-химических свойств апатитных фосфатов кальция. Предложена схема жидкофазного формирования и термических превращений апатитных фосфатов кальция в условиях различной степени равновесности и образования: однофазного стехиометрического гидроксиапатита, бифазных композитов на основе кальцийдефицитных гидроксиапатитов, аморфного фосфата кальция.

Ключевые слова: аморфный фосфат кальция, апатитный трикальцийфосфат, трикальцийфосфат, кальцийдефицитный апатит, гидроксиапатит

DOI: 10.31857/S0044457X22020040

ВВЕДЕНИЕ

Используемые для замещения поврежденной костной ткани синтетические биоматериалы на основе апатитных фосфатов кальция (ФК), таких как гидроксиапатит (ГА) и трикальцийфосфат $(TK\Phi)$, вызывают большой интерес [1, 2], обусловленный их сродством к минеральной составляющей костной ткани – биогенному апатиту [3]. Биогенные апатиты костной ткани имеют мольное отношение Ca/P = 1.37 - 1.77 [4] за счет инкорпорации примесных ионов, в отличие от стехиометрического ГА Са₁₀(PO₄)₆(OH)₂ с мольным отношением Ca/P = 1.67 и апатитного TK Φ (араtitic TCP) $Ca_9HPO_4(PO_4)_5OH[5] c Ca/P = 1.50$. Подобные отклонения от стехиометрии характерны не только для апатитов природного происхождения, но и для синтетических апатитных ФК. По данным теоретических расчетов [6], беспримесный и бездефектный стехиометрический ГА с отношением Ca/P = 1.6(6) имеет моноклинную решетку $P2_1/b$. Однако у природных и синтетических апатитов сингония кристаллической решетки относится к гексагональному типу (Р6₃/m) [7] вследствие образования дефектов и/или инкорпорации примесных ионов, что позволяет отнести их к

нестехиометрическим ГА [6]. В отсутствие примесных ионов сингония апатитных ФК сохраняется при отношении 1.33 < Ca/P ≤ 1.67, что соответствует формуле $Ca_{10 - x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6 - x}(OH)_{2 - x}$ где $0 \le x < 2$ [8]. Устойчивость гексагональной сингонии ГА связана с гибкостью кристаллической решетки. способной дополнительно вмещать анионы F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SiO₄⁴⁻ и катионы от NH₄⁺ до La³⁺ и As⁵⁺ [3, 6, 9–12]. Именно гибкость решетки и многообразие возможных составов апатитных ФК обусловливают вариабельность параметров кристалличности, термической устойчивости, морфологии и растворимости материалов на их основе [6]. Известно, что у апатитного ТКФ отношение постоянных решетки a/cпревышает этот показатель у стехиометрического ГА на 0.22% [13]. Подобное искажение решетки является достаточным для увеличения растворимости от стехиометрического ГА с $K_{\Pi P} \sim 155$ [14] до апатитного ТК Φ с $K_{\Pi P}$ ~ 114. Кроме того, термодинамическая устойчивость апатитного ТКФ $(\Delta H^{f} = -12708 \text{ кДж/моль})$ меньше, чем стехиометрического ГА ($\Delta H^{f} = -13477$ кДж/моль) [15], что

соответствует повышенной реакционной способности и биоактивности апатитного ТКФ.

Одним из подходов к управлению составом биоматериалов на основе апатитных ФК является варьирование условий их осаждения и выделения [16]. Зависимость состава апатитов от величины рН, ионной силы, температуры, диэлектрической проницаемости маточного раствора и времени созревания [17] определяют физико-химические характеристики аморфного ΦΚ $(A\Phi K)$ $Ca_{x}H_{\nu}(PO_{4})_{z} \cdot nH_{2}O, n = 3.0-4.5$ [2], который в первую очередь образуется при жидкофазном синтезе ФК. В отсутствие примесных ионов мольное отношение Са/Р для АФК составляет 1.00-1.50 и зависит от величины рН и диэлектрической проницаемости среды осаждения. Метастабильная природа АФК обусловливает его склонность к гидролизу с образованием устойчивых фаз — от дикальцийфосфата дигидрата CaH-РО₄ · 2H₂O при рН 6 до стехиометрического ГА при pH 11. Апатитные ΦK образуются при pH \geq 9 из АФК с отношением Ca/P ≈ 1.50 (аморфный $TK\Phi$), структура которого представлена классическими кластерами Познера [17] Ca₀(PO₄)₆ nH_2O , n = 3.0-4.5.

Нарушение условий получения апатитных ФК способствует отклонению их состава от стехиометрического и образованию сопутствующих фаз, таких как СаО и кристаллический ТКФ $Ca_3(PO_4)_2$, что сопровождается изменением свойств материалов на их основе. Низкотемпературные апатиты являются рентгеноаморфными, поэтому фазовый состав и отношение Са/Р апатитных ФК оценивают по их превращениям после 800°С [7]. Высокая чувствительность фазового состава апатитов к условиям получения, а также их рентгеноаморфная структура обусловливают необходимость разработки единой схемы взаимных превращений АФК и апатитных ФК во избежание разночтений и несоответствий терминологии при их описании.

В настоящей работе исследованы фазовые переходы апатитных ФК в различных условиях жидкофазного синтеза, выделения и термообработки с целью разработки комбинированной идентификации и приведения к единообразию терминологии, встречающейся при их описании: однофазный/стехиометрический ГА, нестехиометрический/кальцийдефицитный ГА, многофазный ФК, аморфный/апатитный/кристаллический ТКФ. Для достижения поставленной цели апатитные ФК синтезировали в условиях индуцированных отклонений (скорость взаимодействия реагентов, время выдерживания осадков под маточным раствором, дегидратация) при сохранении величины рН осаждения 9 либо 11 и отношения Ca/P = 1.50 или 1.67.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ФК осуществляли взаимодействием растворимых солей Ca^{2+} и HPO_4^{2-} : $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma Aldrich) либо $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Carl Roth), $(NH_4)_2HPO_4$ (Carl Roth); величину pH регулировали добавлением раствора аммиака (0.907 г/см³, ч. д. а., База № 1 химреактивов, РФ).

Серия 1. Апатитные ФК получали в соответствии с широко используемыми методиками синтеза ГА [18–20] и ТКФ [21]. Осаждение ГА-1 осуществляли медленным смешиванием реагентов при рН 11 и мольном отношении Ca/P = 1.67, после чего осадок выдерживали под маточным раствором в течение 4 сут. Синтез ТКФ-1 проводили быстрым смешиванием реагентов при рН 9 и мольном отношении Ca/P = 1.50, осадок выдерживали под маточным раствором в течение 30 мин и отделяли на фильтре.

Серия 2. Синтез апатитных ФК проводили в условиях отклонения взаимодействия реагентов от вышеприведенных методик (серия 1) без изменения величины рН и отношения Са/Р. Синтез ГА-2 осуществляли быстрым смешиванием реагентов с последующим выдерживанием осадков под маточным раствором в течение 30 мин и фильтрованием. Осаждение ТКФ-2 проводили при медленном смешивании реагентов и выдерживании осадка под маточным раствором в течение 4 сут.

Серия 3. Образцы АФК синтезировали согласно известной методике [22] при варьировании величины рН осаждения и отношения Са/Р. Осадки получали быстрым смешиванием реагентов без выдерживания под маточным раствором и быстро отделяли на фильтре. Образцы АФК-1 и АФК-2 осаждали при рН 9 и Са/Р = 1.50, а образец АФК-3 – при pH 11 и Ca/P = 1.67. Осадки апатитных ФК и АФК промывали дистиллированной водой до рН 7.0-7.5, а образцы АФК-1 и АФК-3 дополнительно обезвоживали этанолом для предотвращения гидролиза. Образцы идентифицировали после высушивания при 60°С до ксерогелей с постоянной массой и последовательной термообработки на воздухе при 400, 600, 700, 800, 1000 и 1200°С в течение 2-5 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Advance D8 (Вгикег, Германия) с Си K_{α} -излучением, $\lambda = 1.5405$ Å. Фазовый состав образцов и размер кристаллитов определяли с использованием программного обеспечения DIF-FRAC.EVA. Дифрактограммы ФК сравнивали со стандартами ICDD PDF-2 и литературными данными: АФК [13], α -ТКФ #01-070-0364 [23], β -ТКФ #01-070-2065 [5], ГА #01-084-1998 [18, 24]. ИК-спектроскопию (**ИКС**) образцов осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с

АПАТИТНЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Параметр	Температура прогрева, °С								
Параметр	60	400	600	700	800	1000	1200		
Образец ГА-1									
Размер кристаллитов, нм	13.6	14.4	17.6	25.0	39.6	58.8	75.5		
Фазовый состав	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂								
Образец ГА-2									
Размер кристаллитов, нм	12.7	13.2	17.1	22.1	51.3	-	75.7		
Фазовый состав	$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$				$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$				
		$Ca_9(PO_4)_6$				α,β -Ca ₃ (PO ₄) ₂			
Образец ТКФ-1									
Размер кристаллитов, нм	8.5	8.5	8.6	61.0	61.0	62.0	45.0		
Фазовый состав	Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH Ca ₉ (PO ₄) ₆			β -Ca ₃ (PO ₄) ₂			α -Ca ₃ (PO ₄) ₂ β -Ca ₃ (PO ₄) ₂		

Таблица 1. Размер кристаллитов основной фазы ФК при различных температурах

использованием таблеток бромида калия (2 мг образца на 800 мг бромида калия). Положение полос в ИК-спектрах образцов сравнивали с литературными данными: АФК [22], α-ТКФ [23], β-ТКФ

[5, 25], ГА [5, 18, 24], пирофосфат-ион $P_2O_7^{4-}$ [5, 26]. Совмещенный термический анализатор STA 409 PC LUXX (Netzsch, Германия) применяли для проведения дифференциального термического анализа (ДТА) образцов на воздухе при скорости нагрева 10 град/мин с использованием для сравнения литературных данных: АФК [13], ГА [5, 24, 27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные различия между методиками получения образцов ГА-1 [18-20], ТКФ-1 [21] и АФК-1 [22] заключались в варьировании степени равновесности условий получения, которая увеличивалась при снижении скорости взаимодействия реагентов и увеличении времени выдерживания осадков под маточным раствором и наоборот. Синтез ГА-1 осуществляли в относительно равновесных условиях медленного взаимодействия реагентов (скорость введения HPO₄²⁻ ~ 10⁻⁵ моль/с) и длительного созревания осадка (в течение 4 сут), что позволило получить стехиометрический ГА – наиболее термодинамически устойчивый апатитный ФК [15]. Образец ТКФ-1 осаждали в неравновесных условиях быстрого взаимодействия HPO₄²⁻ (~0.1 моль/с) и выдерживали под маточным раствором в течение 30 мин, что способствовало образованию метастабильных фаз ФК.

По данным РФА (рис. 1а), основной фазой ГА-1 вплоть до 700°С является рентгеноаморфный апатит с размером кристаллитов 13.6–25.0 нм

(табл. 1), который на дифрактограммах представлен широкими рефлексами при $2\theta = 25.8^{\circ}$, 31.8° , 32.8° , 34.0° , 39.8° . Подобное уширение рефлексов обусловлено нарушением дальнего порядка [28] в структуре низкотемпературных апатитов, для описания которых подходит термин "аморфизированный", в отличие от "аморфных" соединений, которые на дифрактограммах представлены рентгеноаморфным гало вследствие полного отсутствия в структуре дальнего порядка. Дальнейшее нагревание до 1200°С сопровождается уменьшением ширины рефлексов ГА-1, что указывает на повышение кристалличности (табл. 1) гексагонального ГА в соответствии со схемой превращений (рис. 2, I).

Дифрактограммы ксерогеля ТКФ-1 после 60-600°С (рис. 1б) представлены уширенными рефлексами при 20 = 25.9°, 32.0°, 34.0°, 39.7° аморфизированного апатита с расчетным размером кристаллитов ~8.5 нм, который не кристаллизуется до 600°С (табл. 1). Причем апатит в составе ТКФ-1 характеризуется повышенной аморфизацией, т.е. пониженной кристалличностью в сравнении с однофазным ГА (рис. 1а), что может быть связано с присутствием аморфной фазы АФК (рис. 2, III), которая образуется в неравновесных условиях получения ТКФ-1 и является причиной устойчивости образца к термической кристаллизации. Смесь апатита и АФК в составе ТКФ-1 после 700-1000°С превращается в кристаллический β -ТК Φ , а после 1200°С – в α -ТК Φ (табл. 1).

Термообработка при $800-1200^{\circ}$ С апатита с Ca/P = 1.50 является распространенным способом получения индивидуальных α - и β -TK Φ , которые не могут быть получены жидкофазным осаждением напрямую (рис. 2, III). Термические



Рис. 1. Дифрактограммы ГА-1 (а), ТКФ-1 (б), АФК-1 (в) и АФК-2 (г, *1*), АФК-3 (г, *2*), ТКФ-2 (г, *3*), ГА-2 (г, *4*) после прогрева при различных температурах. * – ГА, $a - \alpha$ -ТКФ, $b - \beta$ -ТКФ.

превращения апатитных ФК при 800°С описывают [5, 7] уравнением реакции (1):

$$Ca_{10-x}(HPO_{4})_{x}(PO_{4})_{6-x}(OH)_{2-x} \rightarrow (1-x)Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2} + 3x\beta - Ca_{3}(PO_{4})_{2},$$
(1)

где $0 \le x \le 1$ характеризует нестехиометричность апатита (для ГА-1 x = 0, для ТКФ-1 x = 1). Соответственно, образец ГА-1 после высушивания представлен ГА с $Ca/P \approx 1.67$, который относят к "стехиометрическому" [18, 24] и характерным признаком которого является устойчивость к термическому превращению до 1300°С [2]. В случае ТКФ-1 образование β-ТКФ после 800°С соответствует преврашению апатитного ТКФ, который также считают стехиометрическим [29]. Апатитный ТКФ с x = 1 и нестехиометрические ГА с 0 << x < 1 характеризуются присутствием в их структуре катионных вакансий, поэтому их называют кальцийдефицитными апатитами (кд-ГА) [2, 8], что является достаточно удобным термином для обозначения различий между термодинамически

устойчивым стехиометрическим ГА с Са/Р \approx 1.67 и апатитными ФК с Са/Р < 1.67. Соответственно, параметр *x* представляет собой степень кальцийдефицитности ГА. В рамках данной работы термин "кальцийдефицитный" является более широким, чем "нестехиометрический", хотя наличие катионных вакансий характерно не для всех нестехиометрических ГА, как в случае фтор- и хлорзамещенных ГА [3, 4].

Наименее устойчивой метастабильной фазой Φ K является A Φ K, который получают в очень неравновесных условиях, задаваемых быстрым введением HPO₄²⁻ (~0.1 моль/с), дегидратацией этанолом и прогревом при 60–400°С для максимального подавления гидролиза. Аморфная фаза в составе A Φ K-1 при pH 9 не превращается в апатит в течение 30 мин и на дифрактограммах после 400°С (рис. 1в) характеризуется широким рентгеноаморфным гало при 2 θ = 25°–35°. Положение гало A Φ K обусловливает возможность его перекрывания с наиболее интенсивными апатитными



Рис. 2. Схема жидкофазных и твердофазных переходов ФК с Са/Р = 1.50-1.67 при рН осаждения 9-11.

рефлексами (рис. 1а, 1б), что подтверждает предположение об аморфизации апатита в составе ТКФ-1 (рис. 1б) за счет присутствия включений АФК. После 650°С АФК кристаллизуется в α -ТКФ ($\Delta H' = -4113 \text{ кДж/моль}$ [30]), который является термодинамически менее устойчивым по сравнению с β -ТКФ ($\Delta H' = -4121 \text{ кДж/моль}$), что подчиняется правилу ступеней Оствальда: продуктом фазового перехода является состояние с энергией, максимально близкой к исходной, а не наиболее устойчивое состояние [17, 23]. После 800–1000°С α -ТКФ превращается в β -ТКФ, который после 1200°С снова переходит в α -модификацию (рис. 2, IV).

Полученные физико-химические характеристики образцов ГА-1, ТКФ-1, АФК-1 использовали в качестве стандартов сравнения при идентификации образцов АФК-2, АФК-3, ГА-2, ТКФ-2, осаждаемых в условиях отклонения от известных методик. Отклонения условий получения образцов АФК-2 и АФК-3 от АФК-1 (pH 9, Ca/P = 1.50) создавали отсутствием обработки этанолом для АФК-2 (pH 9, Ca/P = 1.50) либо увеличением pH осаждения до 11 и отношения Ca/P до 1.67 для АФК-3, что сопровождалось частичным превращением аморфной фазы в аморфизированный апатит (рис. 1г, 400°С, кривые 1, 2). Образование апатита в составе АФК-2 при рН 9 подтверждает необходимость дегидратации АФК этанолом. В случае АФК-3 при рН 11 аморфная фаза частично превращается в апатит до обработки этанолом, что указывает на повышенную скорость данного превращения при рН 11 по сравнению с рН 9. Предполагается, что дегидратация этанолом способствует увеличению содержания включений аморфной фазы в образце АФК-3. В таком случае его повышенная кристалличность (рис. 1г. 400°С. кривая 2) в сравнении с АФК-2 (рис. 1г, 400°С, кривая 1) может быть связана с большим размером кристаллитов АФК-3, осажденного при рН 11, Са/Р = 1.67. Образцы АФК-2 и АФК-3 после 800°С представлены однофазным β-ТКФ (рис. 1г, 800° С, кривые 1, 2), что соответствует превращению апатитного ТКФ согласно уравнению реакции (1).

Образец ТКФ-2 осаждали при рН 9, Са/Р = = 1.50 в условиях медленного взаимодействия реагентов и длительного созревания, что способствовало образованию однофазного аморфизированного апатита (рис. 1г, 400°С, кривая 3). После 800°С образец ТКФ-2 представлен однофазным ГА (рис. 1г, 800°С, кривая 3), что указывает на неустойчивость апатитного ТКФ при его длительном выдерживании под маточным раствором (рис. 2, I). Превращение апатитного ТКФ в стехиометрический ГА происходит путем растворе-

ния-осаждения [6] с выделением ионов HPO_4^{2-} , причем движущей силой превращения является увеличение термодинамической устойчивости апатита при росте его отношения Ca/P.

Синтез ГА-2 проводили быстрым взаимодействием реагентов при рН 11, Са/Р = 1.67 и выдерживанием пол маточным раствором в течение 30 мин. Полученный апатит (рис. 1г, 400°С, кривая 4) при нагревании меньше склонен к кристаллизации, чем однофазный ГА (табл. 1), за счет присутствия включений АФК. Прогрев при 800°С способствовал превращению апатита в составе ГА-2 в смесь 75 мас. % ГА, 18 мас. % α-ТКФ и 7 мас. % β-ТКФ (рис. 1г, 800°С, кривая 4). Согласно уравнению реакции (1), такая смесь ГА и β -ТКФ формируется при разложении кд-ГА с $x \approx 0.1$, что указывает на неполноту созревания апатита в условиях получения ГА-2 (рис. 2, II). Образование α-ТКФ в составе ГА после 800°С наблюдалось ранее при синтезе ГА жидкофазным способом [31-33] и было связано с кристаллизацией ~19 мас. % включений АФК, стабилизированных в матрице основной фазы кд-ГА. Соответственно, образец ГА-2 после 400°С представлен бифазным композитом кд-ГА/АФК с Са/Р ≈ 1.62, который после 800°С превращается в многофазный композит ГА/α, β-ТКФ. В отличие от ГА-2, дополнительная фаза α-ТКФ не образуется после прогрева при 800°С бифазных композитов (апатитный ТКФ)/АФК в составе ТКФ-1 (рис. 1б) и АФК-2, АФК-3 (рис. 1г, 800°С, кривые 1, 2). Данный факт может свидетельствовать о дестабилизирующем влиянии основной фазы β-ТКФ на аллотропное превращение α-ТКФ, в отличие от стабилизирующего влияния фазы ГА в составе ГА-2.

По данным РФА образцов АФК-3, ГА-2, ГА-1 (pH 11, Ca/P = 1.67), увеличение степени равновесности условий получения ГА способствует увеличению отношения Ca/P конечного продукта от 1.50 до 1.67 (рис. 2, I).

Метод РФА позволяет идентифицировать системы кд-ГА/АФК, характерным признаком которых является уширение апатитных рефлексов по сравнению с однофазным стехиометрическим ГА, а также образование сопутствующей фазы α -ТКФ в апатитах с pH осаждения 11 после 800– 1200°С. Уширение рефлексов является ненадежным признаком присутствия аморфных включений, а образование фазы α -ТКФ не наблюдалось в апатитах с pH осаждения 9, что указывает на необходимость привлечения дополнительных методов анализа включений АФК в структуре апатитных ФК.

Метод ИКС позволяет выявлять функционально-групповые особенности апатитов и идентифицировать включения АФК в составе апатитных ФК. Символьные обозначения колебаний различных функциональных групп для удобства отмечали порядковыми индексами: ¹О–Р–О, ²О–Н апатита, ³Р–О(Н), ⁴Р–О–Р, ⁵О–С–О, ⁶Н– О–Н. ИК-спектры всех типов образцов (рис. 3) содержат полосы валентных асимметричных v_{as}^1 , симметричных v_s^1 , деформационных δ_a^1 и δ_b^1 колебаний О–Р–О иона РО₄^{3–}, а также полосы валентных v⁶ (3200–3600 см⁻¹) и деформационных δ^6 (1660 см⁻¹) колебаний Н–О–Н адсорбированной и структурной воды, удаление которой происходит после 400°С.

Стехиометрический ГА на ИК-спектрах ГА-1 (рис. 3а) представлен характеристическими полосами апатита v_{as}^1 (1090, 1040 см⁻¹), v_s^1 (956 см⁻¹), δ_a^1 (603, 566 cm⁻¹), δ_b^1 (472 cm⁻¹), валентных v^2 (3570 см⁻¹) и либрационных L² (633 см⁻¹) колебаний О-Н. Повышение температуры прогрева способствует кристаллизации апатита и уменьшению ширины полос колебаний О-Р-О и О-Н [34]. Полосы валентных асимметричных v_{as}^5 (1485, 1448, 1417 см⁻¹) и деформационных δ^5 (876 см⁻¹) колебаний О–С–О свидетельствуют о внедрении в структуру апатита ионов СО₃²⁻, источником которых является СО₂, растворенный в сильнощелочной среде при получении ГА-1. Карбонатное замещение в структуре ГА-1 относится к Б-типу [35] и сопровождается образованием катионных вакансий, что указывает на кальцийдефицитность ГА-1 по внедренным ионам CO₃²⁻ и под-тверждает условный характер стехиометричности полученного ГА. Удаление ионов СО₃²⁻ из структуры апатита наблюдается после 650°С.

Образец ТКФ-1 при 60–650°С на ИК-спектрах (рис. 36) представлен апатитными полосами v_{as}^{l} (1092, 1036 см⁻¹), v_{s}^{l} (961 см⁻¹), L^{2} (633 см⁻¹), δ^{2} (603, 565 см⁻¹), δ_{b}^{l} (472 см⁻¹) и плечом v^{3} при 876 см⁻¹ валентного колебания Р–О(Н) иона НРО₄²⁻, которые являются уширенными за счет присутствия включений АФК. Присутствие плеча v^{3} колебаний Р–О(Н) позволяет определить наличие отклонения отношения Са/Р апатитов от стехиометрического без термообработки образцов, что является одним из преимуществ метода ИКС по сравнению с РФА в идентификации апатитных ФК. После 400–650°С происходит



Рис. 3. ИК-спектры ГА-1 (а), ТКФ-1 (б), АКФ-1 (в) и АФК-2 (г, *1*), АФК-3 (г, *2*), ТКФ-2 (г, *3*), ГА-2 (г, *4*) после прогрева при различных температурах. О–Р–О (v_{as}^1 , v_s^1 , δ_a^1 , δ_b^1 ,), О–Н^{ГА} (v^2 , L^2), Р–О(Н) (v^3), Р–О–Р (v_s^4), О–С–О (v_{as}^5 , δ^5), Н–О–Н (v^6 , δ^6).

термолиз ионов HPO₄²⁻, на что указывает появление плеча при 723 см⁻¹ валентных симметричных колебаний P–O–P (v_s^4) иона P₂O₇⁴⁻ (рис. 2, III). Апатитный ТКФ после 800–1000°С полностью превращается в β-ТКФ, о чем свидетельствует отсутствие на ИК-спектрах полос колебаний O–H, P–O(H), P–O–P (рис. 36). После 1200°С полосы β-ТКФ v_{as}^1 (1120, 1080, 1044 см⁻¹), v_s^1 (973, 943 см⁻¹), δ_a^1 (607, 552 см⁻¹), δ_b^1 (496, 432, 414 см⁻¹) сменяются полосами α-ТКФ v_{as}^1 (1084, 1064, 990 см⁻¹), v_s^1 (960 см⁻¹), δ_a^1 (611, 597, 584, 563 см⁻¹), δ_b^1 (447, 409 см⁻¹). По данным ИКС, термические превращения ТКФ в диапазоне 60–1200°С протекают в несколько стадий согласно схеме (рис. 2, III).

На ИК-спектрах АФК-1 после 400°С (рис. 3в) наблюдаются характеристические полосы АФК:

 v_{as}^{1} (1049 см⁻¹), v_{s}^{1} (937 см⁻¹), δ_{a}^{1} (570 см⁻¹), δ_{b}^{1} (410 см⁻¹) колебаний О–Р–О. Плечо v_{s}^{4} (736 см⁻¹) иона $P_{2}O_{7}^{4-}$ указывает на внедрение ионов HPO₄²⁻ в структуру АФК-1, что связано с неполным взаимодействием реагентов в неравновесных условиях получения. После 650 и 1200°С на ИК-спектрах АФК-1 идентифицируются полосы α-ТКФ, а после 800–1000°С – полосы β-ТКФ. Дополнительно на ИК-спектрах АФК-1 после 650–1000°С присутствуют полосы v_{as}^{1} (1207, 1186, 1142 см⁻¹) и v_{s}^{4} (726 см⁻¹) иона $P_{2}O_{7}^{4-}$ в составе β-ТКФ, которые практически не наблюдаются у α-ТКФ.

Образцы АФК-2 и АФК-3 после 400°С (рис. 3г, кривые *1*, *2*) представлены уширенными полосами апатитного ТКФ, а после 800°С — полосами β -ТКФ. В случае АФК-2 на ИК-спектрах после 800°С (рис. 3г, кривая *I*) присутствуют полосы ионов Р2О7⁴⁻, что указывает на стабилизацию до-

полнительных ионов HPO_4^{2-} в образце до прогрева за счет неполного взаимодействия реагентов при pH 9. Отсутствие указанных полос на ИК-спектрах АФК-3 с pH осаждения 11 связано с тем, что основной ионной формой фосфорной кисло-

ты при pH 11 является ион PO₄³⁻, а при pH 9 – ион HPO₄²⁻ [36].

Составы ТКФ-2 и ГА-2 (рис. 3г, кривые 3, 4) после 400°С соответствуют карбонатзамещенному ГА с Б-типом замещения, ионы CO_3^{2-} из структуры которого удаляются после 800°С. Уширение апатитных полос на ИК-спектрах АФК-2, АФК-3, ГА-2 в сравнении с однофазным ГА (рис. 3а) обусловлено присутствием включений АФК. Отсутствие полос иона $P_2O_7^{4-}$ на ИК-спектрах АФК-3, ГА-2 (рис. 3г, кривые 2, 4) и ТКФ-1 (рис. 3б) после 800°С указывает на отсутствие дополнительных ионов HPO_4^{2-} до прогрева. Без ионов HPO_4^{2-} состав включений АФК эквивалентен аморфному ТКФ с Са/P = 1.50 (рис. 2, III).

Данные ИКС позволяют регистрировать присутствие включений АФК по уширению апатитных полос до прогрева, особенно полосы L^2 колебаний О—Н. Комбинированный анализ методами РФА и ИКС с использованием однофазного стехиометрического ГА в качестве образца сравнения можно считать достаточным для идентификации систем ГА/АФК, но существует потребность в надежном параметре, свидетельствующем о присутствии фазы АФК.

Поэтому образцы апатитов дополнительно исследовали методом ДТА, который позволяет регистрировать присутствие АФК в составе многокомпонентных смесей [13]. Кривые ДТА образцов ФК (рис. 4) группировали по условиям выделения: 1) ГА-1 и ТКФ-2 (рис. 4, кривые 1, 2) получали в равновесных условиях образования однофазного стехиометрического ГА; 2) ТКФ-1 и ГА-2 (рис. 4, кривые 3, 4) синтезировали в неравновесных условиях получения бифазных смесей кд-ГА/АФК; 3) АФК-3, АФК-2 и АФК-1 (рис. 4, кривые 5–7) осаждали в очень неравновесных условиях с дополнительной дегидратацией, которые обусловливали образование АФК либо смеси апатитный ТКФ/АФК.

Кривые ДТА стехиометрических однофазных апатитов первой группы (рис. 4, кривые 1, 2) характеризуются присутствием эндотермического пика дегидратации при 92–95°С и широкого экзотермического эффекта при 400–420°С структурной релаксации [28, 37], обусловленной уменьшением концентрации дефектов в структуре аморфизированных материалов при повышении температуры. Дальнейший нагрев ГА до 1000°С сопровождается его кристаллизацией без выраженных термических эффектов, что указывает на термическую устойчивость ГА-1 и ТКФ-2.

На кривых ДТА композитов кд-ГА/АФК в составе образцов второй группы (рис. 4, кривые 3, 4) пик дегидратации сдвинут до 100°С в сравнении с однофазными ГА (рис. 4, кривые 1, 2), это может быть связано с уплотнением апатитов второй группы в процессе фильтрования, что затрудняет удаление воды. При 400 и 420°С наблюдаются эффекты структурной релаксации, которые у апатитов второй группы (рис. 4, кривые 3, 4) обладают повышенной интенсивностью по сравнению с апатитами первой группы (рис. 4, кривые 1, 2) за счет неравновесных условий выделения, способствующих образованию большего количества структурных дефектов. Экзоэффекты у образцов второй группы при 655 и 696°С свидетельствуют о кристаллизации включений АФК, причем на ДТА-кривой ТКФ-1 данный эффект характеризуется повышенной интенсивностью из-за повышенной стабильности АФК в условиях осаждения ТКФ-1 (pH 9, Ca/P = 1.50) по сравнению с ГА-2 (pH 11, Ca/P = 1.67). Последующие эндоэффекты при 791 и 827°С обусловливает преимущественно твердофазное превращение кд-ГА по уравнению реакции (1).

Кривые ДТА образцов третьей группы (рис. 4, кривые 5-7) характеризуются эндоэффектом дегидратации, сдвинутым до 82-90°С, что обусловлено предварительной дегидратацией. Экзоэффекты при 433, 450 и 410°С свидетельствуют о структурной релаксации, а последующие широкие экзоэффекты при 713, 720 и 860°С – о преимушественной кристаллизации АФК. Экзоэффекты фазовых превращений на кривых ДТА третьей группы более интенсивные, а их максимумы сдвинуты в высокотемпературную область по сравнению с бифазными образцами второй группы (рис. 4, кривые 3, 4); это связано с повышенной стабилизацией АФК в матрице ГА в очень неравновесных условиях выделения с дополнительным обезвоживанием. Образец АФК-3 (рис. 4, кривая 5) характеризуется большим содержанием включений аморфной фазы в сравнении с АФК-2 (рис. 4, кривая 6) за счет дополнительной дегидратации этанолом.

Соответственно, присутствие на кривых ДТА экзотермических эффектов при 655–720°С позволяет надежно регистрировать включения АФК в составе апатитных ФК, полученных в неравновесных условиях. Причем увеличение количества аморфной фазы сопровождается увеличением интенсивности характеристического экзоэффекта и сдвигом его максимума в высокотемпературную область, что позволяет сравнивать количество фазы АФК в различных апатитах.



Рис. 4. Кривые ДТА образцов: *1* – ГА-1; *2* – ТКФ-2; *3* – ТКФ-1; *4* – ГА-2; *5* – АФК-3; *6* – АФК-2; *7* – АФК-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы апатитные ФК при рН 9-11, отношении Са/Р = 1.50-1.67, скорости взаимодействия HPO_4^{2-} 10⁻⁵-0.1 моль/с и выдерживании осадков под маточным раствором до 4 сут. Синтез в относительно равновесных условиях медленного взаимодействия реагентов HPO₄²⁻ (~10⁻⁵ моль/с) и созревания осадков в течение 4 сут способствовал образованию однофазного стехиометрического ГА с $Ca/P \approx 1.67$. В более неравновесных условиях получения комбинированный анализ методами РФА/ИКС/ДТА позволил установить факт формирования бифазных композитов на основе кд-ГА с Ca/P \leq 1.67 и AФK, которые после 800°C превращались в однофазный β-ТКФ либо смесь $\Gamma A/\alpha$, β -ТКФ. Формирование апатитного ТКФ с максимальным содержанием АФК наблюдалось

при быстром введении HPO_4^{2-} (~0.1 моль/с), отсутствии стадии созревания осадка под маточным раствором и дополнительной дегидратации этанолом с последующим прогревом при 400°С. В данных условиях уменьшение pH осаждения до 9 способствовало образованию однофазного AФK, содержащего ионы HPO_4^{2-} . На основании зависимости фазового и функционально-группового состава апатитных ФК от условий их осаждения, выделения и термообработки разработана единая схема их превращений при pH 9–11, Ca/P = = 1.50–1.67.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ "Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия" по заданию 2.1.04, НИР 7 на 2021-2025 гг. и гранта НАН Беларуси № 2021-27-173 на 2021 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Safronova T.V.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 5. Р. 443. [*Сафронова Т.В.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 467.] https://doi.org/10.1134/S002016852105006X
- Dorozhkin S.V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 6. P. 6529. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062
- 3. *Sakae T., Nakada H., LeGeros J.P.* // J. Hard. Tis Biol. 2015. V. 24. № 2. P. 111.
- https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111
- 4. Данильченко С.Н. // Вісник СумДУ. 2007. № 2. С. 33.
- 5. Destainville A., Champion E., Bernache-Assollant D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. № 1. P. 269. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00466-2
- 6. Uskoković V. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 46. P. 36614. https://doi.org/10.1039/C4RA17180B
- Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1191. https://doi.org/10.1134/S0022476619080018
- 8. Ishikawa K., Ducheyne P., Radin S. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1993. V. 4. № 2. P. 165. https://doi.org/10.1007/BF00120386
- Vignoles M., Bonel. G., Young R.A. // Calcified Tis. Int. 1983. V. 40. № 2. P. 64. https://doi.org/10.1007/BF02555707
- 10. Kruťko V.K., Kulak A.I., Musskaya O.N. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 4. Р. 429. [Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 427.]
- Makarova S.V., Bulina N.V., Prosanov I.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1831. https://doi.org/10.1134/S0036023620120116
- 12. Murzakhanov F.F., Mamin G.V., Goldberg M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 11. P. 729. https://doi.org/10.1134/S1070328420110044
- Zhang H., Zhang M. // Mater. Chem. Phys. 2011.
 V. 126. № 3. P. 642. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.067
- 14. Nikolenko M.V., Vasylenko K.V., Myrgorodska V.D. et al. // Processes. 2020. V. 8. № 9. P. 1009. https://doi.org/10.3390/pr8091009
- Martin R.I., Brown P.W. // J. Biomed. Mater. Res. 1997.
 V. 35. № 3. P. 299. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19970605)35:3<299::AID-JBM4>3.0.CO;2-C
- Trubitsyn M.A., Hung H.V., Furda L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 654. https://doi.org/10.1134/S0036023621050211
- Combes C., Rey C. // Acta Biomater. 2010. V. 6. № 9. P. 3362. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017
- Reputer Page S // L Dismod Mater Dec 200
- Koutsopoulos S. // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 62. № 4. P. 600. https://doi.org/10.1002/jbm.10280

- 19. Tsuber V.K., Lesnikovich L.A., Kulak A.I. et al. // Pharm. Chem. J. 2006. V. 40. № 8. Р. 455. [Цубер В.К., Лесникович Л.А., Кулак А.И. и др. // ХФЖ. 2006. T. 40. № 8. С. 48]. https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2
- Kruťko V.K., Kulak A.I., Lesnikovich L.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. V. 77. № 3. 2007. Р. 336. [Крутько В.К., Кулак А.И., Лесникович Л.А. и др. // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. № 3. С. 366.] https://doi.org/10.1134/S1070363207030036
- Musskaya O.N., Kulak A.I., Krut'ko V.K. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. Р. 117. [Мусская О.Н., Кулак А.И., Крутько В.К. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 88. № 2. С. 146.]
- 22. Somrani S., Rey C., Jemal M. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 4. P. 888. https://doi.org/10.1039/B210900J
- 23. *Carrodeguas R.G., De Aza S.* // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 10. P. 3536. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019
- 24. *Markovic M., Fowler B.O., Tung M.S.* // J. Res. NIST. 2004. V. 109. № 6. P. 553. https://doi.org/10.6028/jres.109.042
- 25. Jillavenkatesa A., Condrate Sr. R.A. // Spectroscopy Lett. 1998. V. 31. № 8. P. 1619. https://doi.org/10.1080/00387019808007439
- 26. Boonchom B., Nart P. // Mater. Lett. 2009. V. 63. № 20. P. 1709. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.05.026
- 27. Gross K.A., Gross V., Berndt C.C. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 1. P. 106. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02301.x
- 28. *Bethe H.A.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci. 1935. V. 150. № 871. P. 552. https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0122
- Chaair H., Heughebaert J.C., Heughebaert M. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 6. P. 895. https://doi.org/10.1039/JM9950500895
- Hurle K., Neubauer, Bohner M. et al. // Acta Biomater. 2015. V. 23. P. 338. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.05.026
- 31. *Huang Y., Huang W., Sun L. et al.* // Int. J. App. Cer. Tech. 2010. V. 7. № 2. P. 184. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02384.x
- Glazov I.E., Kruťko V.K., Kulak A.I. et al. // Mater. Today Comm. 2021. V. 27. P. 102224. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102224
- Глазов И.Е., Власов Р.А., Крутько В.К. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55. № 2. С. 135.
 - https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-135-141
- 34. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R. //* Biophys. J. 1991. V. 60. № 4. P. 786. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82113-0
- Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55. № 4. С. 391. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399
- Schrödter K., Bettermann G., Staffel T. et al. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. V. 26. P. 679.

https://doi.org/10.1002/14356007.a19 465.pub3

 Hill R.M., Dissado L.A. // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1982. V. 15. № 25. P. 5171. https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/25/010

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.149

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИРАЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК С ПЕРЕМЕННЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

© 2022 г. П. Н. Дьячков^{а,} *, Е. П. Дьячков^а

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

Поступила в редакцию 25.07.2021 г. После доработки 24.08.2021 г. Принята к публикации 27.08.2021 г.

С использованием закона электромагнитной индукции Фарадея рассчитан отклик электронов золотых хиральных трубок на внешнее переменное магнитное поле. В качестве примера взяты трубки Au (10, n_2) с 1 $\le n_2 \le 9$ и (20, n_2) с 1 $\le n_2 \le 19$ длиной 1000 Å. Рассчитаны зависимости индуцированной электродвижущей силы (ЭДС) и тока от амплитуды и частоты осциллирующего поля, ориентированного вдоль оси трубки. Установлено, что для получения достаточно большой ЭДС (~1 В/Тл) требуется переменное электромагнитное поле с частотами ~10¹⁴ Гц, попадающими в рентгеновскую область. В этом случае индуцированные токи лежат в интервале 0.21–2.1 мА/Тл для трубок (10, n_2) и в диапазоне 3–39 мА/Тл для трубок (20, n_2) большего диаметра. Нанотрубки ведут себя как рамочные наноантенны и могут использоваться для дизайна элементов наноэлектроники, в которых, например, необходима беспроводная передача рентгеновского излучения. Не исключена возможность их успешного применения в фототермической терапии рака.

Ключевые слова: хиральность, электромагнитные свойства, наносоленоиды, моделирование **DOI:** 10.31857/S0044457X22020039

введение

Развитие молекулярной электроники вызывает интерес к дизайну наномасштабных соленоидов, в которых винтовые потоки электронов способны генерировать электромагнитные поля, а под действием переменного магнитного поля могут возникать индукционные токи. Предыдущие расчеты показали, что идеальными наносоленоидами могут быть золотые одностенные хиральные нанотрубки [1–4]. Действительно, для создания наносоленоидов требуются материалы с винтовой структурой и высокой проводимостью, а все хиральные золотые нанотрубки удовлетворяют этим требованиям – они образованы спиральными атомными цепочками с винтовой периодичностью и обладают металлическим типом проводимости [1-7]. Благодаря винтовой геометрии хиральной нанотрубки прохождение переменного электрического тока в направлении ее оси сопровождается циклическим вращением электронов вокруг этой оси и, как следствие, образованипеременного электромагнитного поля в ем области трубки, а сама нанотрубка становится соленоидной наноантенной, излучающей в рентгеновском диапазоне [1-3]. Цель настоящей работы – рассчитать отклик электронов золотых хиральных трубок на внешнее переменное магнитное поле, что актуально с точки зрения

оценки хиральных Au нанотрубок как потенциальных принимающих наноантенн.

Заметим, что обычные макроскопические соленоиды используют и как передающие, и как принимающие магнитные рамочные антенны, а дизайн наноантенн в настоящее время является быстро развивающейся областью экспериментальных и теоретических исследований [6-12]. При этом чаще всего используют именно золотые наночастицы, на которых реализованы передающие и принимающие оптические наноантенны, работа которых основана на поглощении и излучении наночастицами света вилимого и ИК-лиапазона с возбуждением поверхностных плазмонов. В качестве примеров можно привести наноантенны в виде упорядоченного распределения золотых наноколец (коротких нанотрубок) и цилиндров на диэлектрической подложке [13, 14], наночастии полистирола с золотым покрытием. наноантенн, образованных парами связанных золотых треугольников [15], золотых слоев и нанопроводов на подложках и др. [16-19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим хиральную трубку в присутствии переменного магнитного поля с амплитудой B_0 и угловой частотой ω (рис. 1).



Рис. 1. Образование ЭДС и тока в золотой хиральной нанотрубке под действием переменного магнитного поля.

$$B = B_0 \exp(i\omega t). \tag{1}$$

Будем считать трубку достаточно длинной, такой, что концевыми эффектами можно пренебречь. Требуется рассчитать частотные зависимости индуцированной электродвижущей силы (ЭДС) и тока. Электромагнитные свойства такой системы должны зависеть от геометрии и электропроводности наноматериала.

Идеальная золотая нанотрубка выглядит как цилиндр, поверхность которого выложена правильными шестиугольниками, в центре которых расположены атомы золота (рис. 1). Пространственное расположение атомов Au в трубке определяется длиной связи Au—Au d = 2.9 Å и двумя положительными целыми числами (n_1, n_2) с $n_1 \ge n_2$, которые определяют ее радиус и ориентацию шестиугольников относительно оси трубки. Хиральными являются нанотрубки с $n_1 \ne n_2$ и $n_2 \ne 0$. Трубки обладают вращательной осью симметрии C_n , где n — наибольший общий делитель индексов *n*₁ и *n*₂. Описание геометрии хиральных нанотрубок резко упрощается при учете их винтовой симметрии, поскольку при этом можно определить минимальную ячейку, содержащую всего один атом Au, а вся структура нанотрубки воспроизводится поворотами этого атома вокруг оси д трубки на угол $2\pi/n$ и винтовыми трансляциями $S(h_z, w)$, которые представляют собой сдвиги вдоль оси z на расстояние h_z с одновременными поворотами на угол w, величины которых определяются индексами n₁ и n₂ [11]. Из-за винтовой симметрии хиральных трубок поворот на угол 2π сопровождается $2\pi/w$ сдвигами на расстояние $h_z(2\pi/w)$. Поэтому число оборотов атомных цепочек вокруг оси в расчете на единицу длины хиральной нанотрубки $v = nw/(2\pi h_z)$, где *n* отражает присутствие *п* эквивалентных цепочек из атомов Au в трубках с вращательной осью порядка п. Для двух рядов трубок Au (10, n_2) с 1 $\leq n_2 \leq 9$ и (20, n_2) с 1 $\leq n_2 \leq 19$, взятых в данной работе в качестве примера, значения v для различных значений n₂ приведены на рис. 2.

Воспользуемся законом электромагнитной индукции Фарадея, который гласит, что для любого контура индуцированная ЭДС равна скорости изменения магнитного потока, проходящего через этот контур, взятой со знаком минус. Откуда при ориентации осциллирующего магнитного поля $B = B_0 \exp(i\omega t)$ в направлении оси *z* для нанотрубки длиной *L* с площадью поперечного сечения *S* ЭДС может быть рассчитана по формуле:

$$\mathscr{E}(\omega) = \nu LSdB/dt = -i\nu LS\omega B_0 \exp(i\omega t). \quad (2)$$

Площадь *S* относится к свободному внутреннему пространству нанотрубки и оценивается по формуле $S = \pi r^2$, где $r = R - r_{VdW}$, а $r_{VdW} = 2.45$ Å – ван-дер-вальсов радиус атома золота.

С использованием единиц Тесла для B_0 , Å для внутреннего радиуса трубки *r* и ее длины *L* и Å⁻¹ для v формула для амплитуды колебаний ЭДС (в Вольтах) принимает следующий вид, который более удобен для наших вычислений:

$$\mathscr{E}(\omega) = -i\nu LS\omega B_0 \exp(i\omega t) \times 10^{-20} =$$

= $-i\mathscr{E}_0(\omega)\exp(i\omega t).$ (3)

В качестве первого примера рассмотрим нанотрубку Au (10, 1) длиной 1000 Å. В этом случае v = = 3.8 Å⁻¹, r = 2.41 Å, vLS = 69 × 10³ Å², и для получения достаточно большой ЭДС с отношением $\mathscr{C}_0/B_0 = 1$ В/Тл требуется переменное электромагнитное поле с частотой $f = \omega/2\pi = 2.3 \times 10^{14}$ Гц, попадающей в рентгеновскую область. На рис. 2 приведены значения \mathscr{C}_0/B_0 в зависимости от n_2 для девяти хиральных трубок (10, n_2) длиной 1000 Å при частоте магнитного поля $f = 10^{14}$ Гц. Значения ЭДС лежат в интервале от 0.18 для труб-



Рис. 2. Радиус внутренней области нанотрубки *r*, число витков v на единицу длины трубки, амплитуда индуцированной ЭДС \mathscr{E}_0 и тока J_0 при частоте поля $f = 10^{14}$ Гц и длине трубок 1000 Å.

ки (10, 5) до 1.6 В/Тл для трубки (10, 7). При той же частоте 10^{14} Гц для трубок (20, n_2) такой же длины, но бо́льших диаметров и с несколько большими значениями v отношения амплитуды ЭДС к амплитуде поля \mathcal{E}_0/B_0 лежат в интервале от 1.27 для трубки (20, 10) до 13.5 В/Тл для (20, 17).

Под действием переменного магнитного поля противоположные концы нанотрубки заряжаются, между ними возникает переменное напряжение U и осциллирует ток J. Если ток не уходит из нанотрубки, разность потенциалов между концами нанотрубки будет равна индуцированной ЭДС $U = \mathcal{C}$. В случае золотых нанотрубок типичная длина нанотрубки меньше, чем длина свободного пробега электронов, и обычно реализуется баллистический механизм переноса электронов, когда электроны туннелируют сквозь наноматериал и ток может быть рассчитан с помощью уравнения Ландауэра:

$$J(\omega) = N_{\rm F} G_0 \mathscr{E}(\omega), \qquad (4)$$

где $N_{\rm F}$ — количество каналов электронной проводимости в нанотрубке, равное числу точек пересечения дисперсионных кривых с уровнем Ферми наноматериала. Экспериментальные данные и расчеты зонной структуры золотых нанотрубок показали, что $N_{\rm F} \approx n_1 + n_2$ [2, 3]. Константа $G_0 =$ $= 2e^2/h = 7.748 \times 10^{-5}$ Ом⁻¹ — это квант проводимости. Подставляя уравнение (3) в (4), получаем следующее выражение для амплитуды J_0 индуцированного переменного тока $J(\omega) = -iJ_0(\omega)\exp(i\omega t)$ в зависимости от геометрии нанотрубки, амплитуды и частоты внешнего магнитного поля:

$$J_0(\omega)/B_0 = N_{\rm F}G_0 \mathcal{E}_0(\omega)/B_0. \tag{5}$$

Мы оценили типичные значения $J_0(\omega)/B_0$ (А/Тл) также на примере золотых трубок (10, n_2) и (20, n_2) длиной 1000 Å под действием магнитного поля с частотой $f = 10^{14}$ Гц. Результаты приведены на рис. 2. В первом случае значения $J_0(\omega)/B_0$ лежат в интервале 0.21–2.1 мА/Тл, а во втором – в диапазоне 3–39 мА/Тл, что, конечно, отражает увеличение площади поперечного сечения трубок, число витков на единицу длины трубки и каналов проводимости при переходе к трубкам (20, n_2).

Согласно уравнениям (3)—(5), амплитуды ЭДС и тока пропорциональны длине трубки L, амплитуде B_0 и частоте ω магнитного поля, поэтому приведенные на рис. 2 величины ЭДС и тока можно легко использовать для расчета отклика трубок (10, n_2) и (20, n_2) любой длины в присутствии магнитных полей любой амплитуды и частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хиральные золотые нанотрубки в присутствии переменного магнитного поля ведут себя как

принимающие рамочные антенны. В них возникают осцилляции ЭДС и тока, что может использоваться для дизайна элементов наноэлектроники. Заметим также, что в последнее время золотые нанотрубки и нанокольца используют в фототермической терапии рака [20-25]. Этот способ лечения применяется, например, при лучевой терапии рака кожи, когда наночастицы золота внедряют в клетки опухоли и выжигают пораженные ткани с помощью тепла, выделяемого при облучении частиц золота фотонными пучками. Используемое обычно в качестве источника энергии лазерное излучение видимой или ИКобласти иногда обладает недостаточной глубиной проникновения в ткани и малой энергией. Можно ожилать, что использование в качестве источника энергии переменного магнитного поля и хиральных золотых нанотрубок как приемников этого излучения может оказаться новым полезным приемом в такой терапии. Оптимальную для фототермической терапии частоту и энергию магнитного поля можно регулировать с помощью выбора длины, диаметра и хиральности нанотрубок.

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. *D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. Р. 1196. [Дьячков П.Н., Дьячков Е.П. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. C. 1073.] https://doi.org/10.1134/S0036023620070074
- D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. Р. 1735. [Дьячков П.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1522.] https://doi.org/10.1134/S0036023620110042
- D'yachkov E.P., D'yachkov P.N. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 42. P. 26005. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07610
- Khoroshavin L.O., Krasnov D.O., D'yachkov P.N., Kol'tsova E.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. Р. 783. [Хорошавин Л.О., Краснов Д.О., Дьячков П.Н., Кольцова Э.М. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 800.] https://doi.org/10.1134/S0036023617060110
- Oshima Y., Onga A., Takayanagi K. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 205503. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.205503

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИРАЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК

- Novotny L., van Hulst N. // Nat. Photonics. 2011. V. 5. P. 83. https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.237
- Shamraiz U., Raza B., Hussain H. et al. // Intern. Mater. Rev. 2018. P. 1743. https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1554991
- Drachev V.P., Kildishev A.V. et al. // Sci. Reports. 2018.
 V. 8. P. 780. https://doi.org/10.1038/s41598-017-19066-3
- Kausar A.S., Reza A.W., Latef T.A. et al. // Sensors. 2015. V. 15. P. 8787. https://doi.org/10.3390/s150408787
- Lameirinhas R.A.M., Torres J.P.N., Baptista A. // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 6837. https://doi.org/10.3390/app10196837
- Shkoldin V.A., Permyakov D.V., Golubok A.O. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. P. 012141. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012141
- Fischer U.C., Pohl D.W. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 458. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.458
- Lorente-Crespo M., Li Wang, Ortuño R. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2654. https://doi.org/10.1021/n1400798s
- 14. Schröter U., Dereux A. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 125420. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.125420
- 15. *Grosjean T., Mivelle M., Baida F.I. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1009. https://doi.org/10.1021/n1103817f

- Huck C., Toma A., Neubrech F. et al. // ACS Photonics. 2015. V. 2. № 4. P. 497. https://doi.org/10.1021/ph500374r
- Kabashin A.V., Evans P., Pastkovsky S. // Nat. Mater. 2009 V. 8. P. 867. https://doi.org/10.1038/nmat2546
- Yang J., Zhang J., Wu X. et al. // Opt. Express. 2007. V. 15. № 25. P. 16853. https://doi.org/10.1364/oe.15.016852
- *Zhou L., Wang Q.-J., Wu S. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2011. V. 28. № 3. P. 591. https://doi.org/10.1364/JOSAB.28.000587
- 20. Siddique S., Chow J.C.L. // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 3824. https://doi.org/10.3390/app10113824
- 21. Bai X., Wang Y., Son Z. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. 2480. https://doi.org/10.3390/ijms21072480
- Chen W., Zhan S., Yu Y. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 8567. https://doi.org/10.1002/adma.201602080
- 23. *Wang J., Wu X., She P. et al.* // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 1903.
- 24. Zhao N., Pan Y., Cheng Z. et al. // J. Innov. Opt. Health Sci. 2016. V. 9. P. 163000. https://doi.org/10.1142/S17935458163000444
- 25. *Ye S., Marston G., McLaughlan J.R. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. № 14. P. 2117. https://doi.org/10.1002/adfm.201404358

– ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pr₂Hf₂O₇ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2022 г. А. В. Гуськов^{а, *}, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^а, А. В. Тюрин^а, К. С. Гавричев^а

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

> Поступила в редакцию 17.08.2021 г. После доработки 14.09.2021 г. Принята к публикации 21.09.2021 г.

Методами релаксационной и адиабатической калориметрии измерена молярная теплоемкость гафната празеодима со структурой пирохлора в интервале температур 2.4–345.6 К. Рассчитаны термодинамические функции Pr₂Hf₂O₇, оценена величина аномальной энтропии в области 0–20 К. Определен общий вид аномальной теплоемкости при температурах 20–300 К.

Ключевые слова: гафнат празеодима, пирохлоры, теплоемкость, термодинамические функции **DOI:** 10.31857/S0044457X22020052

введение

Двойной высокотемпературный оксид Pr₂Hf₂O₇ структурного типа пирохлора (Fd3m) – единственное соединение в системе Pr₂O₃-HfO₂ [1]. Из приведенной в работе [2] диаграммы системы Pr_2O_3 -HfO₂ следует, что $Pr_2Hf_2O_7$ при температурах порядка 1873 К характеризуется областью гомогенности ~10 мол. %, а выше 2473 К претерпевает разупорядочение и превращается в твердый раствор структурного типа дефектного флюорита (Fm3m). По мнению авторов [3, 4], гафнат празеодима конгруэнтно плавится при температуре 2613 ± 30 К. Других превращений во всей температурной области существования гафната празеодима не обнаружено, кроме магнитных превращений в области самых низких температур (<10 K), характерных для соединений лантаноидов, за исключением лантана и лютеция [5]. Физические свойства гафната празеодима в низкотемпературной области изучали с точки зрения образования квантовой системы спинового льда [6, 7]. Для этих же целей в работах [8, 9] были выращены образцы монокристаллического Pr₂Hf₂O₇ с параметром кубической решетки типа пирохлора 10.68411(2) и 10.6727(1) Å соответственно. При температурах 0.5-20 К были проведены исследования магнитной восприимчивости и изотермической намагниченности, а также молярной теплоемкости при 1.8-300 [6, 9] и 0.35-10.0 К [7] методом релаксационной калориметрии. Магнитные превращения приводят к возрастанию теплоемкости при понижении температуры от 10 К. К сожалению, в численном виде, необходимом для расчета

термодинамических функций гафната празеодима, данные по температурной зависимости теплоемкости в этих работах не представлены. Помимо магнитных превращений в низкотемпературной области (<10 К) кристаллические соединения лантаноидов, за исключением лантана и лютеция, характеризуются избыточной теплоемкостью (C_{exc}), обусловленной взаимодействием 4fэлектронов с кристаллическим полем (аномалия Шоттки, *C*_{*Sch*}) [10–13]. Авторами [6] проанализирована температурная зависимость избыточной теплоемкости гафната празеодима ($C_{Sch}(T)$) в области 1.8-300 К вычитанием решеточной теплоемкости Pr₂Hf₂O₇, оцененной из теплоемкости La₂Hf₂O₇. Показано наличие плавного максимума при 50 К на кривой избыточной теплоемкости $C_{exc}(T)$ и ее дальнейшее возрастание при повышении температуры.

Цель настоящего исследования — измерение молярной теплоемкости $Pr_2Hf_2O_7$ структурного типа пирохлора методами релаксационной и адиабатической калориметрии в области низких температур, расчет термодинамических функций (приращения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса), а также определение температурной зависимости вклада аномальной теплоемкости и величины избыточной энтропии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат празеодима получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили оксид празеодима Pr₆O₁₁ (99.99 мас. %), диок-


Рис. 1. Дифрактограмма гафната празеодима (пирохлор), a = 10.671(9) Å, $\lambda(CuK_{\alpha}) = 1.5418$ Å.

сид гафния (99.99 мас. %) производства ООО "Ланхит", соляная кислота (35-38 мас. %, ос. ч. 20-4) и раствор аммиака (25-28 мас. % NH₄OH, ос.ч.) производства ООО "Химмед". Синтез, методы измерения термического расширения, теплоемкости и обработки результатов подробно описаны в работах [14, 15]. Полученный в результате окончательного прокаливания при 1550 К (4 ч) образец, по данным химического анализа, имел состав Pr_{1.94}Hf₂O_{6.91} (величина индекса при кислороде рассчитана исходя из соотношения оксидов металлов). Такое отклонение от стехиометрии по соотношению оксидов, по нашей оценке, не может внести существенной погрешности в величину теплоемкости [16]. Проведенные дифракционные (рис. 1) исследования показали, что полученный однофазный образец имеет кубическую структуру типа пирохлора с параметром решетки a = 10.671(9) Å, удовлетворительно соответствующим данным [9]. Расчет по методу Дебая—Шеррера и растровая электронная микроскопия показали (рис. 2), что образец не является наноразмерным и поправок на размерный фактор вводить не требуется. Молекулярную массу рассчитывали из атомных масс [17], она составила 750.79112 г/моль. Измерения молярной теплоемкости методом релаксационной калориметрии (2.9—35.0 K) проводили с помощью автоматизированного комплекса измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9 (США). Измерения адиабатическим методом (4.6—346 K) осуществляли в автоматическом низкотемпературном калориметре БКТ-3 АОЗТ "Термис" (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молярная теплоемкость гафната празеодима структурного типа пирохлора измерена методом релаксационной калориметрии в 24 точках в интервале температур 2.9—35.0 К и методом адиабатической калориметрии в 136 точках в диапазоне 4.6—345.6 К (табл. 1, рис. 3).

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости гафната празеодима в интервале 3.0—345 К сглажены с использованием линейной комбинации ортонормированных полиномов [18]:

$$C_{p} = \sum A_{i} \left[1 - \exp(-0.001T) \right]^{i}, \qquad (1)$$

коэффициенты которых приведены в табл. 2.

Оценка теплоемкости в интервале температур 0–3 К проведена с дополнительным использованием графических данных работы [7] в предположении отсутствия аномалий в области 0–0.5 К. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции гафната празеодима в интервале 0–345 К (табл. 3).

Температурная зависимость теплоемкости гафната празеодима имеет гладкий S-образный вид и при температурах выше ~20 К не содержит



Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца гафната празеодима (пирохлор).

 C_n , Дж моль⁻¹ К⁻¹ Т. К C_n , Дж моль⁻¹ K⁻¹ *T*, K C_n , Дж моль⁻¹ К⁻¹ *T*, K Релаксационная калориметрия (RC) 34.97 26.15 13.80 3.013 5.36 2.249 12.29 4.77 2.359 20.30 2.450 31.17 15.89 10.94 2.487 27.69 2.131 4.23 24.63 12.85 9.71 1.961 3.77 2.597 21.92 9.639 8.63 1.920 3.36 2.710 19.50 7.095 7.63 1.947 2.99 2.776 6.79 2.025 2.850 17.37 5.249 2.67 6.03 2.39 2.894 15.47 3.915 2.128 Адиабатическая калориметрия (АС) 4.56 2.29 53.85 51.84 157.8 162.5 4.63 2.41 55.5 53.97 161.3 165.2 4.74 2.4 57.16 56.07 164.8 167.9 4.85 2.35 58.82 58.20 168.3 170.4 4.97 2.34 60.48 60.39 171.8 172.9 5.17 2.28 62.13 62.61 175.3 175.4 5.45 2.23 63.80 64.75 178.7 177.8 5.74 2.18 65.46 66.73 182.3 180.2 6.03 2.12 67.12 68.79 185.8 182.5 6.44 2.03 68.78 70.91 189.3 184.7 7.05 1.99 192.8 186.9 70.44 72.82 7.84 1.93 72.30 75.09 196.3 189.1 8.78 1.88 74.36 77.50 199.8 191.2 193.6 9.71 1.91 76.43 80.19 203.9 78.49 82.78 208.3 196.1 10.62 2.0011.51 2.16 80.56 85.17 212.6 198.5 12.46 2.4382.63 87.46 217.0 200.9 2.71 89.46 221.3 202.8 13.33 84.71 14.20 3.07 86.78 92.02 225.6 205.0 94.89 229.8 207.3 15.05 3.49 88.85 3.99 97.03 234.2 209.3 15.90 90.93 92.37 238.5 16.75 4.56 211.5 86.20 17.58 5.17 88.41 94.92 242.8 213.6 18.41 5.86 90.63 97.46 247.1 215.8 19.25 92.85 99.99 251.3 217.7 6.64 20.07 7.40 95.08 102.5 255.6 219.5 8.73 97.32 105.0 259.8 221.3 21.38 99.57 22.95 10.50 107.5 263.9 223.1 24.53 12.35 102.5 110.6 268.1 224.8 272.3 226.4 26.11 14.31 105.9 114.4 27.70 16.32 109.4 118.1 276.4 228.0 29.30 18.41 112.9 121.7 280.5 229.6 284.6 30.91 20.67 106.7 115.2 231.0 32.52 22.91 110.6 119.3 288.7 232.6 34.14 25.04 114.2 123.1 292.7 234.1 35.76 27.22 117.8 126.7 296.8 235.4 37.39 29.63 300.7 236.8 121.3 130.3 39.02 31.90 124.9 133.7 304.6 238.2 40.66 34.10 128.4 137.2 311.0 240.3 42.3 36.31 132.0 140.5 318.4 242.7 43.94 38.51 135.6 143.8 324.8 244.6 45.58 40.75 139.2 147.0 331.8 246.7 47.24 43.01 142.8 150.2 338.4 248.6 48.89 45.25 146.5 153.3 345.6 250.6 50.54 47.47 150.9 157.0 52.19 49.66 154.4 159.8

Таблица 1. Экспериментальная теплоемкость гафната празеодима по результатам адиабатической и релаксационной калориметрии, М.м. = 750.79112 г/моль, *p* = 101.3 кПа



Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости $Pr_2Hf_2O_7$: 1 – адиабатическая калориметрия, 2 – релаксационная калориметрия; на вставке область температуры 0–20 К: 1 – адиабатическая калориметрия, 2 – релаксационная калориметрия, 3 – данные [7], 4 – теплоемкость La₂Hf₂O₇ [18].

признаков структурных переходов. Низкотемпературная область (0–20 К, вставка на рис. 3), напротив, характеризуется вполне ожидаемым аномальным поведением теплоемкости $Pr_2Hf_2O_7$, которое впервые было экспериментально зафиксировано в работах [6–9]. На рис. 3 (вставка) представлены экспериментальные значения теплоемкости, полученные нами методами адиабатической

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующего полинома C_p (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = $\Sigma A_i [1 - \exp(-0.001 T)]^i$ (уравнение (1)) для интервала температур 3.0–345 К

i	A_i
0	0.381986
1	-0.69561
2	-2.04339
3	4.640465
4	-2.38401
5	5.74687
6	-8.67931
7	8.740106
8	-6.02801
9	2.860411
10	-8.57257
11	1.787394
12	-2.03701
13	9.631161

(кривая 1) и релаксационной (кривая 2) калориметрии, и данные (кривая 3), приведенные в работе [7] в графическом виде. Из рисунка видно, что все три типа данных хорошо согласуются между собой. Кривая теплоемкости характеризуется максимумом при ~2 К и минимумом при ~8.6-8.8 К. Для сравнения на рис. 3 (вставка) приведена полученная нами [19] температурная зависимость теплоемкости гафната лантана, которая определяется практически только решеточной составляющей C_{lat}, так как аномальные явления у La₂Hf₂O₇ отсутствуют [10]. В области температур около 20 К и выше теплоемкости La₂Hf₂O₇ и Pr₂Hf₂O₇ (вставка на рис. 3) достаточно близки. Это может быть вызвано разнонаправленностью действия на теплоемкость факторов увеличения массы лантаноида и лантаноидного сжатия. По нашей оценке, влияние магнитных аномальных явлений на теплоемкость гафната празеодима заканчивается около 20 К, что позволяет оценить избыточную энтропию как

$$S_{exc} \approx \Delta S (20 \text{ K}) =$$

= $S (Pr_2Hf_2O_7, 20 \text{ K}) - S (La_2Hf_2O_7, 20 \text{ K}).$

Используя результаты настоящей работы и данные [18], получим

$$S_{exc} \approx \Delta S(20 \text{ K}) =$$

= 12.60 – 2.51 = 10.09 Дж моль⁻¹ K⁻¹

В соединениях празеодима различного состава и структуры в области самых низких температур

ГУСЬКОВ и др.

<i>Т</i> , К	C_p° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S^{\circ}(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0 \text{ K}), $ Дж моль ⁻¹	$\Phi^{\circ}(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
0.1	0.42	0.21	0.021	0.000
0.2	0.84	0.63	0.084	0.210
0.3	1.26	1.05	0.19	0.420
0.4	1.70	1.47	0.34	0.628
0.5	2.10	1.90	0.53	0.846
0.6	2.50	2.32	0.76	1.057
0.7	2.80	2.73	1.02	1.267
0.8	2.95	3.11	1.31	1.470
0.9	3.04	3.46	1.61	1.670
1.0	3.16	3.79	1.92	1.869
1.2	3.24	4.37	2.56	2.236
1.4	3.27	4.88	3.21	2.586
1.6	3.26	5.31	3.87	2.894
1.8	3.27	5.7	4.52	3.189
2.0	3.26	6.04	5.17	3.454
2.5	3.10	6.76	6.76	4.058
3	2.917	7.31	8.28	4.551
4	2.603	8.121	11.04	5.361
5	2.322	8.679	13.50	5.979
6	2.091	9.085	15.70	6.468
7	1.923	9.397	17.71	6.867
8	1.829	9.649	19.59	7.200
9	1.817	9.864	21.41	7.485
10	1.891	10.06	23.27	7.733
15	3.624	11.08	36.15	8.670
20	7.458	12.60	63.10	9.445
25	12.88	14.83	113.4	10.29
30	19.28	17.73	193.5	11.28
35	26.16	21.21	307.0	12.44
40	33.16	25.16	455.3	13.78
45	40.08	29.47	638.4	15.28
50	46.83	34.04	855.8	16.92
60	59.80	43.74	1389	20.59
70	72.29	53.9	2050	24.61
80	84.5	64.35	2834	28.93
90	96.42	74.99	3739	33.45
100	107.9	85.75	4761	38.14
110	118.8	96.55	5895	42.96
120	129.0	107.3	7135	47.84
130	138.6	118.0	8474	52.82
140	147.6	128.6	9906	57.84
150	156.1	139.1	11430	62.93
160	164.2	149.5	13030	68.08
170	171.7	159.6	14710	73.09

Таблица 3. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции гафната празеодима (пирохлор)

<i>Т</i> , К	C_p° , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$S^{\circ}(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0 \text{ K}), $ Дж моль ⁻¹	$\Phi^{\circ}(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
180	178.7	169.7	16460	78.26
190	185.3	179.5	18280	83.29
200	191.3	189.2	20160	88.39
210	196.9	198.6	22100	93.34
220	202.3	207.9	24100	98.35
230	207.4	217	26150	103.3
240	212.3	225.9	28250	108.20
250	217.0	234.7	30390	113.13
260	221.4	243.3	32590	118.0
270	225.6	251.7	34820	122.7
280	229.4	260.0	37100	127.5
290	233.0	268.1	39410	132.2
298.15	235.9 ± 1.2	274.6 ± 2.9	41320 ± 230	136.0 ± 21.5
300	236.5	276.1	41760	136.9
310	240.0	283.9	44140	141.5
320	243.3	291.6	46560	146.1
330	246.2	299.1	49000	150.6
340	248.9	306.5	51480	155.1
345	250.4	310.1	52730	157.3

Таблица 3. Окончание

Примечание. Курсивом выделены модельные значения при температурах ниже экспериментально изученных; $\Phi^{\circ}(T) = S^{\circ}(T) - [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0 \text{ K})]/T$.

могут наблюдаться различные явления: переход из одного магнитного состояния в другое с завершенной переориентацией спинов (например, антиферропарамагнетик у фосфата гадолиния [20]), переход в состояние спинового льда (Pr₂Sn₂O₇ [21]), аномалия Шоттки (например, в Pr(OH)₃) [12]), которые характеризуются различной избыточной энтропией. В отличие от перехода парамагнетик-антиферромагнетик, являющегося кооперативным явлением, что определяет относительно узкий температурный интервал протекания такого перехода, при превращении в спиновый лед происходит специфическое упорядочение спинов, аналогичное структуре льда. Аномалия Шоттки имеет иную природу, так как для нее отмечается некооперативный характер. При увеличении температуры происходит постепенное заполнение вышележащих электронных уровней, что приводит к появлению аномальной теплоемкости в виде плавного максимума (bell-like shape). Поскольку энергетические уровни в электронном спектре различных соединений магнитных лантаноидов могут существенно различаться, вид аномальной теплоемкости и температура ее максимумов различны. В отличие от магнитных переходов, имеющих кооперативный характер, который определяет относительно узкий температурный интервал их протекания, аномальная теплоемкость Шоттки присутствует во всей температурной области существования вещества, поэтому ее термодинамические характеристики могут оказывать существенное влияние на расчет энергии Гиббса в широком температурном диапазоне.

Полученное значение избыточной энтропии не позволяет однозначно определить природу аномалии: авторы [6–9] говорят о ее магнитном происхождении, тогда как авторы [12], обнаружившие аналогичную аномалию для $Pr(OH)_3$, считают ее суперпозицией антиферромагнитной аномалии и аномалии Шоттки – взаимодействия 4*f*-электронной оболочки с кристаллическим полем $Pr(OH)_3$. Кроме того, в работах [6–9] обсуждается возможность образования спинового льда у $Pr_2Hf_2O_7$, при этом ожидаемое значение избыточной энтропии для состояния спинового льда составляет [22]:

$$S = 2S_{\text{Ln}} =$$

 $= 2R[\ln 2 - (1/2)\ln(3/2)] = 8.155 Джмоль⁻¹ K⁻¹.$

Таким образом, основываясь на том, что полученная величина избыточной энтропии у $Pr_2Hf_2O_7$ меньше расчетного значения (2*R*ln2 = 11.52 Дж моль⁻¹ K⁻¹), можно предположить переход в состояние спинового льда. Однако пря-

мых доказательств существования спинового льда у гафната празеодима, так же как и у $Pr_2Zr_2O_7$ [23], пока не найдено.

С другой стороны, аномалия теплоемкости $Pr_2Hf_2O_7$ в области >20 К достаточно хорошо может быть описана как аномалия Шоттки. Вклад аномалии Шоттки в теплоемкость однозначно обнаруживается при более высоких температурах. Определить общий вид температурной зависимости избыточной теплоемкости C_{exc} можно двумя способами [10, 24]. Первый способ – расчет избыточной теплоемкости по частотам электронных уровней из спектроскопических данных [5, 10], второй – предварительная оценка решеточной теплоемкости C_{lat} и вычитание ее из измеренной теплоемкости [25]:

$$C_{exc} \approx \Delta C_p = C_p - C_{lat}$$

Как было отмечено выше, решеточная теплоемкость гафната празеодима приблизительно совпадает с теплоемкостью гафната лантана $C_{lat} \approx C_p (\text{La}_2 \text{Hf}_2 \text{O}_7)$, и определить общий вид аномального вклада в теплоемкость можно по разности:

$$C_{esc} \approx \Delta C_p = C_p (\Pr_2 Hf_2 O_7) - C_p (La_2 Hf_2 O_7).$$

Температурная зависимость аномальной теплоемкости в области 0-300 К, на которой виден ряд пологих максимумов, показана на рис. 4. Нами дано описание полученной зависимости аномальной теплоемкости с помощью предложенной ранее зависимости для описания теплоемкости в модели Шоттки [25] как суммы вкладов (кривая 5) от уровней с частотами 90 (кривая 2), 350 (кривая 3) и 700 см⁻¹ (кривая 4):

$$C_{Sch} = R(\Delta/T)^2 e^{\Delta/T} / (1 + e^{\Delta/T})^2,$$
 (2)

где Δ — разность энергий между уровнями.

Можно видеть, что избыточная теплоемкость, рассчитанная как разность теплоемкостей гафнатов празеодима и лантана, описывается суммой от трех вкладов с неопределенностью, не превышающей погрешности экспериментального измерения теплоемкости $Pr_2Hf_2O_7$, хотя вид постоянно увеличивающейся кривой в области температур около 300 К позволяет предположить наличие в спектре уровней с бо́льшими энергиями. Полученные при описании избыточной теплоемкости оценочные значения частот удовлетворительно коррелируют с величинами для Pr_2O_3 [26] и $PrPO_4$ [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и охарактеризован гафнат празеодима со структурой пирохлора (*Fd3m*). Методами релаксационной и адиабатической калориметрии измерена его молярная теплоемкость в температурном интервале 2.4–345.6 К. С учетом



Рис. 4. Вид температурной зависимости избыточной теплоемкости: 1 – избыточная теплоемкость, рассчитанная как разность экспериментальной и решеточной теплоемкости $\Pr_2Hf_2O_7$ (вертикальные штрихи – неопределенность расчета избыточной теплоемкости гафната празеодима). Вычисленный по уравнению (2) вклад теплоемкости для частот: 2 - 90, 3 - 350, 4 - 700 см⁻¹, 5 - сумма рассчитанных вкладов.

литературных данных по теплоемкости в интервале 0.5-10 К и сглаженных значений температурной зависимости теплоемкости $Pr_2Hf_2O_7$ выполнен расчет энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса, которые

при 298 К составляют: C_p° (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = 235.9 ± 1.2, S° (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = 274.6 ± 2.9, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0 \text{ K})$ (Дж моль⁻¹) = 41320 ± 230, Φ° (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = 136.0 ± 21.5. Оценена избыточная энтропия $S_{exc} \approx 10.09$ Дж моль⁻¹ K⁻¹ при 0–20 К. Определен общий вид аномалии теплоемкости при температурах >20 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025, https://rscf.ru/en/project/18-13-00025) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363.

https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009

- Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
- Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. С. 1530.
- Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 91.
- Tari A. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. Imperial College Press, 2003. 211 p. https://doi.org/10.1142/9781860949395 0006
- Anand V.K., Opherden L., Xu J. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 144415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.144415
- Sibile R., Lhotel E., Hatnean M.C. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 024436.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024436
- Hatnean M.C., Sibile R., Lees M.R. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 075902. https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/7/075902
- 9. Anand V.K., Islam A.T.M.N., Samartzis A. et al. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 498. P. 124. https://doi.org/10.1016/J.jcrysgro.2018.06.011
- Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 305. https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90060-5
- Sommers J.A., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. P. 1115. https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90119-1
- Chirico R.D., Westrum E.F., Gruber J.B., Warmkessel J. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 835. https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90064-8
- Gruber J.B., Burriel R., Westrum E.F. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 1964. https://doi.org/10.1063/1.460993
- 14. Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. [Рюмин М.А., Никифо-

рова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102.] https://doi.org/10.1134/S0020168520010148

- Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052
- Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072
- 17. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051. https://doi.org/10.1351/pac200678112051
- Гуревич В.М., Хлюстов В.Г. // Геохимия. 1979. Т. 6. С. 829.
- Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 64. P. 1436. https://doi.org/1134/S0036023619110068 [Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1210.]
- Popa K., Jutier F., Wastin F., Konings R.J.M. // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. P. 1306. https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.02.006
- Matsuhira K., Hinatsu Y., Tenya K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. P. 1576. https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1576
- 22. Lau G.C., Freitas R.S., Ueland B.G. et al. // Nature Physics. 2006. V. 2. P. 249. https://doi.org/10.1038/nphys270
- 23. *Hallas A*. // Ho₂Ge₂O₇ and Pr₂Zr₂O₇: A tale of two spin ices. University of Manitoba (Canada), 2013.101 p.
- 24. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1891. https://doi.org/1034/S0036023620120207 [*Tiopun A.B., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1668.]
- 25. Westrum E.F. Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209. https://doi.org/10.1007/BF01914288
- 26. Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F. Jr., Zandi B. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 457. https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0860
- Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 131. https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.07.031

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.015.3+544.013+542.06

ТРИАНГУЛЯЦИЯ В СИСТЕМЕ Li₂ZnP₂O₇-Na₂ZnP₂O₇-K₂ZnP₂O₇

© 2022 г. М. А. Петрова^{а, *}, О. Ю. Синельщикова^а

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

**e-mail: maya_petrova@inbox.ru* Поступила в редакцию 31.05.2021 г. После доработки 28.07.2021 г. Принята к публикации 04.08.2021 г.

Целесообразность изучения фазовых диаграмм состояния фосфатных систем щелочных элементов и цинка определяется перспективой их использования в качестве катализаторов, ионных проводников, люминофоров, твердотельных лазеров, пьезоэлектрических и других материалов с ценными для практики свойствами. Методом рентгенофазового анализа исследовано фазообразование в частных разрезах LiNaZnP₂O₇—NaKZnP₂O₇ и LiNaZnP₂O₇—K₂ZnP₂O₇ тройной системы Li₂ZnP₂O₇—Na₂ZnP₂O₇—K₂ZnP₂O₇—K₂ZnP₂O₇—M^{*}₂ZnP₂O₇—LiNaZnP₂O₇ (NaKZnP₂O₇, Na₂ZnP₂O₇), а также данных, полученных в настоящей работе, проведена триангуляция тройной системы Li₂ZnP₂O₇—Na₂ZnP₂O₇—K₂ZnP₂O₇ в области, ограниченной соединениями Na₂ZnP₂O₇, LiNaZnP₂O₇, LiKZnP₂O₇ и K₂ZnP₂O₇ (0 ≤ *x* ≤ 0.8, 0.2 ≤ *y* ≤ 1.0) на основе NaKZnP₂O₇ (пр. гр. *P*4₂/*mnm*). По результатам исследования уточнена диаграмма состояния системы Li₂ZnP₂O₇.

Ключевые слова: цинкофосфаты щелочных металлов, триангуляция, твердые растворы **DOI:** 10.31857/S0044457X2202012X

введение

Исследование фосфатов щелочных металлов и цинка обусловлено их значением для практики, например, для получения стекол, керамики [1-7], ионных проводников [8–11], сегнето- и пьезоэлектрических материалов [1], люминофоров, в том числе применимых для лазерной техники [6, 12–19] и в других специальных областях. Одна из возможностей расширения круга новых индивидуальных фаз и фаз переменного состава с ценными свойствами – использование различных типов изоморфных замещений как в катионной, так и в анионной подрешетке [20-24]. С этой точки зрения определенный интерес представляет изучение фазовых соотношений в соответствующих фосфатных системах, что открывает большие возможности для целенаправленного синтеза новых неорганических материалов, в том числе и композиционных.

В предшествующих работах по цинкофосфатам щелочных металлов [25–29] изучены фазовые соотношения в бинарных дифосфатных системах, которые графически могут быть представлены наружными и внутренними сторонами концентрационного треугольника $Li_2ZnP_2O_7-Na_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ (рис. 1). Краткое описание ранее изученных систем приведено ниже.

Системы $M'_2 ZnP_2O_7 - M''_2 ZnP_2O_7$ (M', M'' = Li, Na, K) образованы смешанными дифосфатами цинка и являются наружными сторонами треугольника $Li_2 ZnP_2O_7 - Na_2 ZnP_2O_7 - K_2 ZnP_2O_7$ [25, 26] на рис. 1.

В системах образуется по одному эквимолярному соединению с двумя щелочными катионами LiNaZnP₂O₇ (*Cmcm*), α - и β -LiKZnP₂O₇ (*Pc* и *Pmc*2₁ соответственно) и NaKZnP₂O₇ (*P*2₁/*n*). Кроме того, в системе Na₂ZnP₂O₇—K₂ZnP₂O₇ установлено образование трех типов твердых растворов на основе Na₂ZnP₂O₇ (*P*4₂/*mnm*) и K₂ZnP₂O₇ (*P*4₂/*mnm*) с предельной растворимостью второго компонента при комнатной температуре 23 и 21 мол. % соответственно, а также на основе соединения NaKZnP₂O₇ с содержанием до 5 мол. % K₂ZnP₂O₇.

Соединения со стехиометрией, подобной $M_2ZnP_2O_7$ (M = Na, K), для лития не установлены. Согласно фазовой диаграмме состояния си-



Рис. 1. Фазовый треугольник системы Li₂ZnP₂O₇–Na₂ZnP₂O₇–K₂ZnP₂O₇. Полужирными линиями указаны твердые растворы при 25°С: тетрагональные Na_{2 – x}K_xZnP₂O₇ ($0.0 < x \le 0.46$) – T'_{ss} и Na_xK_{2 – x}ZnP₂O₇ ($0 < x \le 0.42$) – T''_{ss} , моноклинные Na_{1 – x}K_{1 + x}ZnP₂O₇ ($0 \le x \le 0.1$) и Li_xNa_{1 – x}KZnP₂O₇ ($0 \le x \le 0.8$) – M_{ss} , орторомбический LiNa_{1 – x}K_xZnP₂O₇ ($0 \le x \le 0.85$) – R_{ss} ; 1 и 2 – исследуемые разрезы.

стемы $Zn_2P_2O_7$ –Li₄ P_2O_7 [25], составу Li₂Zn P_2O_7 соответствует смесь двух фаз: соединения Li₁₂Zn₄(P₂O₇)₅ и твердого раствора Li_{2x}Zn_{2-x}P₂O₇ (0.3 $\leq x \leq 0.56$). Исходя из этого субсолидусные фазовые соотношения между несуществующей фазой Li₂Zn P_2O_7 и соответствующими соединениями LiNaZn P_2O_7 и LiKZn P_2O_7 (рис. 1) находятся в области трехфазных равновесий, так как данные части систем являются политермическими сечениями в поле тройных систем (Li₁₂Zn₄(P₂O₇)₅ + + Li_{2x}Zn_{2-x}P₂O₇ + LiMZnP₂O₇ (M = Na, K)).

Системы LiKZnP₂O₇—LiNaZnP₂O₇ (NaKZnP₂O₇, Na₂ZnP₂O₇) являются внутренними сечениями концентрационного треугольника Li₂ZnP₂O₇— Na₂ZnP₂O₇—K₂ZnP₂O₇ (рис. 1). В системах LiKZnP₂O₇—LiNaZnP₂O₇ и LiKZnP₂O₇—NaKZnP₂O₇ установлены общирные области ограниченных твердых растворов, содержащих одновременно три щелочных катиона: ромбический LiNa_{1-x}K_xZnP₂O₇ ($0 \le x \le 0.85$) на основе LiNaZnP₂O₇ (пр. гр. *Стст*) и моноклинный Li_xNa_{1-x}KZnP₂O₇ ($0 \le x \le 0.80$) на основе NaKZnP₂O₇ (пр. гр. *P*2₁/*n*) [24, 25]. На рис. 1 они обозначены как *R*_{ss} и *M*_{ss} соответственно.

Система LiKZnP₂O₇-Na₂ZnP₂O₇ является эвтектической. Субсолидусные фазовые соотношения в ней представлены смесью исходных компо-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

нентов; взаимодействие между ними не обнаружено [29].

С целью разбиения упомянутой тройной системы $Li_2ZnP_2O_7-Na_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ на элементарные треугольники в настоящей работе в дополнение к ранее изученным системам исследовано фазообразование в системах $LiNaZnP_2O_7-NaKZnP_2O_7$ и $LiNaZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ (разрезы 1 и 2 на рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в разрезах 1 и 2 готовили из предварительно синтезированных соответствующих исходных компонентов систем LiNaZnP₂O₇, NaKZnP₂O₇ и K₂ZnP₂O₇, которые, в свою очередь, были получены по методике, описанной в [24, 25] с использованием следующих реактивов: ZnO, Li₂CO₃, NaPO₃, KPO₃ (х. ч.) и NH₄H₂PO₄ (ос. ч.). Смеси исходных компонентов, взятых в необходимых соотношениях, прессовали в таблетки и обжигали при температуре 550°C в течение 11 ч. Образцы после обжига исследовали с помощью рентгенофазового анализа (**РФА**). Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α) при комнатной температуре в интервале брэгговских углов 20 10°-70° с шагом 0.02°.



Рис. 2. Дифрактограммы (1 - x)LiNaZnP₂O₇ : xNaKZnP₂O₇ (разрез 1) при комнатной температуре. T'_{ss} (Na_{2-y}K_yZnP₂O₇ при 0 ≤ y ≤ 0.46) и Na₂ZnP₂O₇ (Na_{2-y}K_yZnP₂O₇ при y = 0) (1), α-LiKZnP₂O₇ (2).

Результаты РФА образцов в указанных системах представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1.

В системе $LiNaZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ обнаружена область гомогенности на основе $K_2ZnP_2O_7$ с содержанием $LiNaZnP_2O_7$ до 10 мол. % (рис. 2). Об-

разование твердых растворов в указанной системе и в системе $Na_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ [25] свидетельствует о возможности их существования и в системе $Li_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ [28]. Для проверки существования подобных твердых растворов и в



Рис. 3. Дифрактограммы (1 - x)LiNaZnP₂O₇ : xK_2 ZnP₂O₇ (разрез 2) при комнатной температуре. M_{ss} (Li_xNa_yK_{2-(x + y)}ZnP₂O₇ при $0 \le x \le 0.74$, $0.26 \le y \le 1.0$) (1); T'_{ss} (Na_{2-y}K_yZnP₂O₇ при $0 \le y \le 0.46$) и Na₂ZnP₂O₇ (Na_{2-y}K_yZnP₂O₇ при y = 0.0) (2); α -LiKZnP₂O₇ (3).

ПЕТРОВА, СИНЕЛЬЩИКОВА

LiNaZnP ₂ O ₇ -	-NaKZnP ₂ O ₇	LiNaZnP ₂ O ₇ -K ₂ ZnP ₂ O ₇		
xNaKZnP ₂ O ₇	состав	$xK_2ZnP_2O_7$	состав	
0.1; 0.2; 0.3; 0.4	$Na_2ZnP_2O_7 + R_{ss}$	0.1; 0.2	$Na_2ZnP_2O_7 + R_{ss}$	
0.5	$Na_2ZnP_2O_7 + LiKZnP_2O_7$	0.33	$Na_2ZnP_2O_7 + LiKZnP_2O_7$	
0.6	$T'_{\rm ss}$ + LiKZnP ₂ O ₇	0.4	$T_{\rm ss}' + M_{\rm ss} + {\rm LiKZnP_2O_7}$	
0.7; 0.8; 0.9	$T_{\rm ss}' + M_{\rm ss}$	0.5	$M_{ m ss}$	
		0.6	$M_{\rm ss} + T_{\rm ss}^{"}$	
		0.7; 0.8	$T_{\rm ss}^{"}$ + LiKZnP ₂ O ₇	
		0.9; 0.95	<i>T</i> "	

Таблица 1. Фазовый состав в системах	LiNaZnP ₂ O ₇ -NaKZnP	207 и LiNaZnP2	$O_7 - K_2 Zn P_2 O_7$
--------------------------------------	---	----------------	------------------------

системе $Li_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ были синтезированы образцы с содержанием $Li_2ZnP_2O_7 0.05, 0.075$ и 0.1 мол. % (рис. 1) при температуре 550°С (11 ч). По данным РФА, у двух первых образцов все рефлексы отвечали структуре $K_2ZnP_2O_7$, примесных фаз не обнаружено, в отличие от состава 0.1 мол. %

 $Li_2ZnP_2O_7$. Оба образца затем были обожжены при температуре 635°С в течение 2 ч (выше температуры эвтектики (630°С) в данной системе). Дифракционная картина после обжига сохранилась, подплавление образцов не наблюдалось. Таким образом, в системе $Li_2ZnP_2O_7$ — $K_2ZnP_2O_7$ установ-



Рис. 4. Фазовая диаграмма состояния системы $Li_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$. $Li_{2x}Zn_{2-x}P_2O_7$ ($0.3 \le x \le 0.56$), $Li_xK_{2-x}ZnP_2O_7$ ($0 \le x \le 0.17$).



Рис. 5. Триангуляция системы Li₂ZnP₂O₇–Na₂ZnP₂O₇–K₂ZnP₂O₇ в области, ограниченной соединениями Na₂ZnP₂O₇, LiNaZnP₂O₇, LiKZnP₂O₇ и K₂ZnP₂O₇; 1–10 – элементарные фазовые треугольники, 6 – моноклинный твердый раствор Li_xNa_yK_{2 – (x + y)}ZnP₂O₇ ($0 \le x \le 0.8, 0.2 \le y \le 1.0$) – M_{ss} ; 10 – тетрагональный твердый раствор

$$\text{Li}_{x}\text{Na}_{y}\text{K}_{2-(x+y)}\text{ZnP}_{2}\text{O}_{7} (0 \le x \le 0.17, 0 \le y \le 0.42) - T_{ss}^{"}$$

лено существование тетрагонального твердого раствора $\text{Li}_{x}\text{K}_{2-x}\text{ZnP}_{2}\text{O}_{7}$ ($0 \le x \le 0.17$) на основе $\text{K}_{2}\text{ZnP}_{2}\text{O}_{7}$ (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружение тетрагональных твердых растворов в системе $Li_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ вносит коррективы в изученную нами ранее систему $Li_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ [25]; уточненный вариант диаграммы приведен на рис. 4.

Таким образом, твердые растворы на основе $K_2ZnP_2O_7$ установлены в трех системах: $Na_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$, $Li_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ и LiNa $ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$, что дает основание выделить в плоскости концентрационного треугольника $Li_2ZnP_2O_7-Na_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ область гомогенности с тетрагональной структурой (пр. гр. $P4_2/mnm$). В координатах тройной системы поле упомянутой тетрагональной фазы может быть записано как $Li_xNa_yK_{2-(x+y)}ZnP_2O_7$ ($0 \le x \le 0.17, 0 \le y \le 0.42$).

В тройной системе $Li_2ZnP_2O_7-Na_2ZnP_2O_7-K_2ZnP_2O_7$ выделен также твердый раствор с моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/n$). Предпосылкой для его существования является наличие твердых растворов на основе NaKZnP₂O₇, которые реализуются в системах Na₂ZnP₂O₇— K_2 ZnP₂O₇ и LiKZnP₂O₇—NaKZnP₂O₇. Положение моноклинного твердого раствора на фазовом треугольнике может быть записано формулой Li_xNa_yK_{2-(x + y)}ZnP₂O₇ (0 ≤ x ≤ 0.8, 0.2 ≤ y ≤ 1.0).

Как следует из данных табл. 1, изученные системы LiNaZnP₂O₇—NaKZnP₂O₇ и LiNaZnP₂O₇— K_2 ZnP₂O₇ не являются истинными, так как фазовые соотношения в них представлены фазами, не находящимися на соединительной прямой между исходными компонентами. Оба сечения проходят через несколько фазовых полей с одно-, двухи трехфазными равновесиями. Однофазному равновесию соответствуют моноклинный твердый раствор на основе NaKZnP₂O₇ и тетрагональный на основе K_2 ZnP₂O₇.

На основании результатов рентгенофазового анализа разрезов LiNaZnP₂O₇–NaKZnP₂O₇ и LiNaZnP₂O₇–K₂ZnP₂O₇ с учетом данных по фазовым равновесиям в ранее изученных вышеупомянутых системах [25–29] проведена триангуляция системы Li₂ZnP₂O₇–Na₂ZnP₂O₇–K₂ZnP₂O₇ в области, ограниченной соединениями Na₂ZnP₂O₇, LiNaZnP₂O₇, LiKZnP₂O₇ и K₂ZnP₂O₇. Эта область может быть разбита на 10 элементарных треуголь-

Номер элементарного треугольника	Состав	Номер элементарного треугольника	Состав
1	$R_{ss} + Na_2 Zn P_2 O_7$	6	$M_{ m ss}$
2	$R_{\rm ss} + {\rm Na}_2 {\rm ZnP}_2 {\rm O}_7 + {\rm LiKZnP}_2 {\rm O}_7$	7	$M_{\rm ss} + T_{\rm ss}^{\prime\prime}$
3	$T'_{\rm ss}$ + LiKZnP ₂ O ₇	8	$M_{\rm ss} + T_{\rm ss}^{"} + {\rm LiKZnP_2O_7}$
4	$T_{\rm ss}' + {\rm LiKZnP_2O_7} + M_{\rm ss}$	9	$T_{\rm ss}^{"}$ + LiKZnP ₂ O ₇
5	$T'_{\rm ss} + M_{\rm ss}$	10	T _{ss} "

Таблица 2. Фазовый состав в элементарных треугольниках системы Li₂ZnP₂O₇-Na₂ZnP₂O₇-K₂ZnP₂O₇

ников (рис. 5), где в равновесии находятся фазы, указанные в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ совокупности данных, полученных в работах [25–29], а также в настоящей работе по изучению фазовых соотношений в частных разрезах тройной системы Li₂ZnP₂O₇–Na₂ZnP₂O₇–K₂ZnP₂O₇, позволил провести разбиение указанной системы в области, ограниченной соединениями Na₂ZnP₂O₇, LiNaZnP₂O₇, LiKZnP₂O₇ и K₂ZnP₂O₇, на 10 элементарных треугольников с одно-, двух- и трехфазными равновесиями. В плоскости фазового треугольника данной системы установлено существование двух твердых растворов состава Li_xNa_yK_{2-(x + y)}ZnP₂O₇ (0 ≤ x ≤ 0.17, 0 ≤ y ≤ \leq 0.42) с тетрагональной (пр. гр. *P*4₂/*mnm*) и Li_xNa_yK_{2-(x + y)}ZnP₂O₇ (0 ≤ x ≤ 0.8, 0.2 ≤ y ≤ 1.0) с моноклинной (пр. гр. *P*2₁/*n*) структурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kharroubi M., Assad H., Gacem L., Henn F. // Int. J. Emerging Technol. Adv. Engineer. 2014. V. 4. № 7. P. 49.
- Сычева Г.А. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. S27. https://doi.org/10.1134/S013266511807017X
- Caldiño U., Lira A., Meza-Rocha A.N. et al. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 231. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.028

- Soriano-Romero O., Lozada-Morales R., Meza-Rocha A.N. et al. // J. Lumin. 2020. V. 217. P. 116791. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116791
- 5. *Shwetha M., Eraiah B. //* J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 555. P. 120622.
- https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120622
- Kundu H.K., Massand O.P., Marathe P.K., Venkataraman G. // Nucl. Instrum. Methods. 1980. V. 175. P. 363. https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90749-1
- 7. Quinn C.J., Beall G.H., Dickenson J.E. // Bull. Span. Soc. Ceram. Glasses. 1992. V. 4. P. 79.
- 8. Sunitha A.M., Gopalakrishna G.S., Byrappa K. // J. Int. Acad. Res. Multidisciplinary. 2016. V. 4. № 2. P. 329.
- Kalai C., Kharroubi M., Gacem L. et al. // Glass. Phys. Chem. 2019. V. 45. P. 503. https://doi.org/10.1134/S1087659619060087
- Voronin V.I., Sherstobitova E.A., Blatov V.A., Shekhtman G.Sh. // J. Solid State Chem. 2014. V. 211. P. 170. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.015
- Saha S., Rousse G., Fauth F. et al. // Inorg. Chem. 2019.
 V. 58. № 3. P. 1774. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01800
- Kumar B.V., Vithal M. // Physica B. 2012. V. 407. № 12. P. 2094. https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.02.013
- 13. *Rim B., Lakhdar G., Bachir B. et al.* // Luminescence. 2021. V. 36. № 2. P. 489. https://doi.org/10.1002/bio.3968
- Bhake A.M., Parauha Y.R., Dhoble S.J. // J. Mater. Sci. —Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 548. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02559-4
- Guerbous L., Gacem L. // Acta Phys. Pol., A. 2012.
 V. 122. № 3. P. 535. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.122.535
- Amara A., Gacem L., Gueddim A. et al. // Phys. B. 2018.
 V. 545. P. 408. https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.07.008
- 17. *Fhoula M., Dammak M.* // J. Lumin. 2019. V. 210. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.058
- Gacem L., Artemenko A., Ouadjaout D. et al. // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 1854. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.006

- Belbal R., Gacem L., Bentria B. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 97. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.007
- Chen Z., Fang Y., Zhang W. et al. // Inorg. Chem. 2018.
 V. 57. № 17. P. 10568. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01140
- Dong L., Ge X., Zhang P. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. V. 645. № 14. P. 944. https://doi.org/10.1002/zaac.201900045
- Song H., Zhang S., Li Y. et al. // Solid State Sci. 2019. V. 95. 105940. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105940
- Song Z., Yu H., Wu H. et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 18. P. 3482. https://doi.org/10.1039/D0QI00689K
- Wang H., Geng L., Wang Y.-J. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. Art. 153176. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153176
- 25. Петрова М.А., Микиртичева Г.А., Гребенщиков Р.Г. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1141.

[*Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Grebenshchikov R.G. //* Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 9. P. 1024. https://doi.org/10.1134/S0020168507090208]

- 26. Лапшин А.Е., Петрова М.А. // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 718. [Lapshin A.E., Petrova M.A. // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. № 6. P. 491. https://doi.org/10.1134/S108765961206003X]
- Петрова М.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 4. С. 592. [Petrova М.А., Volkov S.N., Bubnova R.S. // Glass Phys. Chem. 2014. V. 40. № 4. Р. 447. https://doi.org/10.1134/S1087659614040087]
- Volkov S., Petrova M., Sinel'shchikova O. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 486. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.029
- 29. Петрова М.А., Попова В.Ф. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 4. С. 431. [Petrova М.А., Popova V.F. // Glass Phys. Chem. 2017. V. 43. № 4. P. 380. https://doi.org/10.1134/S1087659617040125]

= ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2:544.344.3

АНАЛИЗ РЯДА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ MF-MBr-M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

© 2022 г. А. В. Харченко^{а, *}, Е. М. Егорова^а, И. К. Гаркушин^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия *e-mail: anastasya.babenko2010@vandex.ru

> Поступила в редакцию 14.07.2021 г. После доработки 01.09.2021 г. Принята к публикации 17.09.2021 г.

Многокомпонентные системы из галогенидов и хроматов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов и др. В работе объектом исследования являлась трехкомпонентная система RbF–RbBr– Rb₂CrO₄. Проведен анализ трехкомпонентных систем MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) методом сравнения типа ликвидуса в рядах, образованных последовательной заменой щелочного металла в соответствии с увеличением порядкового номера в Периодической системе. Методом дифференциального термического анализа исследована система RbF–RbBr–Rb₂CrO₄. Изучены фазовые равновесия в системе, установлены кристаллизующиеся фазы, выявлены характеристики трехкомпонентных эвтектики и перитектики (экв. %): RbF – 39.5, RbBr – 52.0, Rb₂CrO₄ – 8.5, температура плавления 522°C и RbF – 19.7, RbBr – 55.0, Rb₂CrO₄ – 25.3, температура плавления 554°C соответственно.

Ключевые слова: электролит, теплоаккумулирующий материал, дифференциальный термический анализ, эвтектика, ликвидус

DOI: 10.31857/S0044457X22020064

ВВЕДЕНИЕ

Изучению многокомпонентных солевых систем посвящено большое количество работ разных исследователей, что позволяет накапливать и систематизировать материал о фазовых равновесиях и типах ликвидусов в системах. Анализ накопленных данных и рассмотрение объекта исследования путем построения однотипных рядов систем при замене в соли катиона или аниона в порядке размещения соответствующего элемента в Периодической системе позволяют прогнозировать характер ликвидуса неизученной системы, входящей в рассматриваемый ряд [1–7].

Предварительный теоретический анализ системы и включающих ее рядов, использование расчетных методов для прогноза характеристик нонвариантных точек [8–10], комбинация расчетного и экспериментального методов [11] позволяют минимизировать объем экспериментальных данных и, соответственно, сократить время изучения систем.

В работе объектом исследования выбрана трехкомпонентная система RbF–RbBr–Rb₂CrO₄, по которой информация в справочной литературе отсутствует. Данная система может выявить цен-

ные в прикладном смысле низкоплавкие нонвариантные сплавы, перспективные для разработки расплавляемых электролитов для химических источников тока [12, 13]. Для оптимизации экспериментального исследования проведен предварительный теоретический анализ ликвидусов систем из фторидов, бромидов и хроматов s^1 элементов MF-MBr-M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Массив систем представлен рядом, образованным при последовательной замене щелочного металла в порядке увеличения заряда ядра атома.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлен ряд трехкомпонентных систем MF–MBr– M_2 CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Системы MF–MBr– M_2 CrO₄ (M = Li, Na, K, Cs) исследованы ранее [14–16]. Проекция поверхности ликвидуса неизученной системы RbF–RbBr– Rb₂CrO₄ (наиболее вероятный вариант) нанесена пунктиром. В данном ряду систем при замене катиона щелочного металла происходит усложнение характера взаимодействия, вызванное образованием соединения конгруэнтного плавления в бинарных системах с участием солей калия, руби-



Рис. 1. Ряд трехкомпонентных систем $MF-MBr-M_2CrO_4$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).



Рис. 2. Проекция ликвидуса на треугольник составов системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022



Рис. 3. *Т*-*х*-диаграмма разреза АВ системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄.

дия и цезия. Три системы в рассматриваемом ряду разбиты на две подсистемы (симплексы) секущей, проходящей через точку, соответствующую составу соединения. При этом в изученных ранее системах из солей калия и цезия установлено, что бинарное соединение внутри трехкомпонентной системы меняет свой характер плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный, что приводит к образованию трехкомпонентных нонвариантных точек — эвтектики и перитектики. Аналогичный характер взаимодействия компонентов и тип ликвидуса ожидаются и в системе из солей рубидия.

Элементами огранения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 2). Проведенный обзор литературы показал, что в системах RbF–RbBr и RbBr–Rb₂CrO₄ образуются эвтектики [17]. В системе RbF–Rb₂CrO₄ присутствует двойное соединение RbF \cdot Rb₂CrO₄ конгруэнтного плавления [18]. Исходные данные по индивидуальным веществам и двухкомпонентным системам, входящим в трехкомпонентную систему, приведены в табл. 1.

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [19, 20] на установке в стандартном исполнении [21, 22]. Исходные реактивы квалификации "ч." были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствова-

Реактив	t _{пл} , °C		Квалификация	ТУ
I		Индивидуальные ве	ещества	
RbF		795	Ч.	ТУ 6-09-04-229-83
RbBr		692	ч.	ТУ 6-09-3200-73
Rb ₂ CrO ₄		994	Ч.	ТУ 6-09-3202-73
Система	Состав, экв. %		Характер точки	<i>t</i> _{пл} , °С
		Двойные систе	МЫ	
RbF–RbBr	50	50	Эвтектика	530
RbF-Rb ₂ CrO ₄	53.8	46.2	Эвтектика	704
	33.3	66.7	Дистектика	783
	28.2	71.8	Эвтектика	775
RbBr-Rb ₂ CrO ₄	63.0	37.0	Эвтектика	620
2 1	44.0	56.0	Перитектика	730

Таблица 1. Данные по индивидуальным веществам и двойным системам

226

t. °C

700

692



Рис. 4. *T*-*x*-диаграмма политермического разреза RbBr $\rightarrow \overline{E}_4$ 522 $\rightarrow E_4$ 522.

ли справочным данным [23]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы выражены в молярных долях эквивалентов (экв. %).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью подтверждения результатов прогноза и определения характеристик точек нонвариантного равновесия экспериментально исследована система RbF–RbBr–Rb₂CrO₄, проекция ликвидуса на треугольник составов которой представлена на рис. 2.

Для выявления точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной системе RbF–RbBr– Rb₂CrO₄ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [24] выбран политермический разрез A[60% RbBr + 40% RbF]– B[60% RbBr + 40% Rb₂CrO₄], проходящий через оба вторичных фазовых треугольника системы.



Рис. 5. *Т*-*х*-диаграмма политермического разреза RbBr $\rightarrow \overline{P}_2$ 554 $\rightarrow P_2$ 554.

Изучение T—x-диаграммы разреза AB позволило установить пересечение линий вторичной кристаллизации фторида рубидия и соединения Rb₃CrO₄F (\overline{E}_4), а также пересечение линии вторичной кристаллизации бромида рубидия с линией кристаллизации соединения (\overline{P}_2) и температуры плавления эвтектики (522°C) и перитектики (554°C) (рис. 3). Кроме того, установлена точка пересечения политермического разреза AB с линией, отвечающей совместной кристаллизации полей RbBr и α -Rb₂CrO₄.

Изучением разрезов, выходящих из вершины RbBr и проходящих через точки пересечения ветвей вторичной кристаллизации \overline{P}_2 и \overline{E}_4 на разрезе AB, определены составы смесей, отвечающих нонвариантным равновесиям (рис. 4 и 5): E_4 522°С при содержании компонентов 39.5% RbF, 52.0% RbBr, 8.5% Rb_2CrO_4 ; температура плавления эвтектики P_2 составила 554°С при содержании компонентов 19.7% RbF, 55.0% RbBr, 25.3% Rb_2CrO_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе впервые теоретически и экспериментально изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $RbF-RbBr-Rb_2CrO_4$. На основании анализа характера ликвидусов систем в ряду MF-MBr-M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) сделан качественный прогноз о наличии в системе из солей рубидия трехкомпонентных нонвариантных точек (эвтектики и перитектики), что подтверждено экспериментально методом ДТА. В системе образуются эвтектика и перитектика и кристаллизуются следующие фазы: RbF, RbBr, Rb₃CrO₄F, α -Rb₂CrO₄ и β -Rb₂CrO₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальным исследованием подтверждена топология ликвидуса трехкомпонентной системы $RbF-RbBr-Rb_2CrO_4$, полученная в результате теоретического анализа топологии ликвидусов ряда систем $MF-MBr-M_2CrO_4$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Треугольник составов разбивается стабильной секущей $RbBr-Rb_3CrO_4F$ на два вторичных фазовых треугольника: RbF-RbBr- Rb_3CrO_4F и $RbF-Rb_2CrO_4-Rb_3CrO_4F$.

Методом ДТА определены составы и температуры плавления тройных точек нонвариантных равновесий — эвтектики и перитектики.

Анализ топологии ликвидусов ряда систем $MF-MBr-M_2CrO_4$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) показал, что температура плавления тройных эвтектик повышается от лития к калию и снижается к рубидию и цезию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Е.И., Финогенов А.А., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 384. [Frolov E.I., Finogenov A.A., Garkushin I.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 405.] https://doi.org/10.31857/S0044457X20030034

- 2. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1596. [Egortsev G.E., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1495.]
- Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.
- 4. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 510. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. Р. 550.] https://doi.org/10.1134/S0036023621040100
- Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393. [Akhmedova P.A., Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. Р. 1390.]
- 6. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 791. [Akhmedova P.A., Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 837.]
 - https://doi.org/10.1134/S0036023618060025
- Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 403. [Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. Т. 92. № 3. С. 470.]
- 8. Трунин А.С., Будкин А.В., Мощенская Е.Ю. // Актуальные проблемы современной науки. Самара, 2003. Ч. 9. С. 44.
- Mantha D., Wang T., Reddy R.G. // J. Phase Equilibria Diffusion. 2012. V. 33. № 2. P. 110. https://doi.org/10.1007/s11669-012-0005-4
- 10. *Jian L.-X., Wu X.-Y., Tan Y.-Q.* // J. Hunan University Natural Sci. 2014. V. 41. № 12. P. 75.
- 11. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И., Мощенская Е.Ю. // Электрохимическая энергетика. Саратов, 2010. Т. 10. № 3. С. 147.
- Masset P., Poinso J.-Y., Schoeffert S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 2. P. A405. https://doi.org/10.1149/1.1850861
- Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A1432. https://doi.org/10.1149/2.1061409jes
- 14. Игнатьева Е.О., Чугунова М.В. // Ашировские чтения. Самара, 2017. Т. 1. № 1-1(9). С. 109.
- Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж, 2011. Т. 13. № 4. С. 445.
- 16. Дворянова Е.М., Игнатьева Е.О., Гаркушин И.К. // Бутлеровские сообщения. Казань, 2011. Т. 24. № 2. С. 71.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.

- Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. 845 с.
- 19. *Wagner M*. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. P. 158.
- 20. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
- 21. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. М.: РАН, 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
- 22. Федотов С.В., Мощенский Ю.В. Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 23 с.
- Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1981. Вып. Х. Ч. 1 и 2. 300 с.
- 24. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006. 183 с.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 2, с. 230–240

_____ ФИЗИКОХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ ____

УДК 546.05:546.02

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ВЕРМИКУЛИТА И РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И СОРБЦИЯ ИМИ НЕРАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

© 2022 г. Н. П. Шапкин^{*a*}, М. В. Сурков^{*a*}, М. В. Тутов^{*a*}, И. Г. Хальченко^{*a*}, А. Н. Федорец^{*a*}, Е. А. Шаршина^{*a*}, В. И. Разов^{*a*}, Э. А. Токарь^{*a*}, Е. К. Папынов^{*a*}, *

^аДальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: papynov@mail.ru Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 20.07.2021 г. Принята к публикации 28.07.2021 г.

Представлены способы синтеза композитных материалов на основе резорцинформальдегидного полимера и фосфорсодержащего вермикулита с одновременным внесением в реакционную смесь карбоната кальция. Состав и строение сорбентов определены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, позитронно-аннигиляционной спектроскопии. Сорбционные характеристики композитов изучены на примере адсорбции метиленового голубого и в статических условиях извлечения стронция из водных растворов. Результаты сорбции стронция вычислены по уравнениям Фрейндлиха, Лэнгмюра и Лэнгмюра—Фрейндлиха. Коэффициенты распределения стронция рассчитаны при рН 6–7, показано, что K_d сорбента с фосфорсодержащим вермикулитом и карбонатом кальция выше, чем K_d известного модельного резорцинформальдегидного сорбента. Определена степень неоднородности поверхности сорбента, а также константы сорбции и величины предельной сорбции. Показана зависимость предельной сорбции от степени неоднородности и количества дефектов при аннигиляции позитрона (N_{e+}). Методом потенциометрического титрования определены константы ионизации и емкость поверхностных функциональных групп.

Ключевые слова: сорбция, уравнения Лэнгмюра, Фрейндлиха, позитронная спектроскопия, потенциометрическое титрование

DOI: 10.31857/S0044457X22020155

введение

На сегодняшний день экологическая безопасность при освоении ресурсов, добываемых из недр, не может быть достигнута без решения проблемы нейтрализации вредного воздействия жидких отходов горно-обогатительных, химико-металлургических и ядерных производств на природную среду [1]. Так, повышенную опасность для биосферы представляют жидкие радиоактивные отходы от переработки редкоземельных руд, отработавшего ядерного топлива и прочие, которые содержат природные радионуклиды, такие как 232 Th, 238 U, и требуют своевременного и эффективного извлечения [2]. Помимо природных радионуклидов необходимо также извлекать техногенные радионуклиды, такие как ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²²⁶Ra [3]. Необходимость извлечения данных радионуклидов заключается в их опасности для организма человека.

В настоящее время прослеживается активная тенденция к повышению спроса на использование природных сорбентов для очистки водных сред от радионуклидов по сравнению с ионообменными смолами [4]. Это связано с их доступностью и низкой стоимостью, что дает возможность применять их одноразово с последующей утилизацией.

Дополнительное модифицирование природных сорбентов наделяет их новыми усовершенствованными характеристиками и свойствами [5]. Например, активация сорбентов методами кислотной или щелочной обработки или нанесение модифицирующего активного слоя способны улучшить сорбционную емкость за счет изменения состава и структуры материалов и др. [6]. В этом отношении такой материал, как вспученный вермикулит, является наиболее подходящим претендентом для модифицирования. Он обладает хорошими ионообменными свойствами и по-

этому широко используется в сельском хозяйстве и промышленности. Благодаря ионообменным тенденциям катионов, расположенных в межслойных пространствах, кислотная обработка (модификация) вермикулита улучшает его сорбционные свойства [4, 5, 7]. Благодаря особой кристаллической структуре вермикулит может быть легко модифицирован различными кислотами, щелочами, ионами металлов и органическими модификаторами, такими как длинноцепочечный четвертичный аммоний, четвертичные соли фосфония, силановые связующие агенты, аминокислоты или другие органические молекулы [8-11]. Например, известен способ модификации вермикулита цирконием с последующим его прокаливанием при температуре 523 К в течение 2 ч. Модифицированный цирконием вермикулит способен извлекать ~99.9% стронция из раствора с начальной концентрацией стронция 1.14 × 10⁻³ моль/л в нейтральной среде [12].

Известна модификация вермикулита, полученного с помощью раствора хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л при встряхивании в течение 6 ч с последующей обработкой полученного сорбента соляной кислотой и гидроксидом натрия до рН 6.5. Обработанный таким образом вермикулит обладает коэффициентом распределения по стронцию, равным 4832 ммоль/кг [13].

Одна из возможных модификаций вермикулита для извлечения радионуклидов из воды получена при помощи этиламина. Такой модифицированный вермикулит обладает высокой степенью сорбции по отношению к радионуклидам [14].

Для модифицирования слоистых природных силикатов используются такие органические полимеры, как полистирол [15], резорцинформальдегидная смола [16–20] и другие полимеры [21–24].

Перспектива фенольных смол заключается в возможности их регенерации и отдельном сборе радионуклидного концентрата, не содержащего коллоидных сорбционно-активных веществ, образующихся в процессе сорбции. Тем не менее данные сорбенты имеют очевидный недостаток, а именно — при сорбции в щелочных средах свойства смол могут изменяться. Например, при длительной выдержке формальдегидных смол в растворах с высоким значением рН происходит увеличение емкости сорбента, но снижается селективность по отношению к радионуклидам. Это связано с окислением метилольных групп и оксиметиленовых мостиков в составе материала до карбоксильных групп [25].

Известен способ синтеза резорцинформальдегидной смолы с повышенной удельной поверхностью, который заключается во внесении порошка CaCO₃ в количестве 10 и 25% от массы в реакционную смесь на первом этапе синтеза резорцинформальдегидной смолы с последующей обработкой смолы раствором HCl или HNO₃, за счет чего происходит увеличение удельной поверхности ионита [20].

Несмотря на разнообразие имеющихся на сегодняшний день органо-неорганических природных сорбентов, их применение ограничено рядом недостатков, а именно: невысокой механической прочностью, низкой емкостью, нестабильностью в щелочах. В то же время преимущества этих композитов заключаются в перспективе их дальнейшего использования.

Цель настоящей работы — получение и физико-химическое исследование композитов на основе резорцинформальдегидной смолы и вспученного вермикулита, модифицированного смесью соляной и фосфорной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.), $CaCO_3$ (х. ч.), CaCl₂ (ч. д. а.), вспученный вермикулит Ковдорского месторождения, H_3PO_4 (80%, х. ч.), HCl (36%), NaOH (х. ч.), резорцин (х. ч.), формальдегид (параформ), HNO₃ (65%, х. ч.), метиленовый голубой (**МГ**, ч. д. а.).

Методики синтеза

Получение фосфорсодержащего сорбента 1. К 150 г вспученного вермикулита ($\rho = 0.06$ г/см³) приливали смесь 10% HCl и 30% H₃PO₄ (1.0 л), дробили на кавитаторе (100 Гц) и нейтрализовали щелочным раствором рисовой шелухи (50 г рисовой шелухи, 1 л 4 М раствора NaOH) до pH 6–7. Образовавшийся гель отфильтровывали, высушивали и прокаливали при температуре 600°C. Выход сорбента 1 составил 120 г.

Синтез сорбента 2. К 22 г резорцина приливали 30.6 мл 6 М раствора КОН до полного растворения резорцина, затем к полученному раствору приливали 58.3 мл 37%-ного формалина с последующим добавлением 2.8 г СаСО₃. Образовавшийся гель фильтровали, промывали водой, сушили при температуре 150°С.

Синтез сорбента 3. К навеске сорбента 2 массой 10 г добавляли 200 мл 1 М HNO₃ и интенсивно перемешивали до окончательного удаления CO₂.

Синтез сорбента 4. Навеску 28 г модифицированного вермикулита (сорбент 1) смешивали с раствором в виде геля (сорбент 2), промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при 210°С на воздухе.

Синтез сорбента 5. К навеске сорбента 4 массой 10 г добавляли 200 мл HNO₃, перемешивали до полного выделения CO_2 , сорбент отфильтровывали и сушили при 150°C.

Сорбция нерадиоактивного стронция. Для определения статической адсорбционной емкости по нерадиоактивному Sr^{2+} сорбцию проводили при обычных условиях. В шесть колб Эрленмейера емкостью 250 мл вносили по 0.5 г сорбента и различное количество раствора нерадиоактивного стронция. Колбы трясли в шейкере в течение 3 сут до полного установления равновесия. Количество сорбированного иона Sr^{2+} рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{\left(C_0 - C_p\right)V}{m},$$

где C_0 – исходная концентрация Sr^{2+} , C_{p} – равновесная концентрация Sr^{2+} , V – объем определяемого раствора, m – масса сорбента, г.

По полученным данным рассчитывали коэффициент распределения для каждого сорбента по формуле:

$$K_d = \frac{V_{\rm p-p} \left(C_{\rm ucx} - C_{\rm pabh} \right)}{m_{\rm cop6} C_{\rm ucx}},$$

где $V_{\rm p-p}$ — объем раствора, мл; $C_{\rm исх}$ — концентрация Sr²⁺ в исходном растворе, г/л; $C_{\rm равн}$ — концентрация Sr²⁺ в равновесном растворе, г/л; $m_{\rm cop6}$ — масса сорбента, г.

Сорбция метиленового голубого. Приготовление рабочего 0.1%-ного раствора метиленового голубого проводили по схеме: в мерную колбу объемом 2000 см³ вносили 2 г метиленового голубого и доводили объем до метки дистиллированной водой.

Анализ проводили следующим образом: приготовленный раствор метиленового голубого объемом 150, 250, 350, 500 см³ наливали в ряд мерных колб объемом 250, 500, 1000 см³, вносили 0.5 г воздушно-сухого сорбента и перемешивали в течение 2 ч на встряхивающем устройстве, после чего фильтровали и измеряли оптическую плотность полученного раствора с помощью спектрофотометра.

Характеристика методов исследования. Морфологию сорбентов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе Ultra 55 Carl Zeiss (Германия). ИК-спектры записывали на спектрометре Spektrum-1000 Perkin-Elmer (США). Фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). Элементный анализ сорбентов проводили на энергодисперсионном флюоресцентном спектрометре EDS-800 MS Shimadzu (Япония). Позитронную диагностику сорбентов осуществляли на спектрометре быстро-быстрых задержанных совпадений, детектор – пластина 25 × 15 мм и ФЭУ-87 на базе анализатора Nokia-LP-4840. Временное разрешение составляет для 2₇₀ 270 пикосекунд. Измерение времен жизни проводили с источником ⁴⁴Ті с активностью 10–15 µкл. Обработку спектров осуществляли с помощью программы "Palett".

Сорбшия нерадиоактивного стронция. Концентрацию ионов стронция в растворе определяли методом обратного титрования. Исследуемый раствор наливали в мерную колбу объемом 100 см³, разбавляли до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. В колбу для титрования отбирали пипеткой аликвотную часть раствора и добавляли титрованный раствор трилона Б объемом 20 см³. Смесь нейтрализовали раствором аммиачного буфера объемом 10 см³ по универсальной индикаторной бумажке до рН 10. После этого лобавляли инликатор эриохром черный Т на кончике стеклянной лопаточки и оттитровывали остаток трилона Б раствором сульфата магния до перехода синей окраски в красную. Титрование повторяли 2-3 раза, причем для каждого определения приливали одно и то же количество раствора трилона Б. Из полученных результатов брали средний и вычисляли массу стронция во всем объеме анализируемого раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие резорцинформальдегидной смолы с поверхностью активированного вермикулита протекает по уравнению:



Состав и характеристики сорбентов 1–5 представлены в табл. 1.

Сорбенты 2 и 3 были получены для сравнения, так как они были описаны ранее [26]. При анали-

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ

	-	•		. ,	-	
N⁰	Состав сорбента	Содержание элементов, %				Максимальная
сорбента	орбента		Р	Si	Ca	сорбция МГ, мг/г
1	Вермикулит + 10% HCl + + 30% H ₃ PO ₄ + рисовая шелуха	20.5	7.4	29.2	-	175.3
2	Резорцинформальдегидная смола + + CaCO ₃	50.2	_	_	5.0	225.0
3	Резорцинформальдегидная смола + + CaCO ₃ + 1 M HNO ₃	50.8	_	_	0.1	232.1
4	Резорцинформальдегидная смола + + CaCO ₃ + сорбент 1	37.6	2.1	5.9	2.1	339.3
5	Сорбент 4 + 1 М НNO ₃	28.2	2.3	4.9	0.2	140.8

Таблица 1. Состав и максимальная сорбция по метиленовому голубому (МГ) для сорбентов 1-5

зе данных табл. 1 наблюдаются следующие закономерности: введение фосфорсодержащего вермикулита приводит к повышению сорбции МГ сорбентом 4 по сравнению с модельным сорбентом 2, введение кальция с последующим его удалением приводит к уменьшению сорбции МГ. На основании данных сорбции МГ проведен расчет удельной площади поверхности сорбента по формуле:

$$A_{\infty} = S_0 N S_{\rm VZ},$$

где A_{∞} — предельная адсорбция, отнесенная к 1 г сорбента, мг/г; S_0 — площадь молекулы МГ, равная $106 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; N — постоянная Авогадро, равная 6.023×10^{23} ; S_{ya} — удельная поверхность, м²/г (табл. 2).

При обработке кислотой наблюдается уменьшение удельной площади поверхности сорбентов, что, по-видимому, связано с их разрушением.

ИК-спектр сорбента 2 (рис. 1) содержит полосы поглощения при 3700–3800 см⁻¹, которые отвечают колебанию связи H–O гидроксильной группы резорцинового фрагмента. Полоса при 3400 см⁻¹ соответствует ассоциированному гидроксилу, полоса при 2856–2923 см⁻¹ связана с колебаниями С–H в мостиковых сегментах CH₂, полоса при 1602 см⁻¹ характеризует деформационные колебания связей в OH-группах ассоциированной воды. Полоса при 1433 см⁻¹ отвечает колебаниям связи С=O в карбонат-ионе. Полосы поглощения при 1463 и 1377 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям связей С–H, по-

Таблица 2. Значения удельной поверхности для сорбентов 1-5

Сорбент	1	2	3	4	5
$S_{\rm yg}({ m M}\Gamma)$	0.78	47.60	12.80	0.74	0.29

лосы поглощения при 1091 и 1006 см⁻¹ соответствуют асимметричный и симметричным колебаниям связи Si–O в циклах.

Для сорбентов 4 и 5 проведено сравнение ИКспектров (рис. 2). ИК-спектр сорбента 4 (рис. 2, кривая *I*) имеет полосы поглощения при 3400 и 2925 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей О–Н в ассоциированной воде, а также полосы поглощения при 1602 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей С=О, и полосы поглощения при 1465 и 1433 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей углерод–водород в группе –СН₂–, С–Н в ароматическом кольце. Интенсивная полоса поглощения при 1107 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи Si–O в силикатах.

При сравнении ИК-спектров сорбентов 4 и 5 выделяется полоса при 1384 см⁻¹, отвечающая свободной группе P=O сорбента 5, обработанного 1 М раствором HNO₃. Появление этой полосы связано с удалением части кальция и, соответственно, исчезновением координационной связи во фрагменте =Ca \leftarrow O=P=.

Для исследования структурных особенностей полученных сорбентов был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 3 представлены дифрактограммы сорбентов 4 и 5. Поскольку это композит, дифрактограмма отвечает смеси аморфного полимера, на ней отчетливо наблюдаются отражения для кальцита, фосфата и оксида кремния, органическая часть не может быть расшифрована в связи с ее аморфностью.

Более детальное изучение характера поверхности было проведено с помощью растровой электронной микроскопии. На рис. 4 представлена морфология поверхности сорбента 2, а также сорбента 4 до и после обработки его азотной кислотой.

Сорбенты 2 и 4 имеют однородную плотную полимерную структуру, на поверхности наблюдаются кристаллы CaCO₃. После обработки сорбен-



Рис. 1. ИК-спектр сорбента 2.



Рис. 2. ИК-спектры сорбентов 4 (1), 5 (2).

та 4 кислотой происходит разрушение структуры поверхности с образованием каверн и пустот вдоль слоев вермикулита.

Проведена сорбция нерадиоактивного стронция в статических условиях. По результатам сорбции Sr²⁺ сорбентами 1–5 получены изотермы сорбции, которые были описаны с использованием стандартных уравнений Лэнгмюра—Фрейндлиха, Лэнгмюра, Фрейндлиха (рис. 5, табл. 3).

На основании данных табл. 3 выявлена зависимость предельной сорбции G_{\max} от величины неоднородности обменных центров *m*. При повы-



Рис. 3. Дифрактограммы сорбентов 4 (а), 5 (б).

шении величины неоднородности поверхности сорбента резко падает максимальная сорбция по Лэнгмюру–Фрейндлиху (рис. 6).

Одним из основных факторов, влияющих на величину предельной сорбции сорбентов с фосфорсодержащим вермикулитом, является блокирование ионами кальция адсорбционных центров, что подтверждается падением предельной сорбции сорбента 4 в 3 раза (табл. 3). Это связано с взаимодействием CaCO₃ с фосфатными группами с образованием труднорастворимых фосфатов. При обработке кислотой происходит повышение предельной сорбции (сорбент 5) почти в 2 раза. Такое поведение нехарактерно для модельных сорбентов 2 и 3, для которых наблюдается обратная зависимость. Из данных сорбции ионов стронция сорбентами 1–5 были рассчитаны коэффициенты распределения K_d . Данные представлены в табл. 4. Наблюдается закономерность, аналогичная для сорбции красителя МГ (табл. 1).

Данные потенциометрического титрования вносят некоторую определенность и объясняют полученные закономерности (рис. 7).

Анализ результатов потенциометрического титрования для сорбента 4 показывает наличие двухступенчатой ионизации. Первая ступень отвечает началу ионизации фосфорного фрагмента при рН 3 по первой и второй ступени, при этом емкость равна 1.5 мг-экв/г. Вторая ступень отвечает суммарной ионизации силанольного гидроксила (рK 13) и фосфорного фрагмента по тре-



Рис. 4. Морфология поверхности сорбентов 2 (а), 4 (б), 5 (в).

Таблица 3. Константы для уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и Лэнгмюра-Фрейндлиха

Vnapueuue	Параметр	№ сорбента				
эравнение	Параметр	2	3	4	5	
Фрейндлиха	K _f	2.75 ± 0.36	1.96 ± 0.3	0.16 ± 0.07	0.18 ± 0.02	
	m	0.31 ± 0.03	0.38 ± 0.03	0.65 ± 0.09	0.64 ± 0.02	
	R^2	0.97	0.97	0.93	0.99	
Лэнгмюра	$G_{\rm max},$ мг/г	12.97 ± 1.18	13.46 ± 1.25	6.3 ± 0.98	7.67 ± 0.14	
	<i>K</i> ₁	0.15 ± 0.07	0.06 ± 0.02	0.01 ± 0.004	0.01 ± 0.0004	
	R^2	0.92	0.94	0.95	0.99	
Лэнгмюра—	$G_{\rm max}$, мг/г	21 ± 9.44	4.51 ± 1.31	4.12 ± 0.2	7.81 ± 0.81	
Фрейндлиха	<i>K</i> _{lf}	0.16 ± 0.09	0.0004 ± 0.13	0.0001 ± 0.0003	0.01 ± 0.001	
	m	0.46 ± 0.12	0.37 ± 0.14	2.86 ± 1.09	0.99 ± 0.07	
	R^2	0.98	0.97	0.98	0.99	



Рис. 5. Изотермы сорбции ионов стронция для сорбентов 2 (a), 3 (б), 4 (в), 5 (в).

тьей ступени (р*K* 11) [27]. Емкость сорбента по второй ступени равна 5.75 мг-экв/г.

Для сорбента 2, не содержащего модифицированного вермикулита, кривая потенциометриче-



Рис. 6. Зависимость G_{\max} от величины неоднородности обменных центров *m*, рассчитанных по уравнению Лэнгмюра—Фрейндлиха.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

ского титрования имеет более размытый вид, что видно на рис. 7, но также наблюдаются два неявных перегиба. Начало кривой титрования при pH 7, первый перегиб титруется при pH 9–10, что отвечает ионизации первой –OH-группы резорцинового фрагмента [27]. Второй перегиб наблюдается при pH 12, титруется вторая гидроксильная группа в резорцинформальдегидном фрагменте [27].

Емкость сорбента по первой ступени равна 2.25 мг-экв/г, емкость по второй ступени — 5 мгэкв/г. Соотношение емкостей по первой ступени для сорбентов 2 и 4 равно 1.5, аналогичное соотношение получается при сравнении максимальной емкости по стронцию, оно равно 1.46 для этих сорбентов. В то же время сравнение максимальной емкости по МГ для сорбентов 2 и 4 дает величину, равную 1.36. Для уточнения характера поверхности были проведены исследования сорбентов 2—5 методом позитронно-аннигиляцион-

№ сорбента	1	2	3	4	5
<i>K</i> _{dmax}	72.3	197.0	170.0	197.9	115.2

Таблица 4. Коэффициенты распределения, рассчитанные для сорбентов 1–5

ной спектроскопии. В табл. 5 приведены данные временной позитронной диагностики сорбентов.

В табл. 6 представлены расчетные данные, полученные по методу определения свободного объема позитрона и позитрония [28].

Наблюдается практически прямая зависимость между величиной неоднородности поверхности, рассчитанной по уравнению Лэнгмюра— Фрейндлиха (табл. 3) и величиной N_{e^+} (табл. 6), которая отвечает числу дефектов или отрицательно заряженных центров, т.е. количеству "ловушек" позитрона (рис. 8).

Такая зависимость подтверждает, что при обработке кислотой резко увеличивается неоднородность поверхности и, соответственно, количество дефектов (N_{e+}), снижается блокировка центров положительно заряженными ионами кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены сорбенты на основе фосфорсодержащего вермикулита и резорцинформальдегид-



Рис. 7. Потенциометрические кривые для сорбентов 2 (*1*), 4(*2*).

ного полимера с одновременным внесением в реакционную смесь карбоната кальция. При соотношении полимера и вермикулита 1 : 1 содержание CaCO₃ составляет 10% от общей массы сорбента. Получены модульные сорбенты без вермикулита для контроля. Фосфорсодержащий вермикулит был получен обработкой 30%-ной фосфорной кислотой вспученного вермикулита. Сорбенты, содержащие CaCO₃, были активированы 1 М азотной кислотой. Состав и свойства были изучены с помощью ИК-, позитронно-аннигиляцинной спектроскопии, дифрактометрии, электронной микроскопии, был проведен элементный анализ.

Адсорбционные характеристики, полученные адсорбцией азота и метиленового голубого, показали некоторые отличия при введении вермикулита в реакцию. Изотермы сорбции ионов стронция были получены в уравнениях Лэнгмюра, Фрейндлиха, Лэнгмюра-Фрейндлиха. Рассчитанные величины максимальной сорбшии стронция имеют обратную зависимость от степени неоднородности поверхности сорбента. Коэффициенты распределения несколько выше для композитных, чем для полимерных сорбентов. Данные потенциометрического титрования показывают наличие кислых фосфатных групп. Повидимому, это приводит к образованию нерастворимых производных стронция и увеличению степени неоднородности поверхности.

Данные позитронно-аннигиляционной спектроскопии показали, что наблюдается практически прямая зависимость между величиной неоднородности поверхности (*m*) и числом отрицательно заряженных центров (N_{e+}), т.е. число дефектов увеличивается при обработке кислотой, убираются положительно заряженные ионы кальция, увеличивая K_d по ионам стронция.



Рис. 8. Зависимость величины неоднородности поверхности *m* от N_{e+} , т.е. от количества "ловушек" аннигиляции позитрона для сорбентов 2–5.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ

№ сорбента	τ_1	τ_2	τ_3	I_1	I ₂	I_3	<i>K</i> ₂	<i>K</i> ₃
	нс			%			<u>1</u> нс	
2	1265	158	8301	79.91	15.446	4.6367	47.63	37.928
3	1616	195	1.01147	83.108	10.74	6.160	11.486	32.0
4	15893	3083	1.9449	79.584	16.593	3.821	50.58	22.079
5	1639	2914	2.224	80.24	15.442	4.317	41.18	24.39

Таблица 5. Экспериментальные данные позитронно-аннигиляционной спектроскопии для сорбентов 1–5

Примечание. τ_1 – первая компонента спектра (нс), время прохождения потока позитронов через вещество; τ_2 – вторая компонента, отвечающая взаимодействию позитрона с веществом, время аннигиляций позитрона на отрицательных сайтах поверхности вещества; τ_3 – третья компонента, отвечающая аннигиляции позитрония в пустотах; K_2 – скорость аннигиляции позитрона в неупорядоченных областях; K_3 – скорость аннигиляции позитрония в неупорядоченных областях.

Таблица 6. Расчетные данные, полученные по методу определения свободного объема позитрона и позитрония, для сорбентов 1–5

№ сорбента.	N_{ps} .	N_{e^+}	R_{ps}	R_{e^+}	V_{ps} ,	V _{e+}	V_{ps} ,	V _{e+}
	$\times 10^{20}, 1/cm^3$		Å		отн. ед.		отн. объем	
2	2.42	1.35	4.81	4.5	0.65	0.26	1.13	0.52
3	2.49	0.94	4.77	4.52	0.82	0.18	1.14	0.25
4	1.41	2.77	5.49	4.36	0.51	0.50	0.98	0.96
5	1.54	2.26	5.62	4.38	0.59	0.41	1.15	0.80

Примечание. N_{ps} – число аннигиляций (знаки) позитрония в 1см³ × 10²⁰; N_{e^+} – число аннигиляций позитрона в 1 см³ × 10²⁰; R_{ps} – радиус "ловушки" позитрония, Å, в которой он аннигилирует; R_{e^+} – радиус "ловушки" позитрона, Å, в которой он аннигилирует; V_{e^+} – удельный объем упорядоченного пространства в веществе, где аннигилирует позитрон; V_{ps} – удельный объем неупорядоченного пространства, где аннигилирует позитрон.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН к. х. н. А.В. Герасименко за рентгенофазовый анализ двух экспериментальных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

В исследовании использовано оборудование объединенного ЦКП ДВФУ и междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ФГАОУ ВО "ДВФУ", Владивосток, Россия). Рентгенофазовый анализ образцов проведен на оборудовании ЦКП "Дальневосточный центр структурных исследований" (ФГБУН ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ломаев В.Г., Сердюк С.С. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Техника и технологии. 2011. Т. 4. С. 132.
- 2. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1978. 426 с.
- 3. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1579. https://doi.org/10.1134/S0036023619120052
- Бахирева О.И., Пан Л.С., Вольхин В.В. и др. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического ун-та. Химическая технология и биотехнология. 2010. С. 150.
- Arjmandi R., Hassan A., Mohamad Haafiz M.K., Zakaria Z. // Int. J. Biological Macromolecules. 2015. V. 81. P. 91. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.062
- Brown G., Nadeau P. // Philosophic. Transact. Royal Soc. B: Biolog. Sci. 1984. P. 221. https://doi.org/10.1098/rsta.1984.0025
- Shapkin N.P., Panasenko A.E., Khal'chenko I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1614. https://doi.org/10.1134/S0036023620100186
- Weiss Z., Valaskova M., Seidrelova J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. P. 726. https://doi.org/10.1166/jnn.2006.116

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E. // Appl. Clay Sci. 2008. V. 38. P. 227. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.002
- Ray S.S., Bousmina M. // Progress Materials Sci. 2005. P. 962. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002
- Bergaya F., Jaber M., Lambert J. Rubber-claynanocomposites: Science, Technology, and Applications / Ed. Galimberti M. New Jersey, 2011. 571 p. https://doi.org/10.1002/9781118092866
- Sivaiah M.V., Kumar S.S., Venkatesan K.A. et al. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2004. V. 5. P. 33. https://doi.org/10.14494/jnrs2000.5.33
- Ning Z., Ishiguro M., Koopal L.K. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 317. P. 409. https://doi.org/10.1007/s10967-018-5870-9
- Long H., Wu P., Yang L. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 428. P. 295. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.001
- 15. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л. и др. // Триботехнические наноматериалы и надежность судовых дизелей. Владивосток, 2020. С. 150.
- Nur T., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S. // Desalination. 2017. V. 420. P. 283. https://doi.org/10.1016/i.desal.2017.08.003
- Mougel C., Garnier T., Cassagnau P., Sintes-Zydowicz N. // Polymer. 2019. V. 164. P. 86. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.050
- Biedermann M., Grob K. // LWT Food Sci. Technol. 2006. V. 39. P. 633. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.04.008

- Sturiale A., Vazquez A., Cisilino L., Manfredi B. // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2007. V. 27. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.01.007
- Schwan M., Ratke L. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 13462. https://doi.org/10.1039/C3TA13172F
- 21. *Schultz T.P.* // Holzforschung. 2009. V. 44. P. 467. https://doi.org/10.1515/hfsg.1990.44.6.467
- Hu X., Zhao Y., Cheng W. et al. // Polymer Composites. 2014. V. 35. P. 2056. https://doi.org/10.1002/pc.22867
- Chunhua L., Shuhua Q., Zhang D. // Appl. Polymer. 2010. V. 115. P. 3675. https://doi.org/10.1002/app.31469
- 24. Amirou S., Pizzi A., Xi X. // Eur. J. Wood and Wood Products. 2019. V. 77. P. 453. https://doi.org/10.1007/s00107-019-01405-y
- Егорин А.М., Тутов М.В., Слободюк А.Б., Авраменко В.А. // Радиохимия. 2014. № 2. С. 156. https://doi.org/10.1134/S1066362214020106
- 26. Авраменко В.А., Токарь Э.А., Тутов М.В. и др. // Материалы всерос. науч. конф. с международным участием: "III Байкальский материаловедческий форум". Иркутск, 2018. С. 6.
- 27. *Лурье Ю.Ю*. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
- Razov V.I., Trukhin V.V. // Adv. Mater. Res. 2014. V. 894. P. 177. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.894.177

— ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ —

УДК 541.122.3:541.49:[546(224+591)+547.496.3]

О ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Сu²⁺ и Zn²⁺ НА ОСНОВЕ ГЛУТАТИОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

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

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: imir@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 24.06.2021 г.

После доработки 11.09.2021 г. Принята к публикации 13.09.2021 г.

Исследовано взаимодействие Cu²⁺ и Zn²⁺ с высокоустойчивыми глутатионатными комплексами золота(I) в водном растворе ($t = 25^{\circ}$ C, I = 0.2 M (NaCl)), приводящее к образованию гетеробиядерных комплексов, в которых глутатионат координирован к золоту(I) через депротонированную тиольную группу, а медь(II) или цинк(II) связаны с глицинатными фрагментами (ГФ) глутатиона. Показано, что в растворе медь(II) связывается с двумя ГФ, относящимися к разным глутатионатнонатнонам, а цинк(II) – с одним ГФ. В области рН 6–9 для полимерного (1 : 1) комплекса (AuGS)_mCu_nH^{m-}_{m-2n} и (AuGS)_m(ZnOH)_nH^{m-}_{m-n} с переменным количеством M²⁺, где GS³⁻ – депротонированный остаток глутатиона. Растворы остаются гомогенными пока C_M^{2+} : $C_{GS} < 0.5$. При C_M^{2+} : $C_{GS} > 0.5$ наблюдается образование твердых фаз комплексов.

Ключевые слова: тиолсодержащие кислоты, комплексообразование, полимерные комплексы **DOI:** 10.31857/S0044457X2202009X

ВВЕДЕНИЕ

Многоядерные комплексы, в структуре которых одновременно присутствуют два или несколько центральных атомов-комплексообразователей, играют важную роль в современной химии. Такие соединения перспективны в качестве противоопухолевых препаратов, контрастирующих агентов для МРТ, основы для получения биметаллических наночастиц [1–3]. Так, гетеробиядерные комплексы золота(I) и платины(II), а также золота(I) и рутения(II) с некоторыми лигандами проявляют антипролиферативные свойства [4, 5]. Присутствие различных металлических центров в одной молекуле может приводить к усилению цитотоксических эффектов комплексов.

Комплексы золота(I) с анионами тиолсодержащих кислот имеют практическое применение. Например, их часто используют для функционализации наночастиц [6, 7], и в ряде работ [8–10] показано, что получаемые системы обладают сильной флуоресценцией. Кроме того, эти комплексы применяют в медицине [11–13]. Так, комплекс золота(I) с тиомалатом (миокризин) используют в терапии ревматоидного артрита. Комплексы золота(I) с глутатионом и цистеином образуются в организме при использовании соединений золота(III) и золота(I) в качестве антираковых средств. Анионы тиолсодержащих кислот координированы к золоту(I) через атом S тиольной группы, и такие комплексы обладают очень высокой устойчивостью. В то же время в состав этих лигандов часто входят и другие группы: амино- $(-NH_2)$ и карбоксильные $(-COO^-)$, не занятые в координации к золоту(I), но способные присоединять ионы других металлов. Из-за возможности образования хелатов особенно перспективна в этом отношении группа NH₂-CH(R)-СОО-, входящая в состав остатков α-аминокислот и некоторых пептидов, в частности, цистеина и глутатиона. В настоящей работе рассмотрены гетеробиядерные комплексы на основе глутатионатов золота(I), содержащие дополнительно медь(II) или цинк(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор HAuCl₄ [14], хлористый натрий (ос. ч.), соляную кислоту (фиксанал), безводный сульфит натрия (ч. д. а.),

L-глутатион восстановленный (AO "Вектон", Россия, >98%), раствор NaOH ("без CO₂"), прокипяченную бидистиллированную воду. Концентрацию HAuCl₄ устанавливали по УФ-поглощению раствора ($\varepsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 314 нм, среда 0.1 M HCl).

Все эксперименты проводили при 25°С (водяной термостат U7) и I = 0.2 M (NaCl). Раствор Na₂SO₃ (C = 0.2 моль/л) готовили непосредственно перед экспериментом из безводного реактива.

Рабочие растворы готовили, восстанавливая AuCl₄ до AuCl₂ ($C_{Au} = (1-10) \times 10^{-3} \text{ моль/л}$) сульфитом натрия (AuCl₄ + SO₃²⁻ + H₂O = AuCl₂⁻ + SO₄²⁻ + 2H⁺ + 2Cl⁻) в присутствии NaCl (0.2 моль/л) и добавки NaOH ($n_{NaOH}/n_{Au} = 3.00$). Для ускорения процесса возможен небольшой подогрев раствора (<30°C). Получаемый раствор обычно имеет pH 5–6 и является метастабильным к диспропорционированию: $3AuCl_2^- = 2Au^0 + 4uCl_4^- + 2Cl^-$ [15]. По окончании восстановления (20 мин) к раствору добавляли требуемую навеску глутатиона (GSH₃). Общий объем составлял 30–50 мл.

Помимо расхода на восстановление $AuCl_4^-$, сульфит-ион SO_3^{2-} окисляется растворенным кислородом, особенно быстро в щелочной области. Использование прокипяченной воды снижает влияние кислорода, но не устраняет его полностью. Поэтому в работе не использовали низкие (<10⁻³ моль/л) концентрации компонентов, а Na₂SO₃ для восстановления брали в небольшом (до 10%, подбирается эмпирически) избытке [16]. Использование других мер нежелательно. Так, пропускание в раствор инертного газа часто при-

водит к снятию метастабильности $AuCl_2^-$ и выделению золота(0). Систематических ошибок, связанных с окислением кислородом, в ходе экспериментов не выявлено.

Измерения pH проводили при помощи стеклянного комбинированного электрода ЭСК 10301/7, прибор Radelkis OP-208. Время установления потенциала составляло 2–3 мин. Электрод калибровали по растворам сильной кислоты HCl в 0.2 M NaCl, т.е. измеряемые величины pH равны $-lg[H^+]$. Необходимое для расчетов ионное произведение воды для 25°C и 0.2 M NaCl равно $lgK_w = 13.76$ [17].

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Genesys 6 (Thermo Spectronic) в диапазоне длин волн 400–800 нм, l = 0.05-5 см, раствор сравнения — вода. Проверку способности образцов растворов к флуоресценции проводили на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (Digilab) при v = 400-4000 см⁻¹. Образцы спрессовывали с сухим KBr под вакуумом.

Осадки для анализа отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр. Для удаления хлорида их 4 раза промывали водой порциями по 5 мл и после двукратной промывки спиртом сушили на воздухе. Элементный CHNS-анализ проводили в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на CHNS-анализаторе vario MICRO cube (Elementar). Для Au(GSH)Cu · 0.5SO₄ · 1.5H₂O (% опр./pacч.): N (6.6/6.6); C (18.9/18.7); H (2.8/2.8); S (7.1/7.5).

Количественный анализ на медь проводили спектрофотометрически аммиачным методом после окисления пробы азотной кислотой при нагревании. Концентрацию меди определяли по поглощению аммиачных комплексов в среде 2 М NH₃. Анализ на золото проводили спектрофото-

метрически в форме AuCl₄⁻ после разложения пробы царской водкой и удаления азотной кислоты.

Оценку эффективной константы $K_{\rm H}^*$ выполняли при помощи нелинейного МНК [18]. Расчет других величин описан в тексте ниже. В качестве ошибок указаны стандартные отклонения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глутатионат GS³⁻



может присоединять четыре иона Н⁺ и имеет следующие константы протонирования $\lg K_{\rm Hi}$: 9.58 (i = 1), 8.76 (i = 2), 3.58 (i = 3), 2.58 (i = 4) [18]. Первые две относятся к протонированию тиольной $(-S^{-})$ и амино- $(-NH_2)$ групп, третья и четвертая к протонированию карбоксильных (-СОО-) групп. Тиольная и аминогруппы протонированы уже в щелочной области, карбоксильные - только в кислой. Концентрации форм зависят от рН раствора. Далее набор форм разной степени протонирования мы будем обозначать GS^* , т.е. $[GS^*] =$ $= \Sigma \left[GSH_{i}^{i-3} \right]$. К золоту(I) глутатионат координируется через депротонированную S⁻-группу, остальные группы в координации не участвуют, хотя остаются способными к протонированию и координации к другим ионам металлов.

Золото(I) способно образовывать с GS* два ви-

да комплексов: полимерные $(AuGS)_m^*$, в которых

атомы серы являются мостиковыми, и мономер-

ные $Au(GS)_2^*$ [18]. Однако степень полимеризации (*m*) и вид (циклические или линейные) не определены. Как и GS^{3-} , все комплексы способны к протонированию за счет амино- и карбок-

сильных групп, т.е.
$$\left[(AuGS)_m^* \right]$$

= $\Sigma[(AuGS)_m H_i^{i-2m}]$. Других комплексов, кроме указанных здесь с соотношением Au : GS = 1 : 1 и 1 : 2, не выявлено [18]. Равновесие

$$1/m(AuGS)_{m}^{*} + GS^{*} = Au(GS)_{2}^{*}$$
 (1)

при pH > 6 сдвинуто вправо. При 1.7 < pH < 5.5 образуется белый осадок с основным составом (AuGSH₂)_{*m*}.

При прямом восстановлении AuCl₄⁻ глутатионом в растворе образуется неопределенный набор его окисленных форм. Поэтому в своих экспериментах мы вначале получали комплекс золота(I)

AuCl₂ восстановлением AuCl₄ сульфитом натрия и затем уже добавляли глутатион и NaOH до нужных значений C_{GS} : C_{Au} и pH. Также раствор содержал 0.2 M NaCl во избежание быстрого диспропорционирования: $3AuCl_2^- \leftrightarrow 2Au^0 + AuCl_4^- + + 2Cl^-$.

Как отмечено выше, в состав GS* и комплексов золота(I) с GS* входит глицинатный фрагмент ($\Gamma \Phi$) – группа NH₂–CH(R)–COO⁻, способная к координации с образованием хелата с ионами переходных металлов. В области рН 6–9 аминогруппа находится в протонированном состоянии, а карбоксильные – в депротонированном. На рис. 1 приведены кривые титрования ще-

```
лочью растворов, содержащих (AuGS)_m^* и
```

Au(GS)^{*}₂, с различным соотношением C_{GS}/C_{Au} в координатах C_{OH}/C_{GS} -pH. При C_{GS} : $C_{Au} \le 1.5$ они практически совпадают. Здесь же показана область существования осадка (AuGSH₂)_m. Таким образом, при pH > 5.5 комплексы золота(I) в растворе содержат глутатион с депротонированными COO⁻-группами и протонированной аминогруппой $-NH_3^+$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к ее постепенному депротонированию. Вследствие высокой устойчивости комплексов в этих условиях концентрация свободного GS^{*} очень мала. Оценка эффективной константы протонирования NH₂-группы глутатиона в комплексах [18], полученная на основании данных pH-метрического титрования (pH > 5.5), приво-

дит к величине $\lg K_{\rm H}^* = 9.3$, которая выше, чем константа $\lg K_{\rm 2H}$ свободного глутатиона. Вероятно, это вызвано более высоким общим отрица-



Рис. 1. Кривые титрования щелочью растворов с различным соотношением GS : Au: *I* – 1 : 1; *2* – 1.25 : 1; *3* – 1.5 : 1.

тельным зарядом комплексов по сравнению с GSH^{2-} , а также отличием K_{2H} от детальной ("микроскопической") константы [19] протонирования NH_2 -группы в глутатионе вследствие влияния тиольной группы. Из совпадения кривых титрования (рис. 1) следует, что при известном

значении pH величину $K_{\rm H}^*$ можно использовать для расчета концентрации ионов H⁺, связанных с NH₂-группами глутатиона в комплексах:

$$C_{\rm H \ {\tiny CB33}} = n \ {}^*C_{\rm GS}, \ n^* = K_{\rm H}^*[{\rm H}^+]/(1 + K_{\rm H}^*[{\rm H}^+]).$$
 (2)

Очевидно, эту же величину $C_{\rm H \, {}_{CB33}}$ можно определять и прямо из экспериментальной кривой титрования (рис. 1).

Для исследования образования гетеробиядерных комплексов на основе глутатионатных комплексов золота(I) были выбраны ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} . Хорошо известно, что медь(II) образует высокоустойчивые пятичленные циклы с ГФ обычных α -аминокислот. Так, для глицина равновесия $Cu^{2+} + iGly^- \leftrightarrow Cu(Gly)_i^{2-i}$ имеют $lg\beta_1 = 8.2$ и $lg\beta_2 = 15.1$ [20]. Уже при небольшом избытке глицина влияние гидроксидных комплексов незначительно. Устойчивость глицинатных комплексов цинка(II) намного ниже ($lg\beta_1 = 4.8$), и, в отличие от меди(II), большее значение имеет равновесие $Zn^{2+} + Gly^- + OH^- \leftrightarrow Zn(Gly)OH^0$ с $lg\beta_{OH} = 10.7$ [20], т.е. при небольшом избытке глицина в слабощелочной области основными формами являются $Zn(Gly)^+$ и Zn(Gly)OH.

В состав глутатиона также входят две пептидные – NH-группы. Известно, что медь(II) способна образовывать комплексы с координацией к депротонированной группе $(-N^{-})$ [21–24]. При не очень высоких значениях рН обычно образуется несколько пятичленных (реже шестичленных) циклов, причем в качестве одной из групп часто выступает - NH₂. Однако при расположении глутаминовой кислоты, как в глутатионе (ү-Glu-Cys–Gly), хелатный цикл (NH₂, N⁻) может быть только семичленным, т.е. крайне неустойчивым. Тем не менее для более надежных выводов требуются данные для аналогичных систем. При этом прямое комплексообразование мели(II) с глутатионом невозможно вследствие восстановления меди(II) до меди(I). Поэтому в качестве модельной была выбрана система с дисульфидом глутатиона (GSSG), в котором группа -S-S- не окисляется медью(II) и не участвует в комплексообразовании, но при этом в молекуле GSSG полностью сохраняется строение остальной части глутатиона. В работе [25] было показано, что при умеренных значениях рН (7.4) в водном растворе при комплексообразовании Cu²⁺ с GSSG реализуется только обычный способ координации меди(II) с ГФ остатка глутаминовой кислоты без участия пептидных групп. Аналогичные выводы сделаны в работе [26].

В ходе наших экспериментов с медью(II) к растворам с $C_{\rm GS}$: $C_{\rm Au} = 1-2$ с pH 8.0–8.5 добавляли раствор CuCl₂. Однако оказалось, что при $C_{\rm GS}$: $C_{\rm Au} > 1.5$ после добавления CuCl₂ раствор сразу становился коричневым, а затем через 10– 20 с полностью обесцвечивался. Очевидно, это связано с окислением части глутатиона медью(II) с переходом ее в медь(I). Для уменьшения влияния этого процесса требовалось снижение [GS*]. Лишь при $C_{\rm GS}$: $C_{\rm Au} \le 1.5$ ($C_{\rm Au} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) признаков редокс-процесса не наблюдалось и получаемые растворы имели чистый голубой цвет.

К растворам с выбранными значениями C_{GS} : : C_{Au} из диапазона 1–1.5 и pH ~ 8, при котором n^* ~ ~ 0.95, добавляли CuCl₂ небольшими ($C_{Cu} < C_{Au}$) порциями с одновременным точным измерением pH. После добавления каждой порции наблюдали значительное (до трех единиц) снижение pH pacтвора. Его "восстанавливали" до приблизительно исходного значения добавлением щелочи, а затем добавляли следующую порцию CuCl₂. После добавления нескольких порций CuCl₂ величина pH раствора больше не изменялась. Результаты двух серий (из пяти) для $C_{\rm Au} = 1.0 \times 10^{-3}$ и 1.0×10^{-2} моль/л показаны на рис. 2. Их можно объяснить следующим образом. Снижение рН раствора после добавления порции CuCl₂ однозначно свидетельствует о взаимодействии Cu²⁺ с протонированными группами $-NH_3^+$, приводящем к выделению H^+ . Поскольку каждый глицинатный фрагмент содержит не более одного иона H⁺, по количеству выделившихся ионов H⁺ можно определить, сколько ГФ оказались связанными с одним ионом Cu²⁺. Уже из количества щелочи (Δn_{OH}), затрачиваемой на "восстановление" pH после добавления порций CuCl₂ (Δn_{Cu}), следовало, что количество ионов H⁺, выделяемых на каждый ион Cu²⁺ (k), составляет ~2 ($k_{Cu} = \Delta n_{OH}/\Delta n_{Cu} ~ 2$). Об этом же свидетельствует тот факт, что pH раствора перестает значительно изменяться при добавлении CuCl₂, когда общее количество добавленной меди(II) достигает ~1/2 C_{GS}. Более точный расчет проводили по уравнению материального баланса для H⁺ с пренебрежением слагаемыми [H⁺] и [OH⁻]:

$$C_{\rm H}^* = n^* (C_{\rm GS} - k_{\rm Cu} C_{\rm Cu}), \qquad (3)$$

из которого рассчитывали k_{Cu}. В уравнении (3)

 $C_{\rm H}^* = n_0^* C_{\rm GS} - C_{\rm OH}; n^* - эффективная функция об-$

разования (2); n_0^* — эта же функция в исходном растворе до добавления CuCl₂; C_{OH} и C_{Cu} — общие концентрации добавленных щелочи и меди(II). Расчеты по результатам всех серий показали, что $k_{Cu} = 2.0 \pm 0.2$. Практически такая же величина ($k_{Cu} = 1.9 \pm 0.2$) была получена из данных обычно-го титрования соляной кислотой раствора, содер-

жащего полимерный комплекс $(AuGS)_m^*$ и медь(II) ($C_{GS}: C_{Au}: C_{Cu} = 1: 1: 0.40$) в интервале рН 6.7–3.9. Для расчета использовали выражение (3) с включением в n^* констант протонирования

карбоксильных групп и с учетом того, что $C_{\rm H}^* =$ $= n_0^* C_{\text{GS}} + C_{\text{HCl}}$. В ходе этого титрования мелкие хлопья осадка (AuGSH₂)_m появлялись только при pH 4.0, что на 1.5 единиц меньше, чем его граница растворимости при такой же САи в отсутствие Cu²⁺, и что также свидетельствует об образовании гетеробиядерного комплекса в растворе. Дополнительным подтверждением того, что один ион Cu²⁺ в гетеробиядерном комплексе связан с двумя ГФ лигандов, служит сравнение спектров поглощения (рис. 3) в области *d*-*d*-переходов глицинатных комплексов меди(II) и $(AuGS)_m Cu_{xm}^*$, где среднее значение х по всем формам равно $C_{\rm GS}$: $C_{\rm Au} = 0.4$. В расчете на один ион Cu²⁺ спектр $(AuGS)_mCu^*_{xm}$ по положению и интенсивности очень близок к спектру $Cu(Gly)_2^0$ и резко отличается от спектра $Cu(Gly)^+$.

На наш взгляд, факт связывания одного иона Cu^{2+} с двумя ГФ является наиболее интересной особенностью гетеробиядерных комплексов с медью(II) в растворе. Причем это наблюдается как


Рис. 2. Изменение pH растворов при добавлении CuCl₂ порциями. Вертикальные стрелки – добавление CuCl₂, наклонные стрелки – добавление NaOH для "восстановления" pH. $I - C_{Au} = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л, GS : Au = 1.5 : 1, $\Delta n_{Cu} = 0.0098$ ммоль; $2 - C_{Au} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, GS : Au = 1 : 1, $\Delta n_{Cu} = 0.049$ ммоль. V = 40 мл.

для растворов, в которых присутствует только $(AuGS)_m^*$ (C_{GS} : $C_{Au} = 1$), так и для растворов, содержащих одновременно $(AuGS)_m^*$ и $Au(GS)_2^*$. Поскольку в состав глутатиона входит только один ГФ, ион Cu²⁺ координирует ГФ двух глутатионатов. Остается неясным, принадлежат ли эти глутатионат-ионы двум разным молекулам комплексов или входят в состав одной молекулы ком-

плекса, полимерного $(AuGS)_m^*$ или мономерного

Au(GS)₂^{*}. По аналогии с дисульфидными комплексами Cu(GSSG)* [25, 26] в последнем случае возможный способ координации Cu²⁺ в

 $(AuGS)_m Cu^*_{xm}$ (x < 0.5) можно представить в виде



Фрагмент -S(Au)-Au-S(Au)- в случае $Cu(GSSG)^*$ представляет собой просто -S-S-, а для $Au(GS)_2^*$ – это -S-Au-S-. Хотя схематично

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022



Рис. 3. Сравнение спектров. $1 - (AuGS)_m Cu_{xm}^*$ (раствор GS : Au : Cu = 1 : 1 : 0.4, $C_{Au} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, l = 5 см, $(AuGS)_m^*$ в видимой области не поглощает, $x_{cp} = 0.4$); $2 - Cu(Gly)_2$ (раствор Gly : Cu = 2.1 : 1, $C_{Cu} =$

= 1.0×10^{-2} моль/л, l = 1 см); 3 – раствор Gly : Cu = 1 : 1, $C_{\text{Cu}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, l = 1 см. $\varepsilon^* = A/lC_{\text{Cu}}$, I = 0.2 M (NaCl), pH 8.0.

процесс образования комплекса можно представить уравнением:

$$Cu^{2+} + 2NH_{3}^{+} - CH(R) - COO^{-} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow Cu(NH_{2} - CH(R) - COO^{-})_{2} + 2H^{+}, \qquad (4)$$

где R включает в себя остальную часть молекулы глутатиона и атом золота(I). Однако корректное определение константы образования невозможно. Во-первых, из-за высокой устойчивости не удается с достаточной точностью рассчитать концентрацию [Cu²⁺], во-вторых, неизвестна степень

полимеризации $(AuGS)_m^*$.

При дальнейшем увеличении $C_{\rm Cu}: C_{\rm GS} > 0.5$ наблюдается выделение голубого осадка. Величина $k_{\rm Cu}$ при этом снижается. Осадок, полученный при исходном соотношении Au : GS : Cu = 1 : 1 : 1 и pH 6.0, имеет чистый голубой цвет. После фильтрования (фильтруется плохо) и промывки водой и этанолом его сушили на воздухе. Результаты элементного анализа на Au, Cu, C, H, N, S показали, что их содержание отвечает формуле AuCu(GSH)·0.5SO₄·1.5H₂O. Сульфатион, компенсирующий часть заряда Cu²⁺, изначально присутствует в растворе вследствие окис-

ления сульфита при получении $AuCl_2^-$ из $AuCl_4^-$. В ИК-спектре осадка, в отличие от спектра GSH_3 (рис. S1), отсутствует полоса при 2525 см⁻¹, отвечающая – SH, что характерно для полимерных

комплексов с координацией иона металла к тиольной группе [27], но присутствуют полосы при 881 и 431 см $^{-1}$, которые можно отнести к ко-

лебаниям Cu-SO₄²⁻ и Cu-N [28, 29].

Аналогичные эксперименты были выполнены с цинком(II). По сравнению с медью(II) (рис. 2) при добавлении ZnCl₂ порциями к растворам с $C_{\rm GS}$: $C_{\rm Au} = 1-2$ изменения pH были намного меньше: ~1 и ниже (см. Приложение, рис. S2). Расчеты, аналогичные описанным выше, показывают, что каждый ион Zn²⁺ связывается не более чем с одним ГФ глутатиона, координированного к золоту(I). По достижении соотношения $C_{\rm Zn}$: $C_{\rm GS} \sim 0.5$ наблюдается появление белого осадка. Очевидная причина состоит в том, что комплексы цинка(II) с лигандами, содержащими ГФ, намного менее устойчивы, чем комплексы меди(II).

Нас также интересовала возможность флуоресценции гетеробиядерного комплекса с цин-

ком(II). Раствор исходного комплекса $(AuGS)_m^*$ сам проявляет слабую флуоресценцию ($\lambda_{max} = 430$ и 650 нм), однако введение Zn^{2+} до C_{Zn} : $C_{GS} = 0.4$ не добавило новых особенностей (см. Приложение, рис. S3).

Аналогично глутатиону ГФ присутствует в цистеине ((NH_3^+)-CH(CH₂-SH)-COO⁻). Однако полимер [Au(HCys)]_m чрезвычайно плохо растворим. Его растворение происходит лишь при pH > > 7-8 и при значительном (>2.2/1) избытке цистеина. В этих условиях использование меди(II) невозможно, поскольку она легко окисляет цистеин и переходит в медь(I). Эксперименты с цинком(II) также оказались неудачными из-за образования белых осадков во всей интересующей нас области (pH 7–9.5, C_{Cvs} : $C_{\text{Au}} = 2.2-2.5$, $C_{\rm Zn}: C_{\rm Au} = 0.2 - 1$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глутатионатные комплексы золота(I) (как по-

лимерные $(AuGS)_m^*$, так и мономерные $Au(GS)_2^*$) образуют в водном растворе гетеробиядерные комплексы с ионами Cu^{2+} и Zn^{2+} , которые связываются с ГФ глутатионата, координированного к золоту(I) через атом S. В случае меди(II) один ион Cu²⁺ связан с двумя глутатионатами. Для цинка(II) один ион Zn^{2+} связан не более чем с одним глутатионатом. При pH 6–9, когда карбоксильные группы глутатиона депротонированы, для полимерного комплекса наиболее вероятный состав гетеробиядерных комплексов в растворе

формулам $(AuGS)_m Cu_{mx} H_{m-2mx}^{m-}$ отвечает И $(AuGS)_m(ZnOH)_{mx}H_{m-mx}^{m-}$ с переменным количеством M^{2+} (x < 0.5). Во всех случаях при C_M^{2+} : $C_{GS} >$ > 0.5 гетеробиядерные комплексы выделяются в виде твердой фазы. В отличие от раствора, для меди(II) соотношение основных компонентов Au : GS : Си в ней соответствует 1 : 1 : 1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. ИК-спектры. *1* – глутатион; *2* – комплекс AuCu(GSH) $\cdot 0.5SO_4 \cdot 1.5H_2O$.

Рис. S2. Изменение pH растворов при добавлении ZnCl₂ порциями. Вертикальные стрелки – добавление ZnCl₂, наклонные стрелки – добавление NaOH для "восстановления" pH. $C_{Au} = 1.0 \times 10^{-3}$ M, GS/Au = 2/1, $\Delta n_{Zn} = 0.0084$ ммоль; V = 30 мл.

Рис. S3. Спектры флуоресценции растворов: 1 –

 $(AuGS)_m^*$; 2 – (AuGS)_mZn^{*}_{xm}, C_{Au} = 2.0 × 10⁻³ M, x_{cp} = = 0.4, I = 0.2 M (NaCl), λ_{BO36} = 360 HM.

Дополнительная информация для этой статьи доступна по https://doi.org/10.31857/S0044457X2202009X.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Корольков И.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 23. [Маkotchenko E.V., Baidina I.A., Korol'kov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 41. https://doi.org/10.1134/S0036023619 010157]
- 2. Черкашина Н.В., Чураков А.В., Якушев И.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 4. С. 197. [Cherkashina N.V., Churakov A.V., Yakushev I.A. et al. // J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 253. https://doi.org/10.1134/S107032841904002X]
- 3. Жигулин Г.Ю., Забродина Г.С., Каткова М.А., Кетков С.Ю. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 306. [Zhigulin G.Y., Zabrodina G.S., Katkova M.A., Ketkov S.Y. // J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 5. P. 356. https://doi.org/10.1134/S107032841905004X]
- 4. Wenzel M., Bigaeva E., Richard P. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 141. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.07.011
- 5. Wenzel M., de Almeida A., Bigaeva E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 2544. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02910
- 6. Majzik A., Fülöp L., Csapó E. et al. // Colloids Surf. B. 2010. V. 81. P. 235. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.011

- Bieri M., Bürgi T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006.
 V. 8. P. 513. https://doi.org/10.1039/b511146c
- Ao H., Feng H., Li K. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2018. V. 272. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.151
- Söptei B., Mihály J., Szigyártó I.Cs. et al. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2015. V. 470. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.048
- Luo Z., Yuan X., Yu Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012.
 V. 134. P. 16662. https://doi.org/10.1021/ja306199p
- 11. Brown D.H., Smith W.E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. V. 9. P. 217.
- 12. *Shaw III C.F.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2589. https://doi.org/10.1021/cr9804310
- 13. *Mohr F.* Gold Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
- Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. P. 511. https://doi.org/10.1007/s10953-018-0735-y
- Gammons C.H., Yunmei Y., Wiliams-Jones A.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 1971. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00060-4
- Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 129. [Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 123. https://doi.org/10.1134/S0036023616010174]
- 17. *Harned H.S., Owen B.B.* The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. N.Y.: Reinhold, 1950.
- Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 583. https://doi.org/10.1007/s10953-020-00994-0

- Nagy P., Winterbourn C.C. // Adv. Mol. Toxicol. 2010. V. 4. P. 189. https://doi.org/10.1016/S1872-0854(10)04006-3
- Kiss T., Sovago I., Gergely A. // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63. № 4. P. 597. https://doi.org/10.1351/pac199163040597
- Usacheva T.R., Pham Thi L., Kuzmina K.I., Sharnin V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 471. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6207-6
- Kozlowski H., Bal W., Dyba M., Kowalik-Jankowska T. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 184. P. 319. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00261-6
- 23. *Miyoshi K., Sugiura Y., Ishizu K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 19. P. 6131. https://doi.org/10.1021/ja00539a027
- 24. Sóvágó I., Kállay C., Várnagy K. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2225. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.02.026
- Pedersen J.Z., Steinkühler C., Weser U., Rotilio G. // Biometals. 1996. V. 9. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1007/BF00188083
- 26. *Sóvágó I., Katalin O.* // Dalton Trans. 2006. P. 3841. https://doi.org/10.1039/b607515k
- Farrag M., Mohamed R.A. // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2016. V. 330. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.027
- 28. *Berger J.* // J. Raman Spectrosc. 1976. V. 5. P. 103. https://doi.org/10.1002/jrs.1250050202
- 29. Herlinger A.W., Wenhold S.L., Veach Long II T. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 6474. https://doi.org/10.1021/ja00725a015

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.31/.32+549.5+666.654

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЧАСТИЦ МЕДИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ Са₃Со₄О_{9 + δ}, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОГО СПЕКАНИЯ

© 2022 г. А. И. Клындюк^{а,} *, Е. А. Чижова^а, Р. С. Латыпов^а, С. В. Шевченко^а, В. М. Кононович^а

^аБелорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: klyndyuk@belstu.by Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 02.08.2021 г. Принята к публикации 12.08.2021 г.

В результате двухстадийного спекания синтезированы композиционные термоэлектрические материалы на базе слоистого кобальтита кальция $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ с добавками частиц меди, изучена их микроструктура, электротранспортные и термоэлектрические свойства. Установлено, что введение в керамику частиц меди улучшает ее спекаемость при умеренных температурах спекания ($T_{cпек} \le 1273$ K), приводя к снижению пористости и возрастанию электропроводности и фактора мощности образцов, тогда как окисление меди до менее проводящего оксида меди(II) существенно снижает величины электропроводности и фактора мощности керамики, спеченной при повышенных температурах ($T_{cпек} \ge 1373$ K). Наибольшее значение фактора мощности демонстрирует керамика состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 3$ мас. % Сu, спеченная при 1273 K (335 мкВт/(м K²) при температуре 1100 K), что в 2.3 раза превышает фактор мощности базового материала $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ с той же термической предысторией (145 мкВт/(м K²) при 1100 K) и более чем в 3 раза превосходит величину фактора мощности керамики Ca₃Co₄O_{9+ δ}, синтезированной традиционным твердофазным методом.

Ключевые слова: термоэлектрическая керамика, двухстадийное спекание, Ca₃Co₄O_{9 + δ}, Cu, электро-проводность, коэффициент термо-ЭДС, фактор мощности

DOI: 10.31857/S0044457X22020076

введение

Слоистый кобальтит кальция Са₃Со₄О_{9 + δ} наряду с высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (*S*) характеризуется низкой теплопроводностью (λ). В отличие от традиционных термоэлектриков на базе селенидов-теллуридов висмута-свинца, он устойчив на воздухе при повышенных температурах и не содержит дорогостоящих и высокотоксичных компонентов. Благодаря этому данное соединение рассматривается в качестве перспективной основы для материалов р-ветвей термоэлектрогенераторов, предназначенных для преобразования тепловой энергии в электрическую при высоких температурах [1]. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ имеет моноклинную структуру, образованную чередующимися слоями [Ca₂CoO₃] (структура NaCl) и $[CoO_2]$ (структура CdI₂), которые в одном из направлений внутри слоев различаются по периодичности, в связи с чем это соединение относится к "несоразмерным фазам" [2]. Практическое использование синтезируемой традиционным твердофазным методом керамики на базе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ ограничено ввиду ее высокой пористости и, соответственно, низкой механической прочности и удельной электропроводности.

Эффективным путем синтеза низкопористой керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ с повышенными термоэлектрическими характеристиками является использование специальных методик спекания, таких как горячее прессование [3–5] или искровое плазменное спекание [6–8], однако эти методы требуют применения достаточно редкого и дорогостоящего оборудования.

Альтернативным методом синтеза керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ с пониженной пористостью и, как следствие, повышенной удельной электропроводностью является использование так называемого метода двухстадийного спекания [9–13]. В этом случае на первой стадии образцы спекают при высоких температурах (1373–1473 K), превышающих температуру перитектоидного распада фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ ($T_n = 1211$ K на воздухе [14]), а на второй стадии для восстановления фазового состава керамики ее длительно отжигают на воздухе или в атмосфере кислорода при пониженных температурах (973–1173 K)¹.

Одним из способов дополнительного повышения функциональных свойств керамики на основе Ca₃Co₄O_{9 + δ} является модифицирование ее микро- и наночастицами оксидов металлов [15, 16], полупроводников [17], благородных (Ag) [3, 18, 19] и переходных (Fe, Co, Ni, Cu) [20–22] металлов, а также создание в керамике фазовой неоднородности путем ее самолегирования, т.е. использование исходной шихты, имеющей состав, выходящий за пределы области гомогенности соединения Ca₃Co₄O_{9 + δ} [13, 23].

Такое модифицирование керамики позволяет значительно увеличить ее удельную электропроводность [3, 16–19, 22] либо коэффициент термо-ЭДС [13, 23] и в результате повысить такие функциональные (термоэлектрические) характеристики керамики, как фактор мощности ($P = \sigma S^2$, где P – фактор мощности, σ – удельная электропроводность, S – коэффициент термо-ЭДС) и показатель термоэлектрической добротности ($ZT = \sigma S^2 T/\lambda = PT/\lambda$, где ZT – безразмерный показатель термоэлектрической добротности, или параметр Иоффе, T – абсолютная температура, λ – теплопроводность).

Введение в Ca₃Co₄O_{9 + δ} частиц Fe, Co или Ni позволило авторам [20, 21] значительно снизить пористость керамики, однако не привело к существенному улучшению ее электротранспортных и функциональных свойств. Ранее нами было установлено [22], что добавление к керамике на основе Ca₃Co₄O_{9 + δ}, получаемой методом горячего прессования, наночастиц Cu позволяет значительно понизить величину ее пористости и повысить удельную электропроводность и фактор мощности образующихся при этом нанокомпозитов.

В настоящей работе исследовано влияние добавки частиц меди на микроструктуру, электротранспортные (электропроводность и коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства термоэлектрической керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, получаемой методом двухстадийного спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамику $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ синтезировали из $CaCO_3$ (ч. д. а.), Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в стехиометрическом соотношении при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 30 мин, добавка — этанол, материал размольного стакана и мелющих шаров – ZrO₂), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1173 К. Для синтеза композитов Ca₃Co₄O_{9+ δ} + *x* мас. % Cu (*x* = 3, 6, 9) отожженные образцы измельчали в агатовой ступке и разделяли на четыре части. К последним трем частям добавляли необходимую навеску частиц меди, после чего подвергали повторному помолу при помощи мельницы и прессовали в бруски размером 5 × 5 × 30 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 24 ч при температуре 1173 К и 6 ч при температурах 1273, 1373 и 1473 К соответственно. Спеченные при 1273–1473 К (*T*_{спек}) образцы дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч.

Теоретическую плотность образцов (ρ_{T}) рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\rm T} = \omega_{349}\rho_{349} + \omega_{\rm Cu}\rho_{\rm Cu},$$

где ω_{349} , ω_{Cu} и ρ_{349} , ρ_{Cu} — массовые доли компонентов керамики и их рентгенографическая плотность, которая для $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ и Си составляла 4.68 [2] и 8.92 г/см³ соответственно. Величину кажущейся плотности (ρ_{κ}) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов находили по уравнению:

$$\Pi = (1 - \rho_{\kappa} / \rho_{\tau}) \times 100\%.$$

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (Си K_{α} -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения на спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV. Электропроводность спеченной керамики измеряли на постоянном токе ($I \le 50$ мА) 4-контактным методом (цифровые вольтметры В7-58, В7-53; источник питания Б5-47) на воздухе в интервале температур 300-1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3-5 град/мин с погрешностью δ(σ) ≤ ±5%. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли относительно серебра (цифровой вольтметр В7-65/3) на воздухе в интервале температур 300-1100 К с погрешностью $\delta(S) \leq \pm 10\%$ при градиенте температур между горячим и холодным концами образца на уровне 20-25 К. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Адэлектроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термопары. Измерения проводили в направлении, перпендикулярном оси прессования (σ_1, S_1), а электропроводности - и параллельном оси прессования $(\sigma_{\parallel}, S_{\parallel} \approx S_{\perp})$. Значения кажущейся энергии актива-

¹ Строго говоря, при нагреве фазы Ca₃Co₄O_{9 + δ} вначале протекает ее перитектоидный распад по реакции П1: Ca₃Co₄O_{9 + δ} \rightarrow Ca₃Co₂O₆ + (Co,Ca)O (T_{Π} = 1211 К на воздухе [14]), при последующем нагреве один из продуктов реакции П1 – фаза Ca₃Co₂O₆ – распадается также по перитектоидной реакции П2: Ca₃Co₂O₆ \rightarrow (Ca,Co)O + + (Co,Ca)O (T_{Π} = 1312 К на воздухе [14]).

ции электропроводности образцов (E_A) рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(T)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спекание образца состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 9$ мас. % Си при температуре 1473 К привело к его сильному оплавлению и заметному взаимодействию с материалом подложки, вследствие чего исследовать его не удалось.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, пористость полученных материалов закономерно снижается при возрастании температуры спекания, а также содержания меди в образцах (за исключением серии, спеченной при 1473 K), что хорошо согласуется с результатами работ [20, 21], где таким же методом была получена композиционная керамика $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ об. % M (M = Co, Ni; x = 3, 6, 9) с пониженной пористостью.

После заключительной стадии синтеза образцы состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, спеченные при различных температурах, были однофазными (в пределах погрешности РФА) и содержали только фазу слоистого кобальтита кальция [2] (рис. 1а–1г, кривая 1). На рентгеновских дифрактограммах порошков $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Си помимо рефлексов матричной фазы – Ca₃Co₄O_{9 + δ} – наблюдались рефлексы оксида меди CuO (рис. 1a-1r, кривые 2-4), образовавшегося при окислении металлической меди кислородом воздуха², а для образцов, спеченных при температурах 1273 и 1373 К, - также рефлексы фазы Ca₃Co₂O₆, являющейся продуктом перитектоидного распада слоистого кобальтита кальция [14], и оксида кобальта Со₃О₄. С ростом содержания меди в композитах $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ + + х мас. % Си интенсивность рефлексов фаз $Ca_3Co_2O_6$ и Co_3O_4 возрастает, а фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ – уменьшается (рис. 1б, 1в), при этом в образце $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 9$ мас. % Cu, спеченном при температурах 1273 и 1373 К, а также в материале состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ + 6 мас. % Cu, спеченном при 1373 K, согласно результатам РФА, фаза Са₃Со₄О_{9 + δ} практически отсутствует. Одной из возможных причин этого может быть затруднение протекания перитектоидной реакции П1 вследствие наличия в образцах частиц примесной фазы - CuO. Наши результаты согласуются с данными работ [20, 21], в которых было найдено, что содержание фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ в композитах $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ об. %

Таблица 1. Значения теоретической ($\rho_{\rm T}$, г/см³) и кажущейся плотности ($\rho_{\rm K}$, г/см³), пористости (Π , %), параметров электропереноса ($E_{A, \perp}$, $E_{A, \parallel}$, мэВ) и термоэлектрических характеристик ($\sigma_{1100, \perp}$, См/см, $S_{1100, \perp}$, мкВ/К, $P_{1100, \perp}$, мкВт/(м K²)) композитов Са₃Со₄O_{9+δ} + *x* мас. % Сu, спеченных при различных температурах ($T_{\rm спех}$, K)

		-	-											
x	$\rho_{\scriptscriptstyle T}$	ρ_{κ}	П	$E_{A,\perp}$	$E_{A,\parallel}$	$\sigma_{1100,\perp}$	$S_{1100, \perp}$	$P_{1100, \perp}$						
$T_{\rm cfirek} = 1173 { m K}$														
0	4.68	2.86	38.9	117	112	36.9	200	148						
3	4.80	3.03	36.9	92.8	93.6	45.6	179	146						
6	4.92	3.20	35.0	94.8	108	54.6	186	189						
9	5.03	3.39	32.6	96.1	111	52.7	175	161						
$T_{\rm cnek} = 1273 { m K}$														
0	4.68	3.31	29.3	86.4	76.1	43.2	183	145						
3	4.80	3.86	19.6	97.7	114	82.2	202	335						
6	4.92	4.14	15.9	94.8	108	41.1	188	145						
9	5.03	4.26	15.3	96.1	111	53.1	175	162						
$T_{\rm cnek} = 1373 \text{ K}$														
0	4.68	3.92	16.2	115	92.6	64.8	183	217						
3	4.80	4.33	9.8	159	204	12.2	219	58.5						
6	4.92	4.46	9.3	308	304	16.7	202	49.8						
9	5.03	4.52	10.1	334	362	12.0	170	34.7						
$T_{\rm check} = 1473 \text{ K}$														
0	4.68	4.04	13.7	95.4	81.9	74.8	200	299						
3	4.80	3.48	27.5	159	204	55.1	200	220						
6	4.92	3.51	28.7	103	107	62.2	197	241						

Со, полученных методом двухстадийного спекания, уменьшается с ростом x, а в композитах $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ об. % M (M = Fe, Ni) эта фаза отсутствует.

На ИК-спектрах поглощения порошков состава Ca₃Co₄O_{9 + δ} с различной термической предысторией (рис. 2а) наблюдаются три выраженные полосы поглощения с экстремумами при 561-575 (v₁), 625-630 (v₂) и 729-733 см⁻¹ (v₃), отвечающие, согласно [25], валентным колебаниям связей Co–O (v_1 и v_2) и Ca–O (v_3) в структуре фазы Са₃Со₄О_{9+δ}. На ИК-спектрах поглощения композита Ca₃Co₄O_{9 + δ} + 9 мас. % Си помимо полос поглощения матричной фазы (Ca₃Co₄O_{9 + δ}: 565 (v₁), $630(v_2), 714-721 \text{ см}^{-1}(v_3))$ наблюдаются также дополнительные полосы поглощения с экстремумами при 443–459 (v₄), 541–543 (v₅) и 591 см⁻¹ (v₆), отвечающие валентным колебаниям связей Cu-O $(v_4 и v_5)$ в оксиде меди(II) [26], а также валентным колебаниям связей Ca–O (v₆) в структуре фазы Ca₃Co₂O₆ [27].

Как видно из результатов СЭМ (рис. 3), синтезированная в работе керамика обладает типичной для слоистого кобальтита кальция микрострукту-

² Образующийся при окислении металлической меди (Cu) кислородом воздуха оксид меди(II) на воздухе при температурах выше 1273 К должен восстанавливаться до Cu₂O (куприта) по реакции CuO \rightarrow Cu₂O + 1/2O₂ [24]. В результате длительного отжига керамики на воздухе при T = 1173 К будет протекать обратная реакция, и оксид меди в ее составе должен находиться в виде тенорита (CuO).



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков композитов состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас.% Cu, спеченных при 1173 (a), 1273 (b), 1373 (b) и 1473 K (г): x = 0 (1), 3 (2), 6 (3) и 9 (4). На дифрактограмме 1 обозначены индексы Миллера фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

рой и состоит из сильно анизотропных пластин (зерен), размер которых с ростом содержания меди в образцах растет от $\sim 3-7$ мкм для Ca₃Co₄O_{9+ δ} до ~10-15 мкм для композиционного материала $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ + 9 мас. % Cu, а толщина составляет ~0.5-1 мкм (рис. 3а-3г). Отсюда следует, что введение в керамику на основе Ca₃Co₄O_{9 + δ} частиц меди в совокупности с двухстадийным спеканием позволяет получить более крупнокристаллическую керамику. Интересно, что модификация горячепрессованной керамики Ca₃Co₄O_{9 + δ} наночастицами меди приводит к противоположному результату – уменьшению размеров зерен керамики [22]. Размер пластин керамики увеличивается с ростом температуры ее спекания от ~2-5 мкм для образца $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ + 3 мас. % Cu, спеченного

при 1173 К, до ~5–10 мкм для материала этого состава, спеченного при более высоких температурах (1273–1473 К) (рис. 3д–33), причем наиболее окристаллизованными являются зерна керамики, спеченной при температурах 1273 и 1373 К.

Электропроводность образцов Ca₃Co₄O_{9+δ} + *x* мас. % Cu (*x* = 6, 9), спеченных при 1373 K, внутри всего изученного интервала температур носит полупроводниковый характер ($\partial \sigma / \partial T > 0$), тогда как для остальных исследованных материалов зависимость $\sigma = f(T)$ вблизи комнатной температуры имеет слабовыраженный металлический характер ($\partial \sigma / \partial T < 0$), вблизи 400–500 K изменяющийся на полупроводниковый (рис. 4а, 4г, 4ж, 4к), что обусловлено фазовым переходом металл-полупроводник, протекающим в слоистом кобальтите каль-



Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов Ca₃Co₄O_{9 + δ} (а) и Ca₃Co₄O_{9 + δ} + 9 мас. % Cu (б), спеченных при 1173 K (*1*), 1273 (*2*), 1373 (*3*) и 1473 K (*4*).



Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Cu, спеченной при 1273 K (x = 0 (a), 3 (6), 6 (в), 9 (г)) и композита $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 3$ мас. % Cu, спеченного при 1173 (д), 1273 (е), 1373 (ж) и 1473 K (з).

ция в этом интервале температур [28]. Увеличение температуры спекания керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ приводит к закономерному росту ее электропроводности, что обусловлено снижением пористости, тогда как зависимость σ композитов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} +$ + x мас. % Си от их термической предыстории и состава носит сложный характер (рис. 4a, 4г, 4ж, 4к, табл. 1). Электропроводность спеченных при 1173 К образцов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Си, а также материала $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 3$ мас. % Си, спеченного при 1273 К (с наибольшим значением проводимости $\sigma_{\perp, 1100} = 82.2$ См/см (табл. 1)), выше, чем матричной фазы Ca₃Co₄O_{9 + δ}, что обусловлено улучшением спекаемости модифицированных частицами меди образцов. Остальные композиты значительно уступают по величине σ базовой фазе с той же термической предысторией, что обусловлено наличием в их составе низкопроводящих фаз оксида меди(II) (образующегося при окислении металлической меди кислородом воздуха), Ca₃Co₂O₆ и Co₃O₄ [13, 29], причем наименьшей электропроводностью обладает спеченная

S, мкВ/К

0 3

(a)

q

σ, См/см

0 3

(б)

S





Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности (а, г, ж, к), коэффициента термо-ЭДС (б, д, з, л) и фактора мощности (в, е, и, м) композитов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Сu, спеченных при 1173 (а–в), 1273 (г–е), 1373 (ж–и) и 1473 К (к–м) в направлении, параллельном (*1–4*) и перпендикулярном (*1'–4*) оси прессования: x = 0 (*1*, *I'*), 3 (*2*, 2'), 6 (*3*, 3'), 9 (*4*, 4'). На врезках даны концентрационные зависимости электропроводности (а, г, ж, к), коэффициента термо-ЭДС (б, д, з, л) и фактора мощности (в, е, и, м) керамики в направлении, перпендикулярном оси прессования: T = 300 (5), 700 (6) и 1100 К (7).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

при 1373 К керамика $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Си (рис. 4ж), содержащая наибольшее количество этих фаз.

Известно, что монокристаллы Са₃Со₄О_{9 + δ} характеризуются сильной анизотропией электропроводности, величина которой в плоскости ab (в направлении слоев [CoO₂], σ_{ab}) в сотни раз больше, чем в направлении, перпендикулярном этой плоскости (слоям [CoO₂], σ_c) [30]. Синтезированная нами поликристаллическая керамика $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Си также характеризуется выраженной анизотропией электропроводности, величина которой в направлении, перпендикулярном оси прессования (σ_1), для образцов, содержащих незначительные количества низкопроводящих фаз (Ca₃Co₂O₆, Co₃O₄, CuO), заметно больше, чем в направлении, параллельном оси прессования (б∥, для материалов, спеченных при 1173 К, на 35-65%) (рис. 4а, 4г, 4ж, 4к). Это связано, вероятно, с частичным текстурированием керамики (выстраиванием зерен фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ в направлении, перпендикулярном оси прессования) [6].

Величина энергии активации электропроводности образцов, рассчитанная в интервале температур 700–1100 К, изменяется в пределах 0.086–0.117 эВ (за исключением композитов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Си, спеченных при 1373 К, и материала $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 3$ мас. % Си, спеченного при 1473 К, табл. 1), что близко к значениям, приведенным в литературе [13, 20–22, 28] для керамических материалов на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ и указывает на общий для них механизм электропроводности, который определяется переносом заряда в основной фазе — слоистом кобальтите кальция.

Знак коэффициента термо-ЭДС для всех изученных материалов положительный (S > 0), откуда следует, что основными носителями заряда в них являются "дырки", а сами материалы – проводниками р-типа. Величина S монотонно увеличивается с ростом температуры (за исключением композитов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Cu, спеченных при 1373 К, для которых зависимость S = f(T) носит экстремальный характер), изменяясь в пределах 120-200 мкВ/К (рис. 4б, 4д, 4з, 4л, табл. 1), что характерно для керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ [3-13, 22, 27]. Величина S для композитов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Cu, как правило, выше, чем для базовых образцов состава Са₃Со₄О_{9 + δ}, что обусловлено фазовой неоднородностью композитов [5, 13, 22, 23]. Повышенные значения коэффициента термо-ЭДС для спеченных при 1373 К композитов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + x$ мас. % Cu и наблюдающийся аномальный ход зависимости S = f(T)обусловлены, вероятно, присутствующей в них в значительных количествах фазой Co₃O₄, характеризующейся высокими значениями S и экстремальным ходом температурной зависимости [29].

Значения фактора мощности увеличиваются с ростом температуры и для материалов Са₃Со₄О_{9+δ}+ + х мас. % Си, спеченных при 1173 К, при увеличении х (рис. 4в, 4е, 4и, 4м). При этом максимальная величина Р наблюдается для образца состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ + 3 мас. % Cu, спеченного при 1273 K, -335 мкВт/(м К²) при температуре 1100 К, что в 2.3 раза больше значения фактора мощности не модифицированной частицами меди керамики Са₃Со₄О_{9 + б}, имеющей ту же термическую предысторию (P_{1, 1100} = 145 мкВт/(м К²)), и в 3.3 раза больше, чем для высокопористой керамики Ca₃Co₄O_{9+δ}, синтезируемой обычным твердофазным способом ($P_{1100} \sim 100 \text{ мкBt/(м K^2)}$ [31, 32]. Высокое значение фактора мощности композиционной керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 3$ мас. % Cu, спеченной при температуре 1273 К, обусловлено одновременно повышенными значениями ее электропроводности (что обусловлено пониженной пористостью) и коэффициента термо-ЭДС (что, видимо, связано с фазовой неоднородностью материала). По величине *Р* этому материалу немного уступает керамика состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, спеченная при 1473 К, для которой значение фактора мощности при температуре 1100 К составляет 299 мкВт/(м К²).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате двухстадийного спекания синтезированы композиционные термоэлектрические материалы на основе Ca₃Co₄O_{9 + δ}, модифицированные частицами меди, определен их фазовый состав, изучены микроструктура, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и термоэлектрические свойства (фактор мощности). Проанализировано влияние температуры спекания (термической предыстории) и добавки частиц меди на физико-химические и функциональные свойства керамики. Установлено, что введение в керамику частиц меди улучшает ее спекаемость при умеренных температурах $(T_{cnek} \le 1273 \text{ K})$, в результате чего снижается пористость образцов и возрастает их электропроводность и фактор мощности. В то же время окисление меди до менее проводящего оксида меди(II) приводит к снижению величин электропроводности и фактора мощности керамики, спеченной при повышенных температурах ($T_{cпек} \ge 1373$ K). Максимальное значение фактора мощности наблюдается для материала состава Ca₃Co₄O_{9 + δ} + + 3 мас. % Си, спеченного при 1273 К (335 мкВт/(м К²) при 1100 К), что в 2.3 раза больше, чем для не модифицированного частицами меди образца Ca₃Co₄O_{9 + δ} с той же термической предысторией (145 мкВт/(м K^2) при 1100 K), в 3.3 раза выше величины фактора мощности керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, полученной обычным твердофазным методом, и на 10% больше, чем для немодифицированной керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, спеченной при 1473 К (299 мкВт/(м K^2) при 1100 K). Таким образом, модификация $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ частицами меди позволяет получить термоэлектрическую керамику с улучшенными характеристиками, используя метод двухстадийного спекания с пониженной (на 200 K) по сравнению с обычно используемой температурой спекания (1273 K (с протеканием одного перитектоидного распада по реакции П1) вместо 1473 K (с протеканием двух перитектодиных распадов по реакциям П1, П2)).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке ГПНИ "Физическое материаловедение, новые материалы и технологии" (подпрограмма "Материаловедение и технологии материалов", задание 1.55 "Разработка и исследование композиционных термоэлектриков на основе слоистого кобальтита кальция").

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Trivandrum: Research Signpost, 2002. 255 p.
- Masset A.C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 1. P. 166. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.166
- Xiang P.-H., Kinemuchi Y., Kaga H. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. P. 364. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.102
- 4. *Katsuyama S., Takiguchi Y., Ito M.* // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 10. P. 3553. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2561-x
- Клындюк А.И., Мацукевич И.В., Янек М. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. Вып. 8. С. 1091. [Klyndyuk A.I., Matsukevich I.V., Janek M. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. Iss. 8. Р. 1126. https://doi.org/10.1134/S1070427220080030] https://doi.org/10.31857/S0044461820080034
- Wu N.Y., Holgate T.C., Nong N.V. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 925. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.022
- Królicka A.K., Piersa M., Mirowska A. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 12. P. 13736. https://doi.org/10.1016/j,ceramint.2018.04.215
- Kanas N., Singh S.P., Rotan M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1592. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.011

- 9. *Madre M.A., Costa F.M., Ferreira N.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 10. P. 1747. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.029
- Kang M.-G., Cho K.-H., Kim J.-S. et al. // Acta Mater. 2014. V. 73. P. 251. https://doi.org//10.1016/j.actamat.2014.04.008
- Schulz T., Töpfer J. // J. Alloys Compd. 2016. V. 659. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.001
- Shi Z., Xu J., Zhu J. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 2938. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02838-0
- Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А. и др. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 605. [Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Tugova E.A. et al. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 6. Р. 548. https://doi.org/ 10.1134/S1087659620060127] https://doi.org/10.31857/S0132665120060128
- Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 194. P. 199. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.014
- Delorme F., Diaz-Chao P., Guilmeau E. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10038. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.091
- Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K. et al. // Physica B. 2016. V. 483. P. 48. https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.028
- 17. *Amaveda H., Mora M., Dura O.J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 1. P. 402. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.024
- Kahraman F., Madre M.A., Rasekh Sh. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 3835. https://doi.org/10.1016/j.jeyrceramsoc.2015.05.029
- Shi Z., Gao F., Xu J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 3086. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.004
- Constantinescu G., Sarabando A.R., Rasekh Sh. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 1060. https://doi.org/10.3390/ma13051060
- Constantinescu G., Mikhalev S.M., Lisenkov A.D. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 980. https://doi.org/10.3390/ma14040980
- Клындюк А.И., Мацукевич И.В., Янек М. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 11198. [Klyndyuk A.I., Matsukevich I.V., Janek M. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 11. Р. 1263. https://doi.org/10.1134/S0020168520110059] https://doi.org/10.31857/S0002337X20110056
- 23. *Zhou X.-D., Pederson L.R., Thomsen E. et al.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. V. 12. № 2. P. F1. https://doi.org/10.1149/1.3039948
- 24. *Schramm L., Behr G., Löser W. et al.* // J. Phase Equilibria Diffusion. 2005. V. 26. № 6. P. 605. https://doi.org/10.1361/154770305X74421
- Zhang Y., Zhang J. // J. Mater. Process. Technol. 2008.
 V. 208. № 1–3. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.093
- 26. Zhang Y.C., Tang J.Y., Wang G.L. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 294. P. 278. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.06.038

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

- 27. Lu D., Chen G., Pei J. et al. // J. Rare Earths. 2008. V. 26. № 2. P. 168. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60059-9
- Lin Y.-H., Lan J., Shen Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 072107. https://doi.org/10.1063/1.308687
- 29. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Чижова Е.А. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 128. [Klyndyuk A.I., Krasutskaya N.S., Chizhova E.A. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 2. P. 100. htpps://doi.org/10.1134/S1087659618020086]
- 30. Bresh S., Mieller B., Schoenauer-Kamin D. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 104. № 2. P. 917. https://doi.org/10.1111/jace.17541
- 31. *Tahashi M., Ogawa K., Takahashi M. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2013. V. 121. № 5. P. 444.
- 32. Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117. [*Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 8. Р. 1241. https://doi.org/10.1134/S1070427215080030]

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.65+541.45+621.793+541.16

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА, ФОСФАТА И ТИТАНАТА ЕВРОПИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(II)

© 2022 г. Н. И. Стеблевская^{а, *}, М. В. Белобелецкая^а, Т. П. Яровая^а, П. М. Недозоров^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия *e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

> Поступила в редакцию 23.06.2021 г. После доработки 22.07.2021 г. Принята к публикации 23.07.2021 г.

Комбинированием двух методов — экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического оксидирования получены люминесцирующие композитные материалы на основе фосфатов, вольфраматов и титанатов европия(III) и европия(II) на титановой подложке. Приведены данные по морфологии и составу многокомпонентного композита. Установлена зависимость фазового состава и люминесцентных характеристик комбинированного покрытия от количества циклов нанесения экстракта и температуры отжига. Показано, что в зависимости от температуры пиролиза прекурсора в составе покрытия образуются соединения европия(II) или европия(III). Люминесцентные характеристики образцов полученных сложнооксидных композитов определены по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К. Получены композиты, проявляющие люминесценцию как в широкой области ($\lambda = 450-720$ нм), так и только в красной области ($\lambda_{max} \sim 620$ нм) спектра.

Ключевые слова: покрытия, люминесценция, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, пиролиз экстрактов

DOI: 10.31857/S0044457X22020167

введение

На основе неорганических соединений редкоземельных элементов получают функциональные материалы, используемые в магнитных, оптических и электрических устройствах для авиационной техники, машиностроения, медицины, энергетики, цифровой микроэлектроники [1–3]. Модификация и улучшение функциональных свойств подобных материалов осуществляются путем создания многокомпонентных композитов, которые могут быть получены в результате нанесения тонкопленочных покрытий различными методами [4–18]. У каждого из физико-химических методов нанесения покрытий есть свои преимущества и недостатки при получении конкретных композитов того или иного функционального назначения.

При осаждении из газовой фазы в вакууме применяют термическое испарение или ионное распыление заранее синтезированного соединения-мишени [6, 9, 10, 16–18]. В первом случае используют резистивный, электронно-лучевой, индукционный, электродуговой, лазерный нагрев, а во-втором — ионную пушку или плазму. Покрытия из металлов и оксидов получают электрохимическими методами, одним из которых является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [11–15]. Для модификации и создания композитов используют химическое осаждение из паровой фазы, из жидких растворов и суспензий (водных или органических), как, например, в экстракционно-пиролитическом (ЭП) методе [4, 5, 7, 8]. Для создания многослойных композитов нами предложено использовать комбинированные методы, например, ПЭО и ЭП-метод [19, 20]. Сочетание указанных методов показало свою перспективность при получении композитов с биомедицинскими, магнитными и другими свойствами [19, 20].

Проводить исследования по использованию комбинированного ПЭО + ЭП-метода для получения композитов лучше всего на достаточно хорошо изученных в процессах получения ПЭО-слоев анодно- или (переменно) анодно-катоднополяризованных вентильных металлах, преимущественно алюминии и титане или их сплавах [12, 13]. В методе ПЭО наиболее хорошо адаптирован технический титан ВТ1-0. Нанесение модифицирующих слоев определенного состава на титан приводит к улучшению или расширению его полезных свойств при получении каталитических и биомедицинских материалов. В частности, композиты с люминесцирующими соединениями европия в составе покрытий могут быть полез-

ны в фотокатализе и биомедицине, например, для зондирования процессов имплантации. Дальнейшие исследования по получению комбинированным $\Pi \Theta O + \Theta \Pi$ -методом покрытий сложного химического состава важны как для получения знаний о методе и лежащих в его основе процессах и закономерностях, так и для получения новых композитов с определенными свойствами или комплексом свойств.

В настоящей работе приведены данные о получении и свойствах тонкопленочных люминесцирующих покрытий на основе неорганических соединений европия(III) и европия(II) комбинированием экстракционно-пиролитического метода с плазменно-электролитическим оксидированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов использовали плоские образцы технического титана BT1-0 (99.2–99.7% Ti) размерами $3.5 \times 0.5 \times 0.1$ см³. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот HNO₃ : HF = 3 : 1 (по объему) при 70°C, промывание дистиллированной водой и сушку при 70°C на воздухе.

Электролит 2PBW (50 г/л Na₃PO₄ · 12H₂O + 26 г/л $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 4 \ r/л \ Na_2WO_4 \cdot 2H_2O)$ готовили растворением необходимого количества солей в дистиллированной воде при нагревании и перемешивании. Плазменно-электрохимическую обработку образцов выполняли в ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Анодные оксидные покрытия на титановой основе формировали в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока 0.05 A/см², время процесса составляло 10 мин. Противоэлектродом служил корпус ванны, источником тока управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Раствор электролита перемешивали при помоши магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО-процесса не превышала 30°С.

Для получения насыщенных экстрактов европия(III) в качестве водной фазы использовали хлоридные и нитратные растворы, содержащие 6.6×10^{-3} моль/л европия(III). Экстракцию европия из хлоридных водных растворов проводили смешанным раствором хлорида триалкилбензиламмония (**ТАБАХ**) и ацетилацетона (**АА**) в бензоле, взятых в соотношении **ТАБАХ** : **АА** = 1 : 10, или из нитратных растворов бензольным раствором **АА** в присутствии 1,10-фенантролина (**ФЕН**) в соотношении Eu : **Ф**ЕН : **АА** = 1 : 2 : 10. Экстракция европия из хлоридных или нитратных водных растворов указанными экстрагентами характеризуется значительными коэффициентами распределения европия и позволяет эффективно получать насыщенные европием органические фазы, пригодные для последующего использования в экстракционно-пиролитическом методе. Кроме того, выбор указанных экстрагентов обусловлен их доступностью. Во всех случаях для получения необходимого значения pH (7.0–7.5) водной фазы использовали водный раствор аммиака. Водные растворы контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Концентрацию европия в водных растворах до и после экстракции контролировали атомно-абсорбционным и рентгенорадиометрическим методами.

Следует отметить, что в данной работе предполагалось с помощью ЭП-метода получить композиты, содержашие политанталаты европия, поэтому готовили насышенные экстракты как европия, так и тантала. Для получения насыщенных экстрактов тантала использовали 0.0027 М водный раствор тантала, приготовленный сплавлением танталовой кислоты и K₂S₂O₇ с последующим выщелачиванием оксалатом аммония. В качестве экстрагента использовали бензольный раствор 0.04 моль/л триалкилбензиламмонийсульфата, полученного обработкой ТАБАХ 0.1 М серной кислотой. Концентрацию тантала в водных растворах до и после экстракции контролировали рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре с полным внешним отражением TXRF-8030С (FEI Company, Германия).

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

Фазовый состав исходных и модифицированных покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в Си*К*_а-излучении. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2. Толщину и шероховатость покрытий измеряли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT 3100 (разрешение 0.01 мкм, увеличение от ×120 до ×14400, Япония). Элементный состав образцов покрытий определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия), глубина анализа составляла до ~5 мкм. Усредненный элементный состав соответствовал среднему значению результатов сканирования пяти участков поверхности размерами 300 × 300 мкм² каждый. Снимки поверхности об-

Покритие	Элементный состав, ат. %							
покрытие	0	Na	Ti	Р	Eu	Та	W	
Базовое	69.8	2.8	16.5	9.5	_	_	1.2	
Базовое + 1 нанесение, 600°C	70.3	1.5	16.6	9.5	0.2	0.3	1.1	
Базовое + 3 нанесения, 600°С, образец А	69.8	1.9	14.9	9.8	1.2	0.6	1.2	
Базовое + 3 нанесения, 900°С, образец Б	68.2	1.1	14.3	9.8	1.5	0.5	0.6	

Таблица 1. Усредненный элементный состав внешнего слоя покрытий по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа

разцов покрытий получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После нанесения экстракта и отжига при 600°С на поверхности базового ПЭО-покрытия на титане, сформированного в 2PBW-электролите, образуется дополнительный слой (рис. 1). Причем образовавшийся после однократного нанесения экстракта слой не равномерно сплошной, а состоит из отдельных сплошных участков, разделяющих их впадин и округлых пор (рис. 1в). Характерные геометрические размеры сплошных участков и впадин составляют ~10 мкм, пор − от 10 мкм и меньше. Такое строение модифицированной поверхности, по-видимому, определяется тем, что паста экстракта на основе органического растворителя лучше смачивает отдельные участки поверхности базового ПЭО-покрытия. По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), в состав образца после плазменно-электролитического оксидирования титановой подложки входит фаза оксида титана TiO₂ в модификации рутила и рентгеноаморфная фаза. По-видимому, именно эта рентгеноаморфная фаза лучше сорбирует в процессе обработки органический экстракт, что и приводит к образованию модифицирующего слоя описанной выше морфологии.

После трехкратного нанесения пасты экстракта на базовую подложку (титановая подложка после ПЭО-процесса) и отжига при 600°С морфология поверхности меняется: площадь участков со сплошным слоем модифицирующего покрытия увеличивается, а количество пор сокращается (рис. 1д). После трехкратного нанесения модифицирующего слоя и отжига при 900°С образуется более ровное сплошное покрытие (рис. 1ж). Следует отметить, что на поверхности образцов покрытий во всех случаях имеются светлые и более темные участки (рис. 1).

Из данных рентгенографического исследования видно, что фазовый состав покрытий, полученных ПЭО-обработкой титановой подложки с однократным (рис. 1в) или трехкратным (рис. 1д) нанесением на нее экстракта и последующим отжигом при 600°C, и образцов с трехкратным нанесением экстракта и обжигом при 600 (образец А) и 900°С (образец Б) в течение 1 ч (рис. 1д, 1ж) отличается друг от друга. Как уже отмечалось, после обработки титановой подложки методом плазменно-электролитического оксидирования в составе базового покрытия присутствует фаза рутила ТіО₂ и рентгеноаморфная фаза неопределенного состава (рис. 1а, 1б). Толщина формируемого ПЭОпокрытия составляет ~12-13 мкм. Усредненный по поверхности (средние величины для пяти произвольно выбранных на поверхности площадок 300 × × 300 мкм и на глубину покрытий до 2-5 мкм) элементный состав внешнего слоя базового ПЭО-покрытия и модифицированных покрытий, определенный методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, приведен в табл. 1.

После однократного повторения операций нанесения пасты экстракта и отжига в течение 1 ч при 600°С в покрытии вместо фазы TiO₂ в рутильной модификации появляются фазы оксидов тантала ТаО и вольфрама WO₂, а также фазы фосфата титана TiPO₄ и вольфрамата европия $Eu_2(WO_4)_3$ (рис. 2). Указанные фазы образуются в процессе отжига из элементов, вошелших в состав покрытия титановой подложки во время ПЭО из 2PBW-электролита, и элементов, входящих в состав пасты экстракта. Образование соединений европия(II) в составе модифицирующих слоев обусловлено, повидимому, восстановлением европия(III) при сгорании во время отжига органической составляющей пасты экстракта, как это имеет место при экстракционно-пиролитическом синтезе фосфатов европия(II, III) [21] или при восстановлении железа при получении композита EuFeO₃/TiO₂/Ti комбинированием методов ЭП и ПЭО [19]. Во всех этих случаях в процессе пиролиза в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов пасты прекурсора самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит восстановление элементов: трехва-

СТЕБЛЕВСКАЯ и др.



Ti



Рис. 1. ЭСМ-фотографии поверхности титановой подложки (Ті), базового ПЭО-покрытия (а, б), после однократного (в, г) и трехкратного (д, е, ж, з) нанесения экстракта и отжига при 600 (в, г, д, е) и 900°С (ж, з) в течение 1 ч; амплитудное (а, в, д, ж) и фазовое (б, г, е, з) представления.



Рис. 2. Дифрактограммы базового ПЭО-покрытия (1) и базового ПЭО-покрытия, модифицированного ЭП-методом (2, 3, 4): однократное (2) и трехкратное (3) нанесение экстракта и отжиг при 600°C; трехкратное нанесение экстракта и отжиг при 900°C (4).

лентного европия в двухвалентный [21] или трехвалентного железа в атомарное [19].

После трехкратного чередования процедур нанесения экстракта и отжига в составе комбинированного покрытия, по данным рентгенофазового анализа, появляется фаза анатаза TiO_2 , а также фазы фосфатов титана $TiPO_4$ и европия $Eu_3(PO_4)_2$ и фаза $EuTiO_3$ (рис. 2). В аналогичных образцах с трехкратным нанесением экстракта и отжигом при 900°C в модифицированном покрытии присутствуют, по данным рентгенофазового анализа, аналогичные фазы, а также фаза рутила TiO_2 и фосфата европия(III) EuPO₄.

Наличие фазы с танталом после трехкратного нанесения пасты экстракта на базовое ПЭО-покрытие и отжига при 600°С не установлено, но, по данным элементного анализа (табл. 1), он присутствует в составе покрытия. Во всех других модифицированных образцах присутствует фаза оксида тантала ТаО. Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, комбинированные покрытия в поверхностной части глубиной до 5 мкм содержат небольшое количество тантала. После трехкратного нанесения экстракта и отжига в составе комбинированного покрытия, как видно из таблицы, содержание элементов базового слоя, в частности титана, уменьшается, что указывает (с учетом глубины микрозондового анализа) на рост толщины модифицирующего слоя. Комбинированное покрытие после одно- и трехкратного нанесения пасты экстракта и отжига при 600°С содержит фазу базового ПЭО-покрытия — оксид титана TiO₂ в рутильной или анатазной модификации, однако при трехкратном нанесении пасты экстракта и отжиге при 900°С указанные фазы в составе покрытия отсутствуют. Следовательно, базовая оксидная поверхность в этом случае экранируется участками новых фаз. Поскольку на участках модифицированной поверхности после одно- или трехкратного нанесения пасты экстракта и отжига при 600°С определяются компоненты базового покрытия, а глубина микрозондового анализа в зависимости от природы анализируемого материала составляет от 2 до 5 мкм, средняя толщина нанесенного модифицирующего слоя составляет менее 2-5 мкм (общая толщина покрытий ~15 мкм). Следует отметить, что повторение операций нанесения приводит как к образованию новых, так и к росту площади ранее образовавшихся сплошных участков модифицирующего покрытия.

В составе модифицированного покрытия не было обнаружено, как предполагалось, политанталатов европия. После обработки титановой подложки методом ПЭО в 2PBW-электролите в состав обнаруженной рентгенофазовым анализом рентгеноаморфной фазы полученного покрытия вошли фосфор и вольфрам. При взаимодействии этих элементов с элементом базовой подложки - титаном - после нанесения пасты экстракта, содержащей европий и тантал, в составе покрытия образовались соответствующие соединения европия и появился оксид тантала TaO. Причем в образцах модифицированного покрытия в зависимости от температуры отжига (600 или 900°С) присутствуют соединения как европия(II), так и европия(III) или только европия(III).

Образцы с модифицированным покрытием, содержащим соединения европия, проявляют люминесценцию, характерную для ионов Eu²⁺ и Eu³⁺, в синей и красной области соответственно [21–25]. При этом оптимальными условиями получения интенсивно люминесцирующих в красной области покрытий являются: трехкратное нанесение пасты экстракта, температура пиролиза 900°С и время пиролиза 1 ч.

Люминесцентные характеристики полученных образцов модифицированного покрытия

оценивали по спектрам возбуждения (рис. 3а) и люминесценции (рис. 3б) при соответствующих длинах волн: для образца А $\lambda_{\rm em} = 480$ нм и $\lambda_{\rm ex} =$ = 335 нм, для образца Б $\lambda_{em} = 615$ нм и $\lambda_{ex} = 395$ нм. Выбор указанных длин волн проведен в соответствии с полученными ранее данными исследования люминесцентных свойств фосфатов европия Eu(PO₃)₃ : Eu²⁺ [21]. Следует отметить, что базовая оксидная подложка, полученная после обработки методом ПЭО, не показывает люминесценции (рис. 36, кривая 1). В спектре возбуждения люминесценции образца А ($\lambda_{em} = 480$ нм) (рис. 3а, вставка) присутствует широкая полоса из двух выраженных компонент 335 и 355 нм, соответствующая переходу ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow 4f^{6}5d$ в ионе Eu²⁺. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) образца Б (рис. 3а) наблюдаются полосы с $\lambda_{max} \approx 250$ нм и в интервале длин 350-450 нм, указывающие на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, внутриконфигурационные *f*-*f*-переходы иона Eu³⁺, переходы с основного состояния иона Eu^{3+ 7} F_0 на возбужденные уровни 5L_6 , 5G_4 5.

В спектре люминесценции образца А при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 335$ нм (рис. 3, кривая 2) присутствует широкая интенсивная полоса излучения иона Eu²⁺ в синей области спектра с $\lambda_{max} \sim$ ~ 466 нм, а также сравнимая с ней по интенсивности узкая полоса с $\lambda = 620$ нм электродипольного ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ -перехода и слабая полоса ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ -перехода иона Eu³⁺. В спектре люминесценции образца Б регистрируется только характерная для иона Eu³⁺ полоса большой интенсивности при 620 нм, соответствующая электродипольному переходу ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ [24, 25]. Спектры люминесценции образцов модифицированных покрытий характерны для ионов Eu²⁺ и Eu³⁺ в неорганических соединениях: фосфатах, вольфрамах и титанатах [23–25].

Таким образом, совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменноэлектролитического оксидирования при трехкратном нанесении пасты экстракта и различных температурах отжига получили интенсивно люминесцирующие покрытия с нанесенными на поверхность базовой подложки люминесцирующими неорганическими соединениями европия(II) и европия(III) – фосфатами, вольфраматами и титанатами. Указанные соединения образовались в результате взаимодействия элементов подложки после обработки методом ПЭО и европия после нанесения пасты экстракта европия и отжига. При этом пиролиз органической пасты экстракта при температуре 600°С в течение 1 ч приводит к образованию соединений европия(II), а при температуре 900°С – соединений европия(III). Полученные данные подтверждают, что сочетание методов ПЭО и ЭП эффективно для получения



Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции с трехкратным нанесением экстракта и обжигом при 600°С (образец А, $\lambda_{em} = 480$ нм) (a) и 900°С (образец Б, $\lambda_{em} = 615$ нм) и люминесценции образцов А ($\lambda_{ex} = 335$ нм) и Б ($\lambda_{ex} = 395$ нм) (б); 300 К (кривая *1* – базовая подложка после ПЭО).

комбинированных слоев разнообразного функционального назначения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Фёдоров П.П. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 5. С. 713. [*Fedorov P.P.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 5. P. 679. https://doi.org/10.1134/S0022476619050019] https://doi.org/10.26902/JSC_id40256
- Halefoglu Y.Z. // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 148. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011
- Chen X., Wang F., Zhang W. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 3098. https://doi.org/10.1007/s10854-018-00589-y
- Холькин А.И., Патрушева Т.Н. // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 10. С. 576. [Khol'kin A.I., Patrusheva T.N. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 5. Р. 785.]
- Delgado D.E., King D.R., Cui K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 38. P. 43191. https://doi.org/10.1021/acsami.0c09618

- 6. *Chang H.K., Ko D.S., Cho D.H. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 5. P. 5985. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.172
- Belousov A.L., Patrusheva T.N., Karacharov A.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 4. P. 699.
- 8. *Patrusheva T.N., Kirik S.D., Korets A.Y. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 837.
- Belotelov V.I., Kalish A.N., Zvezdin A.K. // Am. Cancer Soc. 2019. P. 1.
- Mosab K., Siti F, Nisa N. et al. // Prog. Mater Sci. 2021.
 V. 117. P. 100735. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735
- Liang Y., Liu F., Wang Q. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 11. P. 16009. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.175
- Costa R.C., Souz J.G.S., Cordeiro J.M. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 579. P. 680. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.102
- Ahounbar E., Khoei S.M.M., Urgen M. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 6. P. 8279. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.189
- Heimann R.B. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 405. P. 126521. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126521
- Husak Y., Michalska J., Oleshko O. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 7. P. 2094. https://doi.org/10.3390/molecules26072094
- Ak A., Cicek B. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2021. V. 98. № 1. P. 252. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05482-5

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 2 2022

- Shen B., Wang Y., Lu L. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 18518. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.157
- 18. Crintea L., Musat V., Polosan S. et al. // Ovidius University Annals of Chem. 2020. V. 31. № 2. P. 122. https://doi.org/10.2478/auoc-2020-0021
- Rudnev V.S., Steblevskaya N.I., Kilin K.N. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 647. P. 699. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.189
- 20. Стеблевская Н.И., Руднев В.С., Белобелецкая М.В. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1206. [Steblevskaya N.I., Rudnev V.S., Belobeletskaya M.V. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 11. Р. 1185. https://doi.org/10.1134/S0020168517110127]
- Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2.

C. 146. [Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M. V., Ustinov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. $N \ge 2$. P. 179.

https://doi.org/10.1134/S0036023619020219]

- 22. Васин А.А., Зуев М.Г., Попов И.Д. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1821. [Vasin А.А., Zuev M.G., Popov I.D. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. № 12. P. 2467. https://doi.org/10.1134/S0036024420120316]
- 23. *Nair G.B., Bhoyar P.D., Dhoble S.J.* // Luminescence. 2017. V. 32. № 1. P. 22. https://doi.org/10.1002/bio.314335318955
- 24. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
- 25. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 233 p.