Том 67, Номер 9, 2022

Тема выпуска: Химия и химическое материаловедение функциональных материалов	
Редакторы: академик Валентин Иванович Сергиенко, Евгений Константинович Папын	06
Синтез и свойства неорганических соединений	
Композиты на основе диоксида титана, допированные Mn: темплатный золь-гель синтез, строение, свойства И. А. Ткаченко, Ю. В. Марченко, М. С. Васильева, В. Г. Курявый,	
А. В. Герасименко, Н. В. Полякова, В. В. Железнов	1201
Структура и свойства ванадий- и ниобийзамещенных вольфраматов висмута О. С. Каймиева, И. Э. Сабирова, Е. С. Буянова, С. А. Петрова	1211
Рентгеноконтрастная стеклокерамика с микрокристаллами танталата кальция для лечения злокачественных новообразований	
О. С. Плотникова, Д. Н. Грищенко, М. А. Медков, В. И. Апанасевич, И. В. Панкратов, В. И. Невожай, А. А. Полежаев, Е. П. Костив	1219
Европийсодержащий конъюгат для фотодинамической терапии злокачественных новообразований	
О. В. Шевченко, Н. Г. Плехова, М. А. Медков, К. А. Паричук, В. И. Апанасевич, И. Г. Тананаев, А. А. Юдаков, П. А. Лукьянов	1225
Влияние типа и концентрации легирующей примеси на фотокаталитическую активность висмутата стронция Sr ₂ Bi ₂ O ₅	
Д. С. Штарев, А. В. Штарева, А. Ю. Петрова	1232
Повышение фотокаталитической активности висмутатов щелочноземельных металлов путем создания гетероструктур с карбонатом висмутила	
А. В. Штарева, Д. С. Штарев, М. И. Баланов, В. О. Крутикова, И. А. Астапов	1240
Исследование сорбции стронция аморфным силикатом кальция С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко, О. О. Шичалин, Е. К. Папынов, Е. А. Нехлюдова, А. В. Перфильев, С. Ю. Будницкий, Н. В. Зарубина, Ю. А. Паротькина, А. Н. Драньков, С. Б. Буланова, Н. В. Иваненко	1251
Синтез алюмосиликатов кальция из наноструктурированных синтетических цеолитов Na-формы и исследование их сорбционных свойств	
П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, И. А. Шабалин, А. Б. Слободюк, Е. А. Нехлюдова, О. О. Шичалин, Е. К. Папынов, В. Г. Курявый, Н. В. Полякова, Ю. А. Паротькина	1258
Гибридный микроволновой твердофазный синтез волластонита на основе природного возобновляемого сырья	
О. О. Шичалин, А. Е. Тарабанова, Е. К. Папынов, А. Н. Федорец, И. Ю. Буравлев, О. В. Капустина, З. Э. Корнакова, В. В. Грибова, С. С. Грибанова	1266
Сорбция германия(IV) неорганическими оксидами, послойно модифицированными полигексаметиленгуанидином и тайроном	
В. Н. Лосев, О. В. Буйко, С. Л. Дидух-Шадрина, А. Ф. Шиманский, А. М. Жижаев	1274

Координационные соединения

Синтез и экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с ω-(алкокси/тетрагидрофурил)алкильными заместителями у терминального атома азота

А. М. Сафиулина, Н. Е. Борисова, А. В. Лизунов, Т. В. Баулина, Е. И. Горюнов, А. С. Перегудов, В. К. Брель, И. Г. Тананаев

Синтез и спектроскопия замещенных бензоилацетонатов дифторида бора	
А. Г. Мирочник, З. Н. Пузырьков, Е. В. Федоренко, И. В. Свистунова	1292
Физические методы исследования	
Электронное строение сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома(III) и его γ-замещенных группами винилтриметилсилана по данным методов РФЭС и ТФП В 4 Яшин И. С. Осьмушко, В. И. Воена	
В. В. Короченцев, Н. П. Шапкин, М. В. Тутов	1301
Неорганические материалы и наноматериалы	
Плазменно-электролитический синтез и исследование пленочных TiO ₂ -WO ₃ -ZnWO ₄ гетероструктур <i>М. С. Васильева, И. В. Лукиянчук, Т. П. Яровая, А. А. Рыбалка</i>	1310
Плазменно-электролитическое формирование и фотоэлектрохимические свойства Zr- и/или Ce-содержащих оксидных слоев на титане <i>М. С. Васильева, И. В. Лукиянчук, Е. В. Щитовская,</i> <i>А. Л. Голушко, Н. Б. Кондриков</i>	1310
Извлечение ионов Sb ³⁺ биогенными кремнийсодержащими материалами <i>А. Н. Холомейдик, А. Е. Панасенко</i>	1315
Исследование физико-химических характеристик керамических мембран на основе природного сырья и оксидов железа, марганца, циркония А. Л. Шкуратов, Н. П. Шапкин, В. И. Разов, И. Г. Хальченко, Е. К. Папынов	1332
Композитные сорбционные материалы на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn для извлечения цезия из морской воды A. H. Драньков, B. A. Балыбина, И. Ю. Буравлев, О. О. Шичалин,	
Л. П. Феворец, С. Г. Красицкая, Д. А. Саланин, И. Г. Тананаев, Е. К. Папынов	1339
Материалы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора на основе олова Д. Чжоу, А. А. Чеканников, Д. А. Семененко, О. А. Брылев	1350

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+546.06

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННЫЕ Mn: ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

© 2022 г. И. А. Ткаченко^{а,} *, Ю. В. Марченко^а, М. С. Васильева^а, В. Г. Курявый^а, А. В. Герасименко^а, Н. В. Полякова^а, В. В. Железнов^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: tkachenko@ich.dvo.ru Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 18.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Темплатным золь-гель методом получены наноструктурированные композиты на основе TiO_2 , допированные Mn. Совокупностью методов установлено, что легирование марганцем приводит к появлению фазы рутила, растущей с увеличением содержания марганца. Помимо этого установлено, что при темплатном золь-гель синтезе композита TiO_2/Mn легирующий элемент не только встраивается в структуру диоксида титана, но и образует отдельные фазы на его поверхности. Исследование магнитных характеристик полученных композитных материалов показало, что изученные образцы имеют ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре, понижение температуры приводит к увеличению значений коэрцитивной силы и появлению обменного взаимодействия типа ферромагнетик/антиферромагнетик. В исследованных композитах выявлено наличие магнитного перехода в районе 43 K, связанного с переходом наночастиц Mn_3O_4 в ферромагнитное состояние. Установлено, что нелегированный диоксид титана проявляет высокую фотокаталитическую активность в видимой области спектра, степень деградации индигокармина в его присутствии составляет 98%. Легирование микротрубок TiO_2 марганцем ингибирует его фотокаталитическую активность.

Ключевые слова: композитные наноструктурированные материалы, магнитные свойства, фотокатализ **DOI:** 10.31857/S0044457X22090161

введение

Несмотря на многолетнюю историю активного изучения, диоксид титана остается интересным объектом для исследования в связи с новыми перспективами его применения в качестве нанокомпозитов, обладающих полифункциональными свойствами и пригодных для применения в разнообразных областях техники. Например, путем легирования диоксида титана различными элементами можно получить полупроводниковый материал, одновременно обладающий как магнитными [1-5], так и фотокаталитическими свойствами [6-10].

В настоящее время существует множество методов получения допированного диоксида титана [11–17], причем каждый из методов обладает своими достоинствами и недостатками. Однако современные темпы технологического развития требуют поиска новых методов синтеза, характеризующихся простотой, легкостью масштабирования и позволяющих создавать материалы с требуемыми характеристиками за минимальное число стадий. Наиболее перспективным в этом плане, на наш взгляд, является метод темплатного золь-гель синтеза, поскольку наряду с достоинствами золь-гель метода (одноступенчатый характер, "мягкие" условия гидролитической реакции, возможность получения очень чистых и однородных материалов) он позволяет, используя различные темплаты, получать композиты с различной структурой и пористостью, а также, изменяя условия синтеза и заключительного отжига, менять структуру композита и его фазовый состав.

Цель работы — исследование состава, строения, магнитных и фотокаталитических свойств наноструктурированных микротрубок диоксида титана, легированных различным количеством марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктированные микротрубки TiO₂, допированные марганцем, были получены с помощью темплатного золь-гель синтеза. В качестве темплата использовали углеродные волокна Бусофит-T055 производства Светлогорского комбината химических волокон (Беларусь). Поскольку исходное углеродное волокно содержит ~0.01% кремния, в наноструктурах фиксируется наличие SiO₂. Предварительная обработка углеродного волокна бифторидом аммония позволила снизить содержание кремния в 30 раз.

Синтез композитов проводили по методике. описанной в работе [18]. Предварительно обработанное углеродное волокно помещали в реакционную емкость с раствором TiCl₄, MnCl₂ и карбамида. Медленный гидролиз осуществляли путем нагрева раствора до 75°С, при котором термическое разложение карбамила обеспечивало зашелачивание по всему объему раствора. Концентрации прекурсоров, карбамида, соотношение углеродное волокно/раствор и температуру синтеза подбирали из условий максимального осаждения оксидов в порах и на поверхности углеродного волокна и минимального осаждения в объеме раствора. После 4-часовой выдержки волокно извлекали из маточного раствора, тщательно промывали деионизированной водой, сушили на воздухе в течение 24 ч. Удаление углеродного темплата проводили путем медленного нагрева до ~500-640°С, предотвращающего самовозгорание углерода, с последующей выдержкой при данной температуре в течение 120 мин на воздухе.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском порошковом дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker.

Микроструктуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на микроскопе TM 3000 и микроскопе S-5500 производства фирмы Hitachi. Распределение элементов анализировали с помощью ЭДСприставки фирмы Bruker.

Элементный состав исследовали рентгенофлуоресцентным методом. Использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX 700 производства фирмы Shimadzu.

ИК-спектры регистрировали с помощью вакуумного ИК-фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы Bruker методом нарушенного полного внутреннего отражения (**HIIBO**) на приставке Platinum A225 ATR-Einheit фирмы Bruker с алмазным оптическим элементом в диапазоне 350–4000 см⁻¹. Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ, входящих в программное обеспечение прибора OPUS.

Намагниченность образцов измеряли на SQUID-магнитометре MPMS 7XL фирмы Quantum Design. Зависимость намагниченности от температуры чистого диоксида титана измеряли при напряженности внешнего магнитного поля 10 кЭ, скорость охлаждения составляла 1 град/мин, шаг измерений – 2°. Измерения температурных зависимостей намагниченности образцов диоксида титана, допированного марганцем, проводили по методике FC и ZFC в поле 200 Э (образец FC охлаждали от начальной температуры 300 К в магнитном поле, а образец ZFC охлаждали от начальной температуры 300 К без магнитного поля).

Полевые зависимости получены при температуре 300 К в диапазоне ± 10 кЭ, а при температуре 4 К в диапазоне ± 30 кЭ.

Фотокаталитические свойства образцов изучали в модельной реакции разложения индигокармина (10 мг/л, pH 5.9) под действием видимого света. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу (35 Вт) с излучением в области 510—680 нм. Для проведения фотокаталитических исследований в кварцевый стакан помещали 50 мл раствора индигокармина и 50 мг образца. Раствор индигокармина с образцом оставляли на 60 мин при перемешивании на магнитной мешалке и облучении видимым светом, затем раствор отфильтровывали и измеряли его оптическую плотность (*A*). Параллельно выполняли контрольные эксперименты в темновых условиях.

Измерение оптической плотности растворов индигокармина проводили на спектрофотометре Юнико-1200/1201 фирмы Unico при длине волны 610 нм. Степень превращения индигокармина вычисляли по формуле:

$$\chi = ((A_0 - A)/A_0) \times 100\%, \tag{1}$$

где A_0 и A — это оптическая плотность раствора до и после облучения соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты СЭМ-исследования образцов композитов $Mn_x Ti_{1-x}O_2$ ($0 \le x \le 0.133$), синтезированных темплатным золь-гель методом, свидетельствуют, что все изученные образцы имеют сходное строение.

Согласно полученным данным, композитные материалы представляют собой трубки в несколько микрометров длиной и внешним диаметром около 5–7 мкм. Внутренний диаметр составляет около 2–4 мкм. Сами же микротрубки состоят из наночастиц размером от 15 до 40 нм (рис. 1).

В работе [19] показано, что данные композитные материалы обладают развитой поверхностью и имеют большой объем пор. В этой работе установлено, что увеличение содержания марганца в композитном материале приводит к уменьшению объема пор. Этот факт авторами работы [19] был связан с образованием на поверхности и в порах наноструктурированного диоксида титана соединений марганца.

Картирование показало однородное распределение элементов во всех исследованных образцах (рис. 2).



Рис. 1. СЭМ-изображения образца состава $Mn_{0.052}Ti_{0.948}O_2$.



Рис. 2. Распределение элементов в образце состава $Mn_{0.052}Ti_{0.948}O_2$.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определено содержание марганца и титана в пересчете на оксиды, а также рассчитано содержание марганца в композитных материалах в атомарных процентах (табл. 1).

Рентгеновские дифрактограммы композитных материалов состава $Mn_xTi_{1-x}O_2$ приведены на рис. 3. Согласно представленным данным, чистый диоксид титана состоит из фазы анатаза (JCPDS 21-1272). Легирование диоксида титана марганцем приводит к появлению фазы рутила (JCPDS 89-0552), причем увеличение содержания допирующего элемента сопровождается увеличением содержания фазы рутила. Появление в образцах фазы TiO₂-рутил связано с понижением температуры фазового перехода анатаз/рутил в результате введения легирующего агента [18].

Следует отметить, что увеличение количества Мп в композитном материале приводит к появлению фаз пирофанита MnTiO₃ (JCPDS 29-0902) и гаусманита Mn₃O₄ (JCPDS 24-0734), причем, как в случае с фазой рутила, происходит рост содержания этих фаз с увеличением содержания марганца в композите (рис. 3). Исходя из данного факта можно предположить, что бо́льшая часть марганца, участвующая в синтезе, не встраивается в структуру диоксида титана, образуя твердый раствор, а формирует отдельные соединения.

Результаты исследования методом ИК-спектроскопии полифункциональных композитных материалов на основе диоксида титана, допированного марганцем, представлены на рис. 4. Согласно литературным данным [20], валентные колебания Ті–О диоксида титана находятся в обла-

	Содержание			
Образец	ТіО ₂ , мас. %	МпО ₂ , мас. %	Мп, ат. %	
TiO ₂	98.00	0.00	0.0	
1	89.29	6.10	3.6	
2	86.22	8.47	5.2	
3	81.56	12.75	8.1	
4	72.91	20.49	13.2	
5	72.10	20.79	13.3	

Таблица 1. Состав композитных материалов

сти 440—800 см⁻¹, именно в этом промежутке наблюдается асимметричная широкая полоса с пиком при 443 см⁻¹ в ИК-спектре диоксида титана, полученного темплатным золь-гель методом.

Допирование TiO₂ марганцем приводит к тому, что в ИК-спектре появляется пик при 1144 см⁻¹, асимметричная широкая полоса в области 440– 800 см⁻¹ становится более симметричной, и пик, находящийся при 443 см⁻¹, начинает сдвигаться в диапазон более высоких частот (рис. 4), причем с увеличением содержания легирующего элемента происходит рост интегральной интенсивности пика при 1144 см⁻¹ и увеличивается смещение пика при 443 см⁻¹ в высокочастотную область. Такое поведение ИК-спектров композитных материалов $Mn_xTi_{1-x}O_2$ объясняется тем, что характеристические валентные колебания Mn–O соедине-



Рис. 3. Рентгенограммы композитных материалов (1–5 – номера образцов).

ний $MnTiO_3$ и Mn_3O_4 находятся как раз в области 1140 и 500–700 см⁻¹ [21]. Таким образом, сложение пиков валентных колебаний Ti–O и Mn–O приводит к наблюдаемому нами эффекту.

На рис. 5—8 представлены полевые и температурные зависимости намагниченности наноструктурированных титановых оксидных микротрубок, допированных марганцем. Согласно кривым M(H), полученным при комнатной температуре (рис. 5), все изученные образцы имеют нелинейную зависимость намагниченности от приложенного внешнего поля. Следует отметить, что увеличение содержания марганца приводит к росту значений намагниченности, однако образец 3 выбивается из общего ряда и обладает максимальными значениями намагниченности в области "малых" полей.

В настоящее время существует несколько взглядов на причины ферромагнитного упорядочения в диамагнитном диоксиде титана, допированного марганцем. По мнению авторов [22], наличие ферромагнитного упорядочения в таких образцах объясняется теорией связанных поляронов. Однако авторы [23] считают, что имеющиеся в структуре материала дефекты могут являться причиной возникновения ферромагнитизма. В нашем случае возможна реализация обоих механизмов. В рамках модели упорядоченных дефектов трудно объяснить увеличение значения намагниченности с ростом содержания количества марганца в образцах, поскольку условия синтеза во всех случаях были постоянными.

Следует отметить, что нелинейный характер зависимости намагниченности от внешнего поля имеет и чистый наноструктурированный диоксид титана (рис. 6), полученный темплатным зольгель методом. В работе [23] выдвинуто предположение, что причиной ферромагнитного упорядочения в чистом диоксиде титана могут быть точечные дефекты и их упорядочение как на поверхности, так и в приповерхностных слоях TiO₂, обеспечивающие появление магнитоупорядоченного состояния.

На рис. 7 представлены кривые M(H) композитных материалов, полученных при температуре 4 К. Согласно полученным данным, понижение температуры приводит к росту значений намагниченности и коэрцитивной силы, а также к смещению петель гистерезиса на кривых M(H) (рис. 7) в сторону отрицательных полей. Это свидетельствует о том, что в изученных образцах имеется взаимодействие типа ферромагнетик/антиферромагнетик. Наличие такого взаимодействия может быть обусловлено тем, что в процессе синтеза или отжига в изученных образцах помимо Mn₃O₄ образуются такие оксиды марганца, как MnO или α-Mn₂O₃, которые, как известно, являются антиферромагнетиками с температурами Нееля 118 и 90 К соответственно.



Рис. 4. ИК-спектры композитных материалов (1-5 – номера образцов).



Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности композитных материалов, полученные при T = 300 К (1-5 – номера образцов).

Однако на температурных зависимостях намагниченности не отмечаются перегибы при данных температурах, поэтому, вероятнее всего, причина данного взаимодействия заключается в другом. В работе [23] отмечается, что на поверхности наночастиц TiO₂ могут формироваться дефектные области с различным спиновым порядком, приводящим к сильным обменным взаимодействиям типа антиферромагнетик/ферромагнетик.

На всех температурных зависимостях изученных образцов, допированных марганцем, имеется резкий перегиб при 43 К, свидетельствующий о переходе в новое магнитоупорядоченное состояние (рис. 86—8е). Значение температуры данного



Рис. 6. Полевая зависимость чистого диоксида титана, полученная при 300 К.



Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности композитных материалов, полученные при T = 4 К (1-5 – номера образцов).

перехода подтверждает результаты рентгенофазового анализа о наличии в исследованных образцах оксида марганца Mn₃O₄ в качестве отдельных частиц, поскольку температура перехода данного оксида в ферромагнитное состояние совпадает с полученными нами значениями. Температурное исследование намагниченности чистого диоксида титана, полученного методом темплатного золь-гель синтеза, показало достаточно неожиданный результат (рис. 8а), в частности, на кривой M(T) наблюдается увеличение значений намагниченности ниже 70 K, что



Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности композитных материалов: а – чистый диоксид титана, б – образец 1, в – образец 2, г – образец 3, д – образец 4, е – образец 5.

связано с его переходом в другое магнитоупорядоченное состояние. Следует отметить, что в научной литературе встречается только одно упоминание о подобном переходе [24], причем авторы работы констатируют этот факт, никак его не объясняя. Природа данного перехода не ясна и может иметь несколько причин, например наличие нерегистрируемых методом РФА примесей, которые переходят в магнитоупорядоченное состояние ниже 70 К. Для однозначного определения причины данного перехода в чистом TiO₂ требуется провести дополнительное исследование. Фотокаталитическую (**ФК**) активность композитных материалов $Mn_xTi_{1-x}O_2$ ($0 \le x \le 0.133$) изучали в модельной реакции деградации красителя индигокармина в условиях облучения видимым светом. Значения степени деградации индигокармина представлены в табл. 2. Согласно представленным данным, практически полная деградация индигокармина (98%) происходит в присутствии нелегированного диоксида титана, что свидетельствует о его высокой фотокаталитической активности в видимой области спектра. Этот факт, несомненно, является достаточно неожиданным,

Таблица 2. Степень деградации индигокармина ($\chi_{\rm UK}$) в присутствии различных образцов при облучении их видимым светом

Образец	χ _{ик} , %
TiO ₂	98
1	40
2	59
3	56
4	82
5	68

поскольку недопированный диоксид титана имеет достаточно большую ширину запрещенной зоны (3.0-3.2 эВ) и может поглощать фотоны только в ультрафиолетовой области спектра. В нашем случае высокая активность частиц нелегированного TiO₂, полученного темплатным золь-гель методом, может быть обусловлена большим содержанием в кристаллической структуре кислородных вакансий и ионов Ті³⁺. Последние можно рассматривать как некоторые примеси, которыми легирован диоксид титана, и они могут оказывать существенное влияние на оптические и фотокаталитические свойства композита. Согласно [25], присутствие в диоксиде титана кислородных вакансий и ионов Ti³⁺ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, что обусловливает активность таких образцов в видимой области спектра.

Допирование TiO_2 небольшим количеством марганца (3.6 ат. %) приводит к резкому падению его ФК-активности. Степень деградации индигокармина в присутствии этих образцов не превышает 40%. ФК-активность композитов, содержащих более высокие концентрации марганца, несколько выше, в их присутствии степень деградации индигокармина достигает ~50–80%. При этом определенной корреляции между степенью деградации индигокармина и содержанием в композитах марганца не наблюдается.

Снижение фотокаталитической активности диоксида титана в результате его модификации марганцем также наблюдали в работах [26–28].

По мнению авторов [27, 28], ингибирование марганцем фотокаталитической активности диоксида титана обусловлено тем, что катионы марганца Mn^{3+/4+}, имея как занятые, так и незанятые энергетические уровни внутри запрещенной зоны, могут захватывать фотогенерированные электроны и дырки в одних и тех же местах, в результате чего происходит быстрое аннигилирование захваченных носителей за счет внутриатомной релаксации. Вследствие этого ионы марганца в диоксиде титана служат центрами рекомбинации носителей, хотя считается, что ионы, способные захватывать как электроны, так и дырки, напротив, эффективно ингибируют рекомбинацию за счет разделения носителей заряда на их разных участках [29–34].

По данным работы [26], в присутствии в диоксиде титана катионов Mn²⁺ могут протекать следующие реакции:

$$Mn^{2+} + \overline{e}_{3\pi} \to Mn^{+}, \qquad (2)$$

$$Mn^{+} + O_2(agc) \rightarrow Mn^{2+} + O_2^{-},$$
 (3)

$$Mn^{3+} + OH^{-} \rightarrow Mn^{2+} + OH.$$
 (4)

Поскольку Mn^+ и Mn^{3+} относительно неустойчивы по сравнению с Mn^{2+} , их способность улавливать фотогенерированные электроны (Mn^{3+}) и дырки (Mn^+) незначительна.

В нашем случае заметное ингибирующее действие на ФК-активность диоксида титана наблюдается при низком содержании модифицирующей добавки, это может быть связано с тем, что малые примеси марганца выступают как центры рекомбинации носителей. Однако при более высоких концентрациях катионы марганца могут выступать не только как центры рекомбинации носителей, но и как центры, препятствующие их рекомбинации. Очевидно, что фотокаталитическая активность композитов зависит от доминирующего вклада марганца в процессы рекомбинации зарядов и их разделения и, как следствие, в процессы образования свободных радикалов, ответственных за эффективность деградации красителей. Таким образом, влияние легирующего элемента – марганца – на фотокаталитическую активность диоксида титана неоднозначно и может определяться не только его концентрацией, но и распределением марганца в композите, его электронным окружением, степенью окисления и кристаллической структурой марганецсодержащих соединений. Это предположение подтверждают данные рентгенофазового анализа (рис. 3), согласно которым фазовый состав композитов зависит от концентрации марганца, особенно при переходе композита с наименьшей концентрацией марганца к более высоким.

Следует также отметить, что в результате легирования диоксида титана происходит уменьшение удельной поверхности образцов [19], уменьшается пористость композита, появляется фаза рутила. По-видимому, совокупность вышеописанных факторов и приводит к понижению Φ Кактивности легированного диоксида титана по сравнению с чистым TiO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы можно сказать, что при темплатном золь-гель синтезе ком-

позита TiO₂/Mn легирующий элемент не только встраивается в структуру диоксида титана, но и образует отдельные соединения на его поверхности. Установлено, что при допировании марганцем в диоксиде титана появляется фаза рутила, содержание которой растет с увеличением содержания лопанта. Выявлено, что легирование лиоксида титана марганцем приводит к появлению у него магнитного упорядочения при комнатной температуре, причем зависимость между увеличением содержания легирующего элемента и магнитными характеристиками имеет сложный характер. Степень деградации индигокармина в присутствии недопированного диоксида титана при воздействии видимого света составляет 98%, а после легирования композитов марганцем уменьшается до 40-80% в зависимости от концентрации допанта. Полученные результаты свидетельствует о блокирующем влиянии марганца на ФК-активность диоксида титана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0002, с использованием оборудования ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Уймин М.А., Минин А.С., Ермаков А.Е. и др.* // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 12. С. 49. https://applied-research.ru/ru/article/view?id=11961
- Sharma S., Chaudhary S., Kashyap S.C., Sharma S.K. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 8. P. 083905. https://doi.org/10.1063/1.3567938
- 3. *Ding Peng, Liu Fa-Min, Zhou Chang-Cang et al.* // Chin. Phys. B. 2010. V. 19. № 11. P. 1181102. https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/11/118102
- 4. Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З. и др. // Ученые записки Казанского государственного университета. 2007. Т. 149. № 3. С. 31.
- 5. *Uymin M.A., Minin A.S., Yermakov A.Y. et al.* // Lett Mater. 2019. V. 9. № 1. P. 91. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-91-96
- Shilova O.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 665. https://doi.org/10.1134/S0036023621050181
- Ochiai T., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. № 4. P. 247. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001

- Fujishima A., Honda K. // Nature. 1972. V. 238. № 5358. P. 37. https://doi.org/10.1038/238037a0
- Wang J., Guo Y., Liu B. et al. // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. № 1. P. 177. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.002
- 10. *Reddam H.A., Elmail R., Lloria S.C. et al.* // Ceramica y Vidrio. 2019. V. 59. № 4. P. 138. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.09.005
- Sangaletti L., Mozzati M.C., Drera G. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2008. V. 78. № 7. P. 075210. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075210
- Akdogan N., Nefedov A., Zabel H. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 11. P. 115005. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/11/115005
- Mi W.B., Jiang E.Y., Bai H.L. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. № 16. P. 2472. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.017
- Bhattacharyya S., Pucci A., Zitoun D. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 49. P. 495711. https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/49/495711
- 15. *Tian Z.M., Yan S.I., Wang Y.Q. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 5. P. 055006. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/5/055006
- 16. *Hong N.H., Sakaib J., Prellierc W. et al.* // Physica B: Condens. Matter. 2005. V. 355. № 1–4. P. 295. https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.11.021
- 17. Osterwalder J., Droubaya T., Kaspara T. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 484. № 1-2. P. 289. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.02.028
- Zheleznov V.V., Sushkov Y.V., Voit E.I. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2015. V. 81. P. 983. https://doi.org/10.1007/s10812-015-0039-6
- Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. и др. // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19. № 3. С. 123. https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140
- 20. *Kukharenko S.A., Shilo A.E., Itsenko P.P. et al.* // J. Superhard Mater. 2010. V. 32. № 6. P. 396. https://doi.org/10.3103/S1063457610060055
- Sackey J., Akbari M., Morad R. et al. // J. Alloys Compd. 2021. № 854. P. 156987. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156987
- 22. Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. // Nature Materials. 2005. V. 4. P. 173. https://doi.org/10.1038/nmat1310
- Ermakov A.E., Uimin M.A., Korolev A.V. et al. // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 3. P. 469. https://doi.org/10.1134/S1063783417030106
- 24. *Oganisian K., Hreniak A., Sikora A. et al.* // Proc. Appl. Ceram. 2015. V. 9. № 1. P. 43. https://doi.org/10.2298/PAC1501043O
- Wang M., Nie B., Yee K.-K. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 2988. https://doi.org/10.1039/C5CC09176D
- 26. Šuligoj A., Arčon I., Mazaj M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 9882. https://doi.org/10.1039/c7ta07176k

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

1210

- 27. Lešnik M., Verhovšek D., Veronovski N. et al. // Mater. Technol. 2018. V. 52. № 4. P. 411. https://doi.org/10.17222/mit.2017.012
- Chang S.M., Liu W.S. // Appl. Catal. B. 2014. V. 156-157. P. 466. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.044
- 29. Sudrajat H., Babel S., Ta A.T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 144. P. 109517. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109517
- Lee J., Gopalan A., Saianand G. et al. // Nanomaterials. 2020. № 10. P. 456. https://doi.org/10.3390/nano10030456
- Ma X., Zhou W., Chen Y. // Materials. 2017. V 10. P. 631. https://doi.org/10.3390/ma10060631
- Xu Z., Li C., Fu N. et al. // Research Article. 2018. V. 48. P. 1197. https://doi.org/10.1007/s10800-018-1198-y
- 33. *Chauhan R., Kumar A., Chaudhary R.P.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2019. № 98. P. 256. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.009
- Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н., Савинкина Е.В. и др. // Фундаментальные исследования. 2013. № 1-3. С. 796.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228+544.6.018.42-16

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВАНАДИЙ- И НИОБИЙЗАМЕЩЕННЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА

© 2022 г. О. С. Каймиева^{а, *}, И. Э. Сабирова^а, Е. С. Буянова^а, С. А. Петрова^{а, b}

^а Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, пр-т Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия ^bИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, Екатеринбург, 101, 620016 Россия

*e-mail: kaimi-olga@mail.ru Поступила в редакцию 02.03.2022 г. После доработки 18.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Несмотря на ряд очевидных недостатков, таких как низкая химическая и механическая устойчивость, твердые электролиты на основе оксида висмута по-прежнему привлекают большое внимание исследователей благодаря высоким значениям электропроводности в интервале температур 600–800°С. Среди фазовых диаграмм с участием оксида висмута и оксидов четырех-, пяти- и шестивалентных металлов малоизученной остается фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 – WO_3 в области, обогащенной висмутом. Недавно открытое соединение с соотношением Bi : W = 5 : 1 стимулировало поиск путей повышения стабильности вольфрамата висмута и изучение влияния гетеровалентного замещения на структуру и физико-химические свойства сложных оксидов. В настоящей работе твердофазным методом синтеза в интервале температур $600-970^\circ$ С с применением закалки на конечной стадии синтеза получены соединения с общей формулой $Bi_{22.5}W_{4.5-x}$ (Nb/V)_xO_{47.25-\delta} (x = 0.0-0.3). Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы обладают тетрагональной структурой. При спекании образуется плотная керамика с однородным составом, коэффициент термического расширения которой составляет ~(12–13) × 10⁻⁶°C⁻¹. Максимальные значения электропроводности получены для образцов с x = 0.1 ($\sigma_{750}(Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}$) = 0.03 Om⁻¹ см⁻¹; $\sigma_{750}(Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}) = 0.013$ Om⁻¹ см⁻¹).

Ключевые слова: синтез, электронная микроскопия, электропроводность **DOI:** 10.31857/S0044457X22090057

введение

На сегодняшний день известен широкий ряд соединений на основе оксида висмута, которые представляют интерес благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости (для оксида висмута 1–1.5 См см⁻¹ при 730–830°С [1–3]) и потенциальному использованию в качестве мембран электрохимических устройств [1-5] и газовых сенсоров [6-8]. Однако ряд существенных недостатков, таких как высокая реакционная способность, ограниченная температурная область существования высокопроводящей фазы и чувствительность к восстановительным условиям, приводят к необходимости поиска новых путей для их исправления. Молифицирование структуры оксида висмута за счет образования твердых растворов или новых соединений при введении различных химических элементов в его структуру призвано нивелировать отрицательные эффекты. Широко известны ниобаты, молибдаты, ванадаты и вольфраматы висмута различного состава [2]. Особый интерес вызывают вольфра-

висмута-оксид вольфрама до сих пор полностью не изучена. В работах [9, 10] получены три новых соединения: Bi₂₂W₅O₄₈, Bi₂₂W_{4.5}O_{47.25} и Bi₂₃W₄O_{46.5}, структура которых напрямую зависит от условий получения (температуры отжига и скорости охлаждения). Электропроводность представленных сложных оксидов ниже электропроводности δ -Bi₂O₃ за счет снижения числа кислородных вакансий с 25 до 11% [11], однако все еще сопоставима по своим значениям с величиной для иттрий-стабилизированного диоксида циркония в среднетемпературном интервале [10]. Таким образом, данные вольфраматы висмута имеют хорошие перспективы в качестве электролитных материалов с кислородно-ионной проводимостью и представляют практический интерес для дальнейшего изучения. Известным способом увеличения числа кислородных вакансий, непосредственно определяющих значение электропроводности, является гетеровалентное замещение, приводящее к желаемым результатам [12]. В [11]

маты висмута, так как фазовая диаграмма оксид

показано, что число кислородных вакансий уменьшается в ряду δ -Bi₂O₃ > Bi₂₂Nb₅O_{45.5} > > Bi₂₂W_{2.5}Nb_{2.5}O_{46.75} > Bi₂₂W₅O₄₈. Авторы связали это с тем, что координационное число вольфрама в кубической структуре Bi₂₂W₅O₄₈ постоянно и равно 6, как показали результаты расчетов методом квазиупругого рассеяния нейтронов, в то время как у атомов висмута наблюдается различное координационное окружение между 5 и 9 со средним значением 7.4 [11]. Есть данные о положительном влиянии ниобия на стабилизацию кубической структуры перовскита [13–15] и увеличение химической стабильности сложных оксидов различного состава [16, 17]. Атомы ванадия изовалентны ниобию, а ванадат висмута $Bi_2V_4O_{11}$ со структурой слоистого перовскита, как известно, является высокопроводящей фазой [18, 19]. Разница ионных радиусов вольфрама, ниобия и ванадия ($r(W^{6+}) = 0.60$ Å, $r(Nb^{5+}) = 0.64$ Å; $r(V^{5+}) =$ = 0.68 Å [20]) не противоречит правилу Гольдшмидта. Следовательно, замещение вольфраматов висмута ниобием и ванадием с получением твердых растворов состава $Bi_{22}W_{4.5-x}(Nb/V)_xO_{47.25-\delta}$ (x = 0.0 - 0.3), определение их структуры и физико-химических свойств актуально и перспективно для создания новых электролитных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Bi_{22}W_{4.5-x}(Nb/V)_xO_{47.25-\delta}(x=0.0-0.3)$ получали твердофазным методом синтеза из простых оксидов Bi₂O₃ (ос. ч.), WO₃ (ос. ч.), Nb₂O₅ (ос. ч.), V₂O₅ (ос. ч.), взятых в стехиометрическом соотношении. Полученные смеси после каждой стадии синтеза перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Оксид висмута является летучим при высоких температурах. Для предотвращения его потери за счет образования промежуточных фаз отжиг порошкообразных образцов проводили постадийно в температурном интервале 600-750°С через каждые 50°С. Далее порошки прессовали в брикеты при давлении 4 МПа и отжигали при 850 и 970°С. При температуре 970°С осуществляли закалку путем резкого охлаждения горячего образца в холодной деионизированной воде для стабилизации конкретного структурного типа, как это ранее было показано авторами [10]. Рентгенографическую аттестацию проводили с использованием дифрактометров ДРОН-3 (Россия) в интервале углов $5^{\circ}-72^{\circ}$ (скорость съемки 1 град/мин) и D8 Advance (Bruker, Германия) в интервале углов 5°-100° со скоростью 1.5 град/мин с регистрацией позиционно-чувствительным детектором VÅNTEC-1. Фазовый состав определяли с помощью программы Match-DEMO и картотеки PDF2. Кристаллохимические параметры рассчитывали с использованием программы Celref [21]. Для определения

наличия фазовых переходов и температур, при которых они происходят, а также для нахождения коэффициента термического расширения сложных оксидов проведен дилатометрический анализ спеченных при 900°С брикетов с использованием дилатометра DIL 402 С (Netzsch, Германия). Плотность спекания определяли с помощью гидростатического взвешивания (метод Архимеда) керамических брикетов, покрытых тонким слоем влагостойкого лака. Пористость образцов определяли как отношение между значениями экспериментальной и рентгеновской (теоретической) плотности. Морфологию поверхности и локальный химический состав керамики определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия)) с рентгеновским энергодисперсионным анализом (энергодисперсионный анализатор Inca X-Max 150 (Oxford Instruments, Великобритания)). Для определения электропроводности соединений порошки были спрессованы и спечены при 900°С в течение 8 ч в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3-4 мм. Для улучшения контактов с платиновыми электродами торцевые поверхности таблетированных образцов шлифовали и покрывали слоем мелкодисперсной платины. Измерение сопротивления образцов проводили на двухконтактной ячейке в режиме охлаждения от 850 до 300°C на переменном токе с помощью импедансметра Z-3000 (Элинс, Россия). Результаты измерения получали в виде годографов импеданса, которые в дальнейшем обрабатывали с использованием программы ZView software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано авторами [10], с помощью закалки от температуры 1000°С можно стабилизировать кубическую флюоритоподобную структуру вольфрамата висмута. Однако нами обнаружено, что отжиг образцов при 1000°С приводит к их плавлению, поэтому конечная температура синтеза была понижена до 970°С. По результатам рентгенофазового анализа образцов, закаленных при этой температуре, установлено, что все составы с общей формулой Bi₂₂W_{4.5 - x}(Nb/V)_xO_{47.25 - б} (x = 0.0 - 0.3) имеют тетрагональную структуру (пр. гр. 141). Полученные дифрактограммы вольфраматов висмута представлены на рис. 1. Поскольку степень замещения ионами ниобия и ванадия мала, изменение параметров элементарной ячейки с ростом концентрации допанта незначительно, а сама зависимость носит нелинейный характер (табл. 1), что, вероятнее всего, связано с наличием в структуре полиэдров как WO₆, так и W_4O_{18} [10].

По результатам определения плотности спекания керамики, значения пористости брикетов



Рис. 1. Примеры дифрактограмм: $1 - Bi_{22}W_{4,4}V_{0,1}O_{47,25-\delta}$; $2 - Bi_{22}W_{4,4}Nb_{0,1}O_{47,25-\delta}$.

вольфраматов висмута не превышают 10%, что согласуется с результатами, полученными методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Локальный химический состав исследуемых образцов, определенный с помощью рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям (рис. 3), соответствует заявленному номинальному составу, заложенному при синтезе, в пределах погрешности определения (2.5%). Соотношение атомов Bi : W = 22.5 : 4.0 для Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25 - δ}. Присутствие ванадия зафиксировать не удалось в связи с его небольшим содержанием в образце Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25 - δ}. По данным дилатометрического анализа, фазовых переходов у исследованных составов не зафиксировано (рис. 4). Рассчитанный коэффициент термического расширения для образца состава $Bi_{22.5}W_{4.3}Nb_{0.2}O_{47.25-\delta}$ равен $12.3 \times 10^{-6\circ}C^{-1}$.

Типичные годографы импеданса исследованных вольфраматов висмута в области высоких и низких температур представлены на рис. 5 и 6. Форма годографов импеданса образцов различного состава практически не отличается друг от друга и имеет вид искаженной полуокружности при высоких температурах (рис. 5). По мере снижения температуры появляется второй полукруг

Состав	$a \pm 0.003$, Å	$c \pm 0.005$, Å	$V \pm 0.5, Å^3$
Bi _{22.5} W _{4.5} O _{47.25}	12.446	11.142	1725.8
$Bi_{22.5}W_{4.45}V_{0.05}O_{47.25-\delta}$	12.442	11.130	1722.9
$Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$	12.440	11.120	1720.7
$Bi_{22.5}W_{4.35}V_{0.15}O_{47.25-\delta}$	12.437	11.117	1719.5
$Bi_{22.5}W_{4.3}V_{0.2}O_{47.25-\delta}$	12.435	11.116	1718.9
$Bi_{22.5}W_{4.25}V_{0.25}O_{47.25-\delta}$	12.436	11.113	1718.6
$Bi_{22.5}W_{4.2}V_{0.3}O_{47.25-\delta}$	12.437	11.112	1718.6
$Bi_{22.5}W_{4.45}Nb_{0.05}O_{47.25-\delta}$	12.438	11.134	1722.5
$Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}$	12.434	11.131	1720.9
$Bi_{22.5}W_{4.35}Nb_{0.15}O_{47.25-\delta}$	12.432	11.129	1720.0
$Bi_{22.5}W_{4.3}Nb_{0.2}O_{47.25-\delta}$	12.430	11.126	1719.0
$Bi_{22.5}W_{4.25}Nb_{0.25}O_{47.25-\delta}$	12.429	11.124	1718.4
$Bi_{22.5}W_{4.2}Nb_{0.3}O_{47.25-\delta}$	12.422	11.127	1717.0

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки вольфраматов висмута после закалки при 970°С



Рис. 2. Серия микроизображений скола брикета $Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$ при различных увеличениях.



Рис. 3. Рентгеновский энергодисперсионный спектр образца $Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$.

большего диаметра (рис. 6). Для замещенных ванадием и ниобием образцов наблюдается значительный сдвиг годографов в сторону меньших сопротивлений, что, вероятнее всего, обусловлено ростом числа кислородных вакансий при допировании. Вывод о природе электрохимических процессов, описываемых представленными годографами, сделан с помощью модельных расчетов импедансных спектров по построенным эквивалентным схемам, составленным из последовательно соединенного сопротивления и двух элементов



Рис. 4. Температурные зависимости линейных размеров и коэффициента термического расширения для образца состава Bi_{22.5}W_{4.3}Nb_{0.2}O_{47.25 – δ}: *I* – нагрев; *2* – охлаждение.

Войта (сопротивление R и элемент постоянной фазы CPE, сопряженные параллельно друг с другом) при высоких и средних температурах (от 450 до 850°C) и двух последовательно соединенных элементов Войта для низких температурных интервалов (от 300 до 425°C). Исходя из полученных величин емкостной составляющей СРЕ при высоких температурах, можно соотнести CPE1 (10⁻⁶ Φ) и СРЕ2 ($10^{-7} \Phi$) с процессами, протекающими на границе электрод—электролит и внутри электродов [22], и заключить, что за общее сопротивление образца отвечает сопротивление *R*1. В низкотемпературной области годографы вольфраматов висмута описываются с помощью эквивалентных схем, состоящих из последовательно сопряженных элементов Войта (рис. 6). При этом емкостные характеристики СРЕ1-Т и СРЕ2-Т соответственно равны



Рис. 5. Годографы импеданса замещенных вольфраматов висмута при 800°С: $1 - Bi_{22.5}W_{4.5}O_{47.25}$; $2 - Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}$; $3 - Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 6. Годографы импеданса замещенных вольфраматов висмута при 400°С: $1 - Bi_{22.5}W_{4.5}O_{47.25}$; $2 - Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}$; $3 - Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$.



Рис. 7. Температурные зависимости общей электропроводности $Bi_{22.5}W_{4.5 - x}Nb_xO_{47.25 - \delta}$ в аррениусовских координатах: $I - Bi_{22.5}W_{4.5}O_{47.25}$; $2 - Bi_{22.5}W_{4.45}Nb_{0.05}O_{47.25 - \delta}$; $3 - Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25 - \delta}$; $4 - Bi_{22.5}W_{4.35}Nb_{0.15}O_{47.25 - \delta}$; $5 - Bi_{22.5}W_{4.3}Nb_{0.2}O_{47.25 - \delta}$; $6 - Bi_{22.5}W_{4.25}Nb_{0.25}O_{47.25 - \delta}$.



Рис. 8. Температурные зависимости общей электропроводности $Bi_{22.5}W_{4.5} - {}_xV_xO_{47.25} - \delta$ в аррениусовских координатах: $I - Bi_{22.5}W_{4.5}O_{47.25}$; $2 - Bi_{22.5}W_{4.45}V_{0.05}O_{47.25} - \delta$; $3 - Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25} - \delta$; $4 - Bi_{22.5}W_{4.3}V_{0.15}O_{47.25} - \delta$; $5 - Bi_{22.5}W_{4.3}V_{0.2}O_{47.25} - \delta$; $6 - Bi_{22.5}W_{4.25}V_{0.25}O_{47.25} - \delta$.

 10^{-10} и 10^{-5} Ф, что характеризует объемное сопротивление образца *R*1 (СРЕ1) и протекание электрохимических процессов на границе электрод—электролит *R*2 (СРЕ2).

По результатам обработки импедансных спектров с помощью уравнения Аррениуса построены температурные зависимости общей электропроводности вольфраматов висмута (рис. 7, 8).



Рис. 9. Температурный гистерезис общей электропроводности вольфрамата висмута $Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$: *1* – нагрев; *2* – охлаждение.

Из представленных графиков температурных зависимостей обшей электропроводности видно. что в случае введения в структуру вольфрамата висмута ионов ниобия или ванадия электропроводность немного растет (максимальные значения достигнуты при x = 0.1 ($\sigma_{750}(Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}) =$ = 0.03 OM^{-1} CM^{-1} ; $\sigma_{750}(Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25} - \delta)$ = $= 0.013 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$)). Дальнейшее повышение содержания допантов не приводит к увеличению электропроводности. На самих температурных зависимостях обшей электропроволности в полавляющем большинстве случаев можно выделить три области с разными энергиями активации (*E*_a) (табл. 2). Первая высокотемпературная область относится к электропроводности кубической фазы вольфраматов висмута [10]. Снижение температуры приводит к переходу в тетрагональную модификацию, где, по данным [10], наблюдается нелинейный характер изменения объема элементарной ячейки в области средних и низких температур, чем, скорее всего, и обусловлено изменение угла наклона температурной зависимости электропроводности при 450°С. При измерении электропроводности в режиме нагрева и охлаждения на графике зависимости общей проводимости от температуры наблюдается небольшой гистерезис (рис. 9). что указывает на неполное достижение температурного равновесия в процессе измерения.

На примере образца состава $Bi_{22.5}W_{4.3}V_{0.2}O_{47.25-\delta}$ изучено влияние многократного термоциклирования на значения электропроводности. Согласно представленным результатам (рис. 10), после первого измерения в режиме охлаждения наблюдается снижение электропроводности примерно

Состав	Энергия активации <i>E_a</i> , эВ		Электропроводность σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹		
	температурный интервал, °С				
	850-800	775–475	450-300	750	400
Bi _{22.5} W _{4.5} O _{47.25}	0.17	0.84		9.97×10^{-3}	6.51×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.45}V_{0.05}O_{47.25-\delta}$	0.40	0.92	0.86	1.31×10^{-2}	7.07×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.4}V_{0.1}O_{47.25-\delta}$	0.65	1.00	0.77	3.10×10^{-2}	1.09×10^{-4}
$Bi_{22.5}W_{4.35}V_{0.15}O_{47.25-\delta}$	0.49	0.89	0.77	2.97×10^{-2}	9.47×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.3}V_{0.2}O_{47.25-\delta}$	0.43	0.92		2.81×10^{-2}	1.03×10^{-4}
$Bi_{22.5}W_{4.25}V_{0.25}O_{47.25-\delta}$	0.68	1.16	0.74	2.44×10^{-2}	5.18×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.45}Nb_{0.05}O_{47.25-\delta}$	0.64	0.89	0.76	1.91×10^{-2}	9.69×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.4}Nb_{0.1}O_{47.25-\delta}$	0.79	1.00	0.78	3×10^{-2}	1.07×10^{-4}
$Bi_{22.5}W_{4.35}Nb_{0.15}O_{47.25-\delta}$	0.90		0.69	4.7×10^{-3}	2.95×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.3}Nb_{0.2}O_{47.25-\delta}$	0.79	0.95	0.69	1.53×10^{-2}	7.35×10^{-5}
$Bi_{22.5}W_{4.2}Nb_{0.25}O_{47.25-\delta}$	0.64	1.00	0.76	2.72×10^{-2}	1×10^{-4}

Таблица 2. Электрофизические характеристики вольфраматов висмута Bi_{22.5}W_{4.5-x}(V/Nb)_xO_{47.25-δ}

на полпорядка значений вследствие упорядочения кислородных вакансий в структуре вольфрамата висмута с последующей стабилизацией данной величины при повторных измерениях.



Рис. 10. Температурные зависимости общей электропроводности вольфрамата висмута $Bi_{22.5}W_{4.3}V_{0.2}O_{47.25-\delta}$ в ходе первого, второго, третьего и четвертого измерения в режиме охлаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтеза получены ниобий- и ванадийзамещенные вольфраматы висмута с общей формулой $Bi_{22}W_{45-x}(Nb/V)_xO_{4725-\delta}$ (x = 0.0 - 0.3), имеющие тетрагональную структуру (пр. гр. 141). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии и определения плотности методом гидростатического взвешивания, при спекании формируется керамика с однородным составом и плотностью >90%. Коэффициент термического расширения, по данным дилатометрического анализа, находится в интервале $(12-13) \times 10^{-6\circ} C^{-1}$. На температурных зависимостях общей электропроводности сложных оксидов можно выделить три линейных участка с разными энергиями активации, отвечающими проводимости кубической структуры в высокотемпературной области и тетрагональной модификации в области средних и низких температур. По результатам многократного термоциклирования показано снижение значений общей электропроводности при втором измерении и их последующая стабилизация, что связано с упорядочением кислородных вакансий в структуре вольфрамата висмута.

2022

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП "Урал-М", ИМЕТ УрО РАН. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены на оборудовании УЦКП "Современные нанотехнологии", УрФУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № АААА-А20-120061990010-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harwig H.A., Gerards A.G. // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. P. 265.
- 2. Takahashi T., Iwahara H. // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 1447.
 - https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90161-5
- Wachsman E.D., Lee K.T. // Science. 2011. V. 334. P. 935. https://doi.org/10.1126/science.1204090
- 4. Мацкевич Н.И., Семерикова А.Н., Гельфонд Н.В.
- *и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 669. https://doi.org/10.31857/S0044457X20050165
- Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Ашмарин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1126. https://doi.org/10.31857/S0044457X21080043
- Adamian Z.N., Abovian H.V., Aroutiounian V.M. // Sens. Actuators, B. 1996. V. 35–36. P. 241. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(96)90035-0
- Cabot A., Marsal A., Arbiol J. et al. // Sens. Actuators, B. 2004. V. 99. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.10.032
- 8. *Tomchenko A.A.* // Sens. Actuators, B. 2000. V. 68. P. 48.

https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00460-3

- Wind J., Auckett J.E., Withers R.L. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2015. V. 71. P. 679. https://doi.org/10.1107/S2052520615018351
- Wind J., Kayser P., Zhang Zh. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 308. P. 173. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.07.015
- Wind J., Mole R.A., Ling Ch.D. // J. Phys. Chem. 2019.
 V. 123. P. 15877. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01346
- 12. Buyanova E.S., Emelyanova Yu.V., Morozova M.V. et al. // Chim. Techno Acta. 2015. V. 2. № 4. P. 306. https://doi.org/10.15826/chimtech.2015.2.4.029
- Zhou Q., He Y., Bu F. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 11819. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03734-8
- He Sh., Le Sh., Guan L. et al. // J. Power Sources. 2015.
 V. 295. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.134
- Yavo N., Smith A.D., Yeheskel O. et al. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 1138. https://doi.org/10.1002/adfm.201503942
- Le Sh., Li Ch., Song X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 10862. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.160
- Radojkovic A., Savic S.M., Pršic S. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 278. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.189
- Stroud H.J., Mohn Ch.E., Hernandez J.-A. et al. // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 2021. V. 379. P. 20200430. https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0430
- Dziegielewska A., Malys M., Wrobel W. et al. // Solid State Ionics. 2021. V. 360. P. 115543. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115543
- Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- 21. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments/ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys, 2003.
- 22. *West A.R.* Basic Solid State Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1999. 480 p.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.883+616-006.04

РЕНТГЕНОКОНТРАСТНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА С МИКРОКРИСТАЛЛАМИ ТАНТАЛАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ

© 2022 г. О. С. Плотникова^{*a*, *b*, *, Д. Н. Грищенко^{*c*}, М. А. Медков^{*c*}, В. И. Апанасевич^{*a*}, И. В. Панкратов^{*b*}, В. И. Невожай^{*a*}, А. А. Полежаев^{*a*}, Е. П. Костив^{*a*}}

^аТихоокеанский государственный медицинский университет, пр-т Острякова, 2, Владивосток, 690002 Россия ^bПриморский краевой онкологический диспансер, ул. Русская, 59, Владивосток, 690105 Россия ^cИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия *e-mail: radiolog2906@gmail.com

e-mail: radiolog2906@gmail.com Поступила в редакцию 09.02.2022 г. После доработки 23.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

С целью расширения списка материалов, пригодных для лечения злокачественных новообразований, получена композиционная стеклокерамика, состоящая из микрокристаллов танталата кальция, заключенных в матрицу стекла. Материал исследован *in vivo*. Композит является радиомодификатором, улучшает визуализацию зоны облучения, не представляет угрозы радиоактивного заражения организма, снижает вероятность возникновения лучевых осложнений в здоровых тканях. Установлено, что благодаря двухфазному составу стеклокерамики микрокристаллы CaTa₂O₆ способны задерживаться в тканях в месте введения и обеспечивать более результативную лучевую терапию. Радиосенсибилизационные свойства материала повышают эффективность однократной дозы облучения. Созданная стеклокерамика является перспективным материалом для лечения больных, нуждающихся в применении радиотерапии.

Ключевые слова: радиомодификация, биостекла, танталат кальция, онкология, лучевая терапия **DOI:** 10.31857/S0044457X22090094

введение

Биологически активное стекло создано группой американских ученых в 1969 г. Стекло с соотношением компонентов (мас. %): SiO₂ – 45; Na₂O – 24.5; CaO – 24.5; P₂O₅ – 6 названо Bioglass 45S5. Оно считается остеокондуктивным, остеоиндуктивным и биодеградируемым. Влияние биостекла на рост и биоминерализацию клеток обеспечивается способностью осаждать на своей поверхности слой гидроксилированного карбоната апатита, идентичного минеральной фазе костной ткани [1–3]. Известна способность биостекол связываться с мягкими тканями [4]. В частности, было продемонстрировано, что биоактивные стекла и стеклокерамика могут быть использованы для регенерации широкого спектра мягких тканей [5–7].

Проводимые в настоящее время разработки новых продуктов для клинического применения способствуют расширению списка материалов, используемых в медицине, и созданию более перспективных их видов. Например, допирование биостекол различными металлами открывает новые возможности для их использования. В частности, допирование тяжелыми металлами, такими как висмут, вольфрам и тантал [8—10], делает их рентгеноконтрастными, что позволяет визуализировать процессы восстановления тканей.

В последнее время появились сообщения об использовании биостекол и стеклокерамики для лечения онкологических заболеваний методами гипертермии и брахитерапии. В первом случае допирование оксидами железа придает стеклам магнитные свойства, что позволяет использовать их для гипертермии [11-13], в результате которой с помощью внешнего магнитного поля локально в области злокачественного новообразования повышается температура. Этот внутренний источник тепла вызывает апоптоз в клетках опухоли, не повреждая здоровые окружающие ткани. Для брахитерапии онкологических заболеваний предложено использовать радиоизотопы, например, ¹³⁵Sm, ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y, включенные в матрицу биорезорбируемых стекол [12]. Так, метод радионуклидной эмболизации стеклянными микросферами с радиоизотопом иттрия-90 предложен для лечения злокачественных опухолей печени и желчевыводящих путей [14]. Микросферы состоят из стекла диаметром 20—30 мкм, в котором в матрицу встроен изотоп ⁸⁹Ү. Перед процедурой эмболизации иттрий-89 в ядерном реакторе активируется нейтронами до иттрия-90. Микросферы с ⁹⁰Ү вводят точно в артерии, питающие новообразование, и по капиллярам они попадают в ложе опухоли. Радиоизотоп создает внутри опухоли высокую дозу облучения (120—200 Гр) при относительно небольшом облучении (20—30 Гр) здоровой ткани печени, окружающей опухоль.

Наиболее перспективным направлением в области разработки радиомодификаторов является создание препарата на основе микро- и наночастиц тяжелых металлов, так как чем больше атомный номер ядра атома, тем выше вероятность взаимодействия фотонов тормозного и гамма-излучения с веществом путем фотоэффекта [15]. Создание препаратов, основанных на использовании наноразмерных частиц тяжелых элементов, например Ta_2O_5 , представляет особый интерес, так как тантал обладает низкой токсичностью и практически биоинертен, что позволяет широко использовать его в медицине [16].

В данной статье представлен способ получения танталсодержащего композиционного материала на основе Bioglass 45S5 и исследована *in vivo* его способность к преодолению радиорезистентности опухоли за счет локальной радиомодификации злокачественных новообразований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы композиционного материала, состоящего из Bioglass 45S5 и Ta_2O_5 , получены одним из трех способов, разработанных в работе [17]. Состав образцов, мас. %: $Ta_2O_5 - 20$, $SiO_2 - 36$, $Na_2O - 19.6$, CaO - 19.6, $P_2O_5 - 4.8$ и $Ta_2O_5 - 40$, $SiO_2 - 27$, $Na_2O - 14.7$, CaO - 14.7, $P_2O_5 - 3.6$.

Выбран следующий способ. В органический раствор, содержащий олеат натрия, тетраэтоксисилан, олеат кальция и трибутилфосфат в стехиометрических количествах для получения биостекла 45S5, добавляли кристаллический оксид тантала. В качестве растворителя выступала смесь скипидара (сульфатного очищенного для органического синтеза) с толуолом в соотношении 40:60 соответственно. Все компоненты тщательно перемешивали при нагревании и производили отгонку растворителя при температуре 200°С. Образовавшийся прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 при средней скорости нагрева 7 град/мин до 1300°С и выдержке при этой температуре 30 мин. Для стеклования компонентов материал переносили в камеру отжига с температурой 550°С и выдерживали в течение 2 ч. Затем образец охлаждали при комнатной температуре и измельчали на вибрационной микромельнице Fritsch Pulverisette-0.

Получены порошки стеклокерамики следующего качества: 100% частиц имели размер <100 мкм, из них 85% частиц – размер <50 мкм. Измерение проведено с помощью ситового анализа ручным сухим способом ситами 01 и 005. Состав материала подтвержден рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия) в CuK_{α} -излучении с графитовым монохроматором, программы поиска EVA и базы порошковых данных ICDD PDF-2. Для исследования состава, а также морфологии образцов использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ-изображения и энергодисперсионные спектры получали на электронном сканирующем микроскопе S5500 (Hitachi, Япония). Генерацию первичного высокоэнергетического излучения проводили на линейном ускорителе TrueBeam (Varian Medical Systems, США). Уровень вторичного излучения регистрировали с помощью полупроводникового диодного детектора PDI-2.0 tm (Sun Nuclear Corp., США).

Экспериментальную суспензию для лечения злокачественных новообразований готовили непосредственно перед применением следующим образом. Сухой порошок стеклокерамики (150 мг) помещали в 15 мл физиологического раствора, встряхивали и отбирали необходимое количество суспензии шприцем калибра G16 для введения животным.

Эксперимент *in vivo* проводили на 28 мышах – самках весом 20–22 г. Всем мышам под кожу задней правой лапы перевивали опухоль аденокарциномы Эрлиха (500000 клеток/мышь) в физиологическом растворе. Животных делили на две группы (по 14 в каждой), различающиеся способом лечения опухоли. Группа 1 – через 10 дней проводили облучение области опухоли. Группа 2 – через 10 дней в область опухоли вводили 0.3 мл экспериментальной суспензии с последующим облучением.

Сеанс лучевой терапии проводили на аппарате True Beam фирмы Varian с применением болюса с энергией фотонов до 6 МэВ одной фракцией, СОД 20 Гр ионизирующего излучения. В процессе эксперимента (на 1, 3, 7, 14 день) из каждой группы изымали по одной особи для взятия материала на гистологическое исследование с целью оценки морфологических изменений в тканях. Поэтому при расчете выживаемости они не учитывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в опухоль радиосенсибилизаторов с последующим облучением приводит к появлению дополнительного вторичного излучения внутри опухоли, что усиливает воздействие лучевой терапии. В [18] исследована *in vivo* возмож-



Рис. 1. Микрофотография танталсодержащей стекло-керамики.

ность применения наночастиц оксида тантала для лечения злокачественных новообразований. Получены результаты, подтверждающие эффективность использования материалов на основе Ta_2O_5 . Отрицательным фактором является слишком высокая скорость выведения оксида тантала из тканей (одни сутки), что нежелательно в условиях длительного лечения заболевания. В целях эффективного проведения лучевой терапии проблему быстрого выведения частиц было решено преодолеть с помощью местного введения в опухоль препарата, состоящего из конгломерата танталсодержащих кристаллов, заключенных в матрицу биостекла.

Установлено, что в результате взаимодействия компонентов стекла Bioglass 45S5 с оксидом тантала при температуре 1300° С образуется танталсодержащая стеклокерамика (рис. 1). Фазовый состав прекурсоров, отожженных при различных температурах, а также при различном содержании Ta₂O₅ в Bioglass 45S5, был подробно исследован в [17]. Созданный двухфазный композиционный материал состоит из микрокристаллов кубической формы с длиной ребра ~1 мкм, равномерно распределенных в матрице стекла.

Энергодисперсионный спектр образца (рис. 2) подтверждает наличие Na, Ca, P, Si, Ta в составе материала. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3), в матрицу стекла заключены микрокристаллы состава CaTa₂O₆. Кристаллическая фаза соответствует № 01-077-1228 (С) из базы порошковых данных International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File (PDF), Kabekkody, 2007.

Стекло, в матрице которого находятся микрокристаллы танталата кальция, в живом организме подвергается деградации. Процесс сопровождается постепенным высвобождением кристаллов Са Ta_2O_6 . Следовательно, они способны задерживаться в тканях в месте введения на срок, достаточно длительный для эффективной лучевой терапии. Таким образом решается проблема высокой скорости выведения оксида тантала из тканей. При этом у образовавшегося в стекле Са Ta_2O_6 сохраняются такие известные свойства Ta_2O_6 , как рентгеноконтрастность [19] и возможность генерации вторичного излучения [20].

Методом Монте-Карло проведено моделирование генерации вторичного ионизирующего из-



Рис. 2. Микрофотография фрагмента стеклокерамики (а) и ее энергодисперсионный спектр в области сканирования 1 (б).



Рис. 3. Дифрактограмма продукта обжига прекурсора, содержащего Ta₂O₅.

лучения в условиях генерации первичного высокоэнергетического излучения с энергией фотонов 6 МэВ. На рис. 4 представлены показатели генерации вторичного ионизирующего излучения в зависимости от расстояния до поверхности исследуемого образца. Все значения нормированы по отношению к значениям на расстоянии 2 см от поверхности облучаемого объекта, принятого за 100%, соответствующего фоновому значению. Генерация вторичного излучения на стекле, содержащем 20 и 40 мас. % оксида тантала, дает существенную прибавку к генерации вторичного излучения, которая составляет от 69 до 100% на поверхности исследуемого объекта и ~34% на расстоянии 5 мм от поверхности образцов по сравнению с дистиллированной водой. Таким образом, для достижения максимального эффекта необходим непосредственный контакт стеклокерамики, содержащей микрокристаллы CaTa₂O₆, со злокачественным новообразованием.

Для экспериментального подтверждения торможения роста перевиваемой животным опухоли выполнены исследования *in vivo*. Исходя из полученных данных, максимальное значение вторичного излучения получено у поверхности образца стеклокерамики, содержащей 40 мас. % оксида тантала. Тактика эксперимента очевидна: для эффективной лучевой терапии суспензия из композита с максимальным количеством тантала вводится непосредственно в место опухоли.

Результативность введения в опухоль исследуемого препарата оценивали по продолжительности жизни животных в группах с расчетом статистической значимости различий при критическом значении *t*-критерия Стьюдента 2.101 и уровне значимости $\alpha = 0.05$. На рис. 5 представлена зависимость продолжительности жизни животных от способа лечения опухоли. Установлено, что в группе 1 средняя продолжительность жизни животных составила 14.9 ± 3.3 дня, медиана выживаемости – 11 дней (рис. 5). В группе 2 средняя продолжительность жизни животных составила 38.6 ± 3.3 дней, медиана выживаемости – 39 дней. Различие между группами статистически значимо (*t* = 4.22 при *p* = 0.000573). Таким образом, включение в программу лучевой терапии локального введения препарата на основе двухфазной стеклокерамики дало прибавку к выживаемости в 28 лней.

Идея использования стекла как инертной оболочки в онкологии, как уже было отмечено, не нова. В качестве наполнителя стеклянных микросфер использовали иттрий-90 или химиопрепарат доксорубицин. Так, при лечении рака печени микросферами с итрием-90 методом радиоэмболизации у 64 пациентов (создание искусственного радиоактивного тромба в зоне опухоли) позволило статистически значимо увеличить продолжительность жизни до 16.4 месяцев, а у части пациентов (12) — провести хирургическое лечение [14] и продлить среднюю продолжительность



Рис. 4. Показатели генерации вторичного ионизирующего излучения на различных образцах: дистиллированная вода (*I*), биостекло, содержащее 40 мас. % Ta₂O₅ (*2*), биостекло, содержащее 20 мас. % Ta₂O₅ (*3*), биостекло (*4*).



Рис. 5. Кривые выживаемости животных в различных группах: группа 1 (1), группа 2 (2).

жизни до 51.9 месяцев. Использование стеклянных микросфер в качестве средства доставки иттрия-90 было применено v 531 пациента с метастазами колоректального рака в печень. Аналогично использовался метод радиоэмболизации. Применение этого метода позволило увеличить продолжительность жизни пациентов при стандартной терапии с 4.8 до 10.6 мес. [21]. Указанные методы лечения отвечают требованиям локальной лучевой терапии: их вводили местно с использованием ангиографии, формировали высокую концентрацию микросфер в зоне опухоли, однако сами сферы являлись источником ионизирующего излучения, что приводило к естественным ограничениям для их использования. Данных по введению нерадиоактивного препарата непосредственно к опухоли и генерации вторичного излучения при воздействии ионизирующего высокоэнергетического излучения (6 МэВ) на микрочастицах стекла, содержащего тяжелые элементы, в доступной нам литературе не найдено.

На основании современных представлений о тактике лучевой терапии злокачественных новообразований сформулированы требования, которым должен удовлетворять материал для локальной радиомодификации. Это должен быть препарат с размером частиц не более 150 мкм, способный образовывать устойчивую суспензию, пригодную для введения через инъекционную иглу, обладать рентгеноконтрастностью в диапазоне чувствительности компьютерного томографа, содержать достаточно большое (>10% веса) количество тяжелых элементов. генерировать вторичное излучение в области низкоэнергетического рентгеновского спектра (20-100 кэВ), обладать минимальной местной и системной токсичностью и оставаться на месте введения на протяжении длительного (2-6 месяцев) срока лучевой терапии. Экспериментальная суспензия потенциально отвечает указанным требованиям и представляет интерес для дальнейших исследований.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что применение стеклокерамики, содержащей микрочастицы СаТа₂О₆, позволяет эффективно проводить лечение злокачественных новообразований. За счет двухфазного состава достигается пролонгированное присутствие препарата в зоне инъекции, что позволяет решить проблему быстрого выведения тантала из организма. Препарат повышает эффективность однократной дозы облучения. Включение в программу лучевой терапии стеклокерамики, содержащей микрокристаллы СаТа₂О₆, статистически значимо улучшает выживаемость пациентов. Комбинация биостекла и оксида тантала является перспективной платформой для создания препарата для локальной радиомодификации больных злокачественными новообразованиями. которые нуждаются в лучевой терапии. Препарат не представляет угрозы радиоактивного заражения организма и снижает вероятность возникновения лучевых осложнений в здоровых тканях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы "УМНИК", договор 14221ГУ/2019 от 03.07.2019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Бучилин Н.В., Строганова Е.Е.* // Стекло и керамика. 2008. № 8. С. 8.
- Chen Q.Z., Thompson I.D., Boccacini A.R. // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 2414.
- Hench L., Jones J. Biomaterials Artificial Organs and Tissue Engineering. Woodhead Publishing, 2005. eBook ISBN: 9781845690861
- Wilson J., Pigott G.H. // J. Biomed. Mater. Res. 1981. V. 15. P. 805.

- 5. *Owens D.E., Peppas N.A.* // Int. J. Pharm. 2006. V. 307. P. 93.
- 6. *Miguez-Pacheco V., Greenspan D., Hench L.L. et al.* // Am. Ceram. Soc. Bull. 2015. V. 94. № 6. P. 27.
- Miguez-Pacheco V., Hench L.L., Boccaccini A.R. // Acta Biomater. 2015. V. 13. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.004
- 8. *Grischenko D.N., Papynov E.K., Medkov M.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 5. P. 1002. https://doi.org/10.1134/S0040579521320014
- Medkov M.A., Grishchenko D.N., Kuryavyi V.G. et al. // Glass and Ceramics. 2018. V. 75. № 7–8. Р. 322. [Medков М.А., Грищенко Д.Н., Курявый В.Г. и др. // Стекло и керамика. 2018. № 8. С. 40.] https://doi.org/10.1007/s10717-018-0079-5
- Grishchenko D.N., Golub A.V., Kuryavyi V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. Р. 1592. [Грищенко Д.Н., Голуб А.В., Курявый В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1497.] https://doi.org/10.1134/S0036023621100065
- Zhang J., Wang D., Huang W. // J. Chinese Ceram. Soc. 2011. V. 39. № 6. P. 923.
- Aspasio R.D., Borges R., Marchi J. // Biocompatible Glasses. 2016. V. 53. P. 249. https://doi.org/10.1007/978-3-319-44249-5 10
- 13. Velasco M.V., Souza M.T., Crovace M.C. et al. // Biomed. Glasses. 2019. V. 5. № 1. P. 148. https://doi.org/10.1515/bglass-2019-0013

- Bourien H., Palard X., Rolland Y. et al. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2019. V. 46. P. 669. https://doi.org/10.1007/s00259-018-4199-5
- Клиническая дозиметрия. Физико-технические основы / Под ред. Наркевич Б.Я. М.: Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, 2019.
- Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 5. P. 1047. https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02
- Grishchenko D.N., Slobodyuk A.B., Kuryavyi V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. Р. 1606. [Грищенко Д.Н., Слободюк А.Б., Курявый В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1408.] https://doi.org/10.1134/S0036023620100083
- Лукьяненко К.С., Апанасевич В.И., Лагурева А.В. и др. // Тихоокеанский медицинский журн. 2016. Т. 61. № 4. С. 38. https://doi.org/10.17238/PmJ1609-1175.2016.4.38-40
- Medkov M.A., Grishchenko D.N., Dmitrieva E.E. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 1005. [Medков М.А., Грищенко Д.Н., Дмитриева Е.Э. и др. // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 7. С. 299.] https://doi.org/10.1134/S0040579520050188
- Плотникова О.С., Апанасевич В.И., Медков М.А. и др. // Тихоокеанский медицинский журн. 2020. Т. 4. С. 85. https://doi.org/10.34215/1609-1175-2020-4-85-87
- Hickey R., Lewandowski R.J., Prudhomme T. et al. // J. Nucl. Med. 2016. V. 57. № 5. P. 665. https://doi.org/10.2967/jnumed.115.166082

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.03+615.038

ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИЙ КОНЪЮГАТ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ

© 2022 г. О. В. Шевченко^{*a*, *b*, *c*, *d*, *, Н. Г. Плехова^{*b*}, М. А. Медков^{*c*}, К. А. Паричук^{*b*}, В. И. Апанасевич^{*b*}, И. Г. Тананаев^{*d*}, А. А. Юдаков^{*c*}, П. А. Лукьянов^{*a*}}

^a Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, np-m 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия ^b Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России, np-m Острякова, 2, Владивосток, 690002 Россия ^c Институт химии ДВО РАН, np-m 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия ^d Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, n. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия *e-mail: tarakovaolga@gmail.com

Поступила в редакцию 09.02.2022 г. После доработки 22.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Стремительный рост числа онкологических заболеваний обосновывает необходимость создания новых терапевтических средств и методов. Из-за невозможности проникновения лазерного света в ткани глубже 3 мм фотодинамическая терапия применяется для лечения поверхностных заболеваний. Цель исследования: охарактеризовать физико-химические свойства нового молекулярного конъюгата PEI/E6/DTPA/FA/Eu на основе фотосенсибилизатора Хлорина E6, модифицированного европием, и оценить его фототоксическое действие на клетки асцитной опухоли Эрлиха. Установлено, что при 5-минутном облучении длиной волны 645 нм и энергией 6 Дж/см² синтезированный молекулярный конъюгат PEI/E6/DTPA/FA/Eu генерирует активные формы кислорода в 5.1 раза интенсивнее, чем свободный Хлорин E6. На 4-е сут после фотодинамического воздействия с PEI/E6/DTPA/FA/Eu показатель гибели клеток составил 75%, в то время как с Хлорином E6 – только 24%.

Ключевые слова: молекулярный конъюгат, Хлорин Еб, красный свет, фотодинамическая терапия, клетки Эрлиха

DOI: 10.31857/S0044457X22090112

введение

Выдающиеся успехи в области терапии злокачественных новообразований в последние десятилетия обусловлены разработкой новых препаратов и методов лечения, а также модификацией широко используемых методов для повышения их эффективности. Фотодинамическая терапия (ФДТ) зарекомендовала себя как действенный способ лечения новообразований различной природы. Одной из ключевых проблем метода является ограниченная область его применения. Светочувствительные вещества (фотосенсибилизаторы, ΦC), являющиеся неотъемлемым компонентом терапии, имеют максимумы поглощения в области до 700 нм. Следовательно, возбуждающий их красный свет лазера не способен проникать в ткани глубже, чем на 3 мм. Это обусловливает применение ФДТ, в основном, для поверхностно локализованных заболеваний [1-5].

Синтезирован молекулярный конъюгат, имеющий в составе широко применяемый Φ С хлоринового ряда Хлорин Еб и ионы европия [6, 7]. Предполагалось, что при воздействии излучения за счет передачи энергии от европия к Хлорину Еб будет повышаться эффективность терапии из-за более интенсивной генерации супероксидного аниона (O_2^-), разрушающего опухолевые клетки [8], рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез молекулярного конъюгата полиэтиленимин/Хлорин Еб/ диэтилентриаминпентауксусная кислота/фолиевая кислота/европий (PEI/E6/DTPA/FA/Eu) осуществляли по ранее разработанной методике [6, 7].

Исследование функциональности препаратов. Одним из способов регистрации активных форм кислорода (АФК) является применение флуорес-



Рис. 1. Ферстеровский перенос энергии от донора (европий) к акцептору (Хлорин Еб) при воздействии длины волны красного света 645 нм.

центных зондов. Хлорин Е6 и PEI/E6/DT-PA/FA/Eu вносили в 96-луночный планшет по 100 мкл, добавляли по 4 мкл/ячейку 2',7'-дихлородигидрофлуоресцеина и облучали в течение 15 мин красным светом 645 нм. Регистрацию параметров флуоресценции проводили при облучении 485 нм и флуоресценции при 530 нм.

Исследование фотоцитотоксичности. Клетки асцитной аденокарциномы Эрлиха в концентрации 1×10^6 кл/мл инкубировали в среде Игла, модифицированной по Дульбекко (Lonza, Verviers, Бельгия), содержащей 10% фетальной бычьей сыворотки (Life Technologics Inc., США) и 0.05% гентамицина (Sigma Aldrich, США), со свободным Хлорином Еб и PEI/E6/DTPA/FA/Eu в различных концентрациях (1.56, 3.125, 6.25. 12.5 мкг/мл) в течение суток в термостате при 37°С, 5% СО₂. Непоглощенные соединения удаляли путем отмывания монослоя средой и облучали красным светом длиной волны 645 нм (полупроводниковый лазер) в течение 15 мин по аналогии с реальной процедурой ФДТ. Через сутки после облучения в каждую лунку вносили по 20 мкл Resazurin, инкубировали 3 ч и определяли оптическую плотность образцов при 570 нм. Жизнеспособность клеток определяли на 2, 3 и 4 сут.

Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета программ Microsoft Office (Excel) и Prism 7 (GraphPad Software Inc. v.7, Сан-Диего, США).

Характеристика методов исследования. Для синтеза молекулярного конъюгата использовали

ФС Хлорин Еб (ООО "Вета-Гранд", Россия); полиэтиленимин (PEI, 25000 Da, Sigma Aldrich, США), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (DTPA, Acros, США); фолиевую кислоту (FA, Bio-Chemica, Испания); 1-Ethyl-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (EDC)/водорастворимый карбодиимид (WSC, Sigma-Aldrich, CША); N-гидроксисукцинимид и 4-диметиламинопиридин (DMAP, Sigma-Aldrich, США). На финальном этапе синтеза конъюгаты насыщали раствором хлорида европия (EuCl₃, Sigma-Aldrich, CША). Низкомолекулярные соединения удаляли из конъюгатов с использованием мелкопористых мембран (6-8 кЛа. SpectraPor, США) против дистиллированной воды.

Спектры поглощения и флуоресценции записывали на спектрофлуориметре Synergy H1 (ВіоТек, США). Для исследования качественного и количественного элементного состава использовали метод растровой электронной микроскопии. В качестве флуоресцентного зонда применяли 2',7'-дихлородигидрофлуоресцеин (Sigma-Aldrich, USA).

Энергодисперсионные спектры получали на электронном сканирующем микроскопе S5500 Hitachi (Япония).

Исследование фототоксичности синтезированного препарата осуществляли на клеточной линии асцитной аденокарциномы Эрлиха (Ehrlich ascitic tumor, EAT) при облучении препаратов красным светом длиной волны 645 нм от полупроводникового лазера (ОАО "Свет и жизнь", Россия), дозой облучения 6 Дж/см². Жизнеспособность клеток определяли с помощью Resazurin (Abcam, США) согласно протоколу производителя [9]. Апоптотические клетки определяли после окрашивания Аннексин V/иодидом пропидия (BioLegend, США) с помощью флуоресцентного микроскопа Zeiss Axio Observer (Carl Zeiss, Германия) [10, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерные для Хлорина Еб полосы поглошения с максимумами при 405, 503 и 662 нм, присутствующие в спектрах рис. 2, позволяют сделать заключение о его наличии в составе синтезированных структур [12]. В процессе синтеза в структуру молекулярного конъюгата была введена фолиевая кислота. Известно, что онкотрансформированные клетки гиперэкспрессируют рецептор фолиевой кислоты в большом количестве [13]. В связи с этим, фолиевая кислота широко используется в качестве диагностического и терапевтического агента для визуализации и обеспечения адресной доставки в опухоли [14, 15]. В спектрах синтезированного синтона PEI/E6/DTPA/FA И финального конъюгата PEI/E6/DTPA/FA/Eu присутствуют полосы по-



Рис. 2. Спектры поглощения в фосфатно-солевом буфере рН 7.4 после диализа.



Рис. 3. Энергодисперсионный спектр коньюгата PEI/E6/DTPA/FA/Eu.

глощения с максимумами в области 250 и 280 нм, характерными для фолиевой кислоты [16].

Морфология поверхности

Методом растровой электронной микроскопии подтверждено наличие европия в финальном коньюгате, рис. За. Содержание европия в PEI/E6/DTPA/FA/Eu составило 12.1%. Физико-химические процессы, происходящие при фотодинамической терапии, можно описать согласно диаграмме Яблонского, рис. 4 [17, 18]. В обычных условиях на молекулярной орбитали ФС располагаются 2 электрона с противополож-



Рис. 4. Дополненная диаграмма Яблонского [7]. ФРЕТ – ферстеровский перенос энергии.

ными спинами и низкой энергией. В процессе облучения ΦC происходит процесс поглощения фотонов, в результате один из электронов переходит на уровень с более высокой энергией при сохранении своего спина (первое возбужденное синглетное состояние S_0). В таком состоянии электрон находится наносекунды и теряет энергию, испуская свет (флуоресценция) или преобразуя его в тепло. Возбужденное синглетное состояние (S_1) ΦC характеризуется тем, что спин активированного электрона инвертируется в триплетное состояние на относительно долгий период (от микро- до миллисекунд), при котором оба электронных спина параллельны. Возбужденный триплет ФС может взаимодействовать с молекулами, согласно Яблонскому, по двум типам реакций. В результате реакции II типа образуется супероксидный анион, который индуцирует последующую продукцию АФК, разрушающих клетки опухоли [7, 8].

При активации свободного Хлорина Е6 и PEI/E6/DTPA/FA/Eu красным светом отмечалось дозозависимое возрастание флуоресценции при увеличении содержания Хлорина Е6 (рис. 5). Интенсивность генерации АФК молекулярным конъюгатом PEI/E6/DTPA/FA/Eu при облучении красным светом 645 нм в присутствии 2',7'дихлордигидрофлуоресцеина (специфический сенсор активных форм кислорода) в 5.1 раза превышала продукцию этой молекулы свободным Хлорином Е6 при облучении 5 мин и в 4.0 раза после облучения 30 мин, рис. 6.

Таким образом, генерация супероксидного аниона молекулярным комплексом в 4–5 раз интенсивнее, чем свободным Хлорином Е6, рис. 7.

Исследование фотоцитотоксичности проводили с помощью теста с Resazurin. Живые клетки метаболически активны и способны восстанавливать при участии митохондриальной редуктазы нефлуоресцентный краситель Resazurin до флуоресцерующего соединения Resorufin [9]. Установлено, что уже по истечении суток после облучения наблюдается более активная гибель клеток в



Рис. 5. Дозозависимое увеличение флуоресценции в препаратах при облучении красным светом в течение 5 мин.



Рис. 6. Интенсивность генерации АФК свободным Хлорином E_6 и молекулярным конъюгатом PEI/E6/DTPA/FA/Eu (10 мкг E_6 /мл).



Рис. 7. Интенсивность генерации АФК свободным Хлорином E₆ и конъюгатом PEI/E6/DTPA/FA/Eu (31.3 мкг E₆/мл) при облучении красным светом.

присутствии молекулярного конъюгата по сравнению с действием свободного Хлорина Е6, рис. 8.

Окрашивание клеток анексином V и припидиум иодидом (PI) широко используется для изучения апоптоза клеток. PI не способен проникать в живые или ранние апоптозные клетки из-за наличия неповрежденной цитоплазматической мембраны [10]. В поздних апоптозных и некротических клетках целостность плазматических и ядерных мембран снижается, что позволяет PI проходить через мембраны и флуоресцировать в красном диапазоне [10]. С помощью флуоресцентного микроскопа определяли показатели жизнеспособности и апоптоза клеток, рис. 9.

На 4-е сутки после воздействия Хлорина Е6 (12.5 мкг/мл) показатель клеток в начальной степени некроза составил 76% и в конечной стадии 24%. Тогда как при указанной дозе эффект конъ-



Рис. 8. Жизнеспособность клеток аденокарциномы Эрлиха в присутствии PEI/E6/DTPA/FA/Eu и свободного Хлорина E₆.



Рис. 9. Клетки опухоли Эрлиха после воздействия Хлорина E₆ (а) и PEI/E6/DTPA/FA/Eu (б) в дозе 6.25 мкг/мл без (в) и после облучения (г), 4-е сут инкубации. Окраска Annexin V/PI, ув. X1000.

югата PEI/E6/DTPA/FA/Eu на гибель клеток оказался более выраженным и соответственные показатели были 25 и 75%. Для клеток без воздействия препаратов и облучения показатель некроза был равен 10%, причем 86% составили живые клетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия экспериментов по исследованию функциональности впервые синтезированного конъюгата Хлорина Еб и европия. Показана бо́льшая способность соединения интенсивно генерировать АФК при облучении красным светом 645 нм, чем у свободного Хлорина Еб. Обнаруженные фотохимические и цитототоксические свойства позволяют рассматривать соединение PEI/E6/DTPA/FA/Eu в качестве перспективного и эффективного препарата для ФДТ при онкологии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90185.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Grosjean P., Wagnieres G., Fontolliet C. et al. // Br. J. Cancer. 1998. № 11. P. 1989.
- Lambert A., Nees L., Nuyts S. et al. // Frontiers in Oncology. 2021. № 11. P. 518. https://doi.org/10.3389/fonc.2021.626394
- Yanovsky R.L., Bartenstein D.W., Rogers G.S. et al. // Photodermatology, Photoimmunology Photomedicine. 2019. № 35. P. 295. https://doi.org/10.1111/phpp.12489er.2010.07.007

- Collier N.J., Rhodes L.E. // Molecules. 2020. №. 22. P. 5398. https://doi.org/10.3390/molecules25225398
- 5. *Коршунова О.В., Плехова Н.Г.* // Тихоокеанский медицинский журн. 2020. № 4(82). Р. 15. https://doi.org/10.34215/1609-1175-2020-4-15-19
- 6. Шевченко О.В., Апанасевич В.И., Лукьянов П.А. // Известия СПБГТИ. 2020. № 52. С. 23. https://doi.org/10.36807/1998-9849-2020-52-78-23-27
- 7. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 327. https://doi.org/10.31857/S0044457X2003017416
- 8. *Yang H., Villani R.M., Wang H. et al.* // J. Experimental Clinical Cancer Res. 2018. T. 37. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1186/s13046-018-0909-x
- 9. *Kamiloglu S., Sari G., Ozdal T. et al.* // Food Frontiers. 2020. № 3. P. 332. https://doi.org/10.1002/fft2.44
- Rieger A.M., Nelson K.L., Konowalchuk J.D. // JoVE. 2011. № 50. P. e2597 https://doi.org/10.3791/2597
- Özdemir Ö. // Allergologia et immunopathologia. 2011. № 5. P. 259. https://doi.org/10.1016/j.aller.2010.07.007
- 12. *Kuluncsics Z., Perdi D., Brulay E. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1999. № 1. P. 71. https://doi.org/10.1016/S1011-1344(99)00130-X
- Fernández M., Javaid F., Chudasama V. // Chem. Sci. 2018. № 4. P. 790. https://doi.org/10.1039/C7SC04004K
- Ledermann J.A., Canevari S., Thigpen T. // Annals Oncology. 2015. № 10. P. 2034. https://doi.org/10.1093/annonc/mdv250
- 15. Prasad R., Agawane S.B., Chauhan D.S. et al. // Bioconjugate Chem. 2018. № 12. P. 4012. https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00522
- Modupe O., Maurras J.B., Diosady L.L. // J. Agriculture Food Res. 2020. № 2. P. 100060. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2020.100060
- 17. Allison R.R., Moghissi K. // Clinical Endoscopy. 2013. № 1. P. 24. https://doi.org/10.5946/ce.2013.46.1.24
- Benov L. Photodynamic therapy: current status and future directions // Medical Principles and Practice. 2015. T. 24. Suppl. 1. P. 14. https://doi.org/10.1159/000362416

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 542.973

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ВИСМУТАТА СТРОНЦИЯ Sr₂Bi₂O₅

© 2022 г. Д. С. Штарев^{а,} *, А. В. Штарева^а, А. Ю. Петрова^b

^аДальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия ^bИнститут тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю. Чена, 65, Хабаровск, 680000 Россия

> *e-mail: shtarev@mail.ru Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 07.04.2022 г. Принята к публикации 11.04.2022 г.

Исследованы оптические и фотокаталитические свойства висмутата стронция, легированного различными редкоземельными элементами. Представленные данные свидетельствуют о том, что тип и концентрация легирующей примеси по-разному влияют на такие параметры данного полупроводникового фотокатализатора, как ширина оптической запрещенной зоны, поглощение в несобственной области и фотокаталитическая активность. На основании проведенных исследований определены наиболее перспективные редкоземельные элементы и установлены их оптимальные концентрации для легирования такого представителя висмутатов щелочноземельных металлов, как $Sr_2Bi_2O_5$.

Ключевые слова: фотокатализаторы видимого света, висмутаты стронция, легирование, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X22090148

введение

В последние десятилетия вырос интерес исследователей к изучению структуры и свойств сложных оксидов на основе висмута в целом [1-41] и висмутатов различных щелочноземельных металлов: магния [1-5], кальция [6-15], стронция [17-27] и бария [28-38] в частности. Одной из наиболее перспективных областей их применения является гетерогенный фотокатализ. Перспективность применения в этой области именно висмутатов щелочноземельных металлов обусловлена рядом фактором. Во-первых, ширина их запрешенной зоны, как правило, достаточно мала для поглошения излучения видимого оптического диапазона. Во-вторых, в работах [42, 43] было показано, что данный класс полупроводниковых материалов можно выделить в отдельный класс фотоактивных материалов с нетипичной зависимостью потенциалов энергетических зон (валентной зоны и зоны проводимости) от ширины запрещенной зоны. Эти два фактора делают возможным применение висмутатов щелочноземельных металлов для фотокаталитической минерализации органических гидро- и аэрополлютантов [3, 5, 6, 10, 19, 24, 26], фотолиза воды [7, 8, 35, 36], синтеза солнечного топлива за счет восстановления углекислого газа в присутствии воды

[31, 38], селективного восстановления ионов металлов из растворов [44] или прямого преобразования солнечной энергии в электрическую [37]. Отдельно можно выделить работы по исследованию антибактериальной активности висмутатов щелочноземельных металлов [17, 19].

Наряду с исследованием свойств чистых висмутатов щелочноземельных металлов проводятся работы по повышению их фотокаталитической активности. Можно выделить два основных подхода: создание гетероструктур на основе висмутатов шелочноземельных металлов [8, 13, 17, 19] или их легирование [12, 20, 21, 36]. Однако, как правило, в работах, где исследуются свойства легированных висмутатов щелочноземельных металлов, авторы используют очень большие концентрации легирующей примеси. Так, в работе [36] концентрация ниобия в структуре BaBiO₃ достигает 0.465 атомов на элементарную ячейку, в работе [20] концентрация лантана в структуре $Sr_2Bi_2O_5 - 0.2$ атомов на элементарную ячейку. При таких значительных концентрациях сложно говорить о том, что авторы работают с легированными образцами висмутатов щелочноземельных металлов. Исследователи обычно концентрируются на изучении влияния одной легирующей примеси, при этом не всегда понятна мотивация ее выбора. Цель работы — установление степени влияния, типа и концентрации легирующей примеси на оптические и фотокаталитические свойства висмутата щелочноземельного металла на примере висмутата стронция $Sr_2Bi_2O_5$. Выбор данного висмутата стронция обусловлен тем, что его фотокаталитические и оптические свойства детально исследованы рядом научных групп [16, 20–22, 26, 27]; он прост в получении и имеет высокую толерантность к дефектам, что позволяет вводить в него легирующие примеси без существенных деформаций кристаллической решетки с сохранением ее фазовой однородности [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Все прекурсоры, используемые для синтеза висмутата стронция $Sr_2Bi_2O_5$ (тетрагидрат нитрата стронция $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и оксид висмута Bi_2O_3) и его легирования редкоземельными металлами (оксиды церия CeO_2 , иттрия Y_2O_3 и лантана La_2O_3), имели квалификацию "х. ч."; метиленовый синий (**MC**), использованный для оценки фотокаталитической активности, — квалификацию "ч. д. а.".

Методики синтеза объектов исследования. Для получения как чистого, так и легированных образцов висмутата стронция Sr₂Bi₂O₅ использовали твердофазный синтез. показавший ранее [26. 27] свою эффективность. Прекурсоры смешивали в стехиометрических соотношениях, после чего подвергали двустадийному нагреву на воздухе: при 650°С в течение 12 ч и при 750°С в течение 72 ч. Концентрации легирующих элементов составляли 0.00002, 0.0002, 0.002, 0.02 и 0.2 атома на элементарную ячейку, что соответствует атомным концентрациям 2.(2) × 10^{-7} , 2.(2) × 10^{-6} , 2.(2) × 10^{-5} , $2.(2) \times 10^{-4}$ u $2.(2) \times 10^{-3}$ at. % соответственно. В дальнейшем использовали следующую систему обозначения образцов: $Sr_2Bi_2O_5 + XM$, где X концентрация легирующего элемента, а М – легирующий элемент (Ce, Y, La). Чистый висмутат стронция без легирующей примеси обозначается как Sr₂Bi₂O₅.

Методы характеризации объектов исследования. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. Для этого использовали порошковый дифрактометр Rigaku Miniflex II с источником CuK_{α} -излучения. Данные собирали в диапазоне углов 20 от 10° до 80° с интервалом 0.016° и временем накопления 1 с.

Влияние типа и количества легирующей примеси на оптические свойства исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Для этого применяли УФ-Вид-БИК спектрофотометр Cary 5000 с внешней интегрирующей сферой DRA 2500. В качестве стандарта использовали оптически чистый сульфат бария BaSO₄.

Определение фотокаталитической активности. Фотокаталитическую активность объектов исследования определяли по скорости разложения МС в водной суспензии. Концентрация красителя в водном растворе составляла 5 мг/л. В водный раствор МС вносили порошок исследуемого висмутата стронция из расчета 300 мг порошка на 300 мл водного раствора красителя. Перед облучением суспензии выдерживали при постоянном перемешивании в темноте в течение 45 мин для достижения абсорбционно-десорбционного равновесия. Облучение осуществляли Хелампой мощностью 150 Вт (Osram, Germany) через фильтр отсечки ($\lambda > 410$ нм). Освещенность у поверхности реакторов составляла 7 мВт/см². Через равные промежутки времени из реакторов отбирали аликвоты, которые затем центрифугировали для отделения жидкой фазы. Концентрацию МС в ней определяли с помощью спектрофотометра Helios Alpha (Thermo Scientific) по площади пика характерного поглощения.

Расчет потенциалов потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости полупроводников в точке нулевого заряда (pH_{zpc}) рассчитывали по эмпирическим формулам, предложенным Батлером и Гинли [45]:

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g,$$
 (1)

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g,$$
 (2)

где E_{CB} , E_{VB} — потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости соответственно; X абсолютная электроотрицательность полупроводника в милликеновском смысле; E_e — энергия свободного электрона в водородной шкале (~4.5 эВ); E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника.

Абсолютная электроотрицательность полупроводника может быть рассчитана как среднее геометрическое абсолютных электроотрицательностей атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки:

$$X = \left(\prod_{i=1}^{n} \chi_i\right)^{1/n},\tag{3}$$

где χ_i — абсолютная электроотрицательность *i*-го атома в элементарной ячейке полупроводника, *n* — количество атомов в элементарной ячейке полупроводника.

Обобщенную формулу исследуемого висмутата стронция в первом приближении можно запи-



Рис. 1. Рентгенограммы образцов висмутата стронция $Sr_2Bi_2O_5$, легированных Ce (a), Y (б) и La (в): *1* – эталонная рентгенограмма $Sr_2Bi_2O_5$ (PDF-2, card № 01-089-1553); *2* – экспериментальная рентгенограмма чистого $Sr_2Bi_2O_5$; *3*–7 – рентгенограммы легированных образцов $Sr_2Bi_2O_5 + XM$, где X = 0.00002 (*3*), 0.0002 (*4*), 0.002 (*5*), 0.02 (*6*), 0.2 (*7*); \blacklozenge – рефлексы примесной фазы $SrBi_2O_4$. На графике (г) представлена зависимость объема элементарной ячейки от типа и степени легирования висмутата стронция.

сать как $Sr_{2-x/2}Bi_{2-x/2}M_xO_5$. С учетом этого формулы (1), (2) можно переписать в виде:

$$\frac{E_{CB} \left(\text{Sr}_2 \text{Bi}_2 \text{O}_5 + X \text{M} \right) =}{\sqrt[9]{\chi_{Sr}^{2-\frac{x}{2}} + \chi_{Bi}^{2-\frac{x}{2}} + \chi_M^x + \chi_0^5} - E_e - 0.5E_g},$$
(4)

$$E_{VB} \left(\text{Sr}_2 \text{Bi}_2 \text{O}_5 + X \text{M} \right) =$$

$$= \sqrt[9]{\chi_{\text{Sr}}^{2-\frac{x}{2}} + \chi_{\text{Bi}}^{2-\frac{x}{2}} + \chi_{\text{M}}^{x} + \chi_{\text{O}}^{5} - E_e + 0.5E_g.}$$
(5)

Далее анализ влияния типа и концентрации легирующих примесей на потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости будет вестись на основе расчетов, выполненных по формулам (4), (5) с учетом значений ширины запрещенных зон, определенных для каждого образца экспериментально.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав всех синтезированных описанным выше способом легированных образцов висмутата стронция $Sr_2Bi_2O_5$ исследовали методом рентгенофазового анализа, результаты приведены на рис. 1.

Видно, что введение легирующих примесей в структуру висмутата стронция проявляется в виде увеличения поглощения в несобственной области. Однако тип легирующей примеси по-разному влияет на подобное увеличение поглощения (рис. 26). Введение Се и La в структуру висмутата стронция проявляется одинаково: чем больше легирующей примеси, тем большее поглощение в несобственной области возникает. При этом при введении лантана данный эффект чуть более выражен, чем при введении церия. Изменение же количества иттрия в структуре висмутата строн-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022


Рис. 2. Спектры диффузного отражения висмутата стронция Sr₂Bi₂O₅, легированного Ce (a), Y (б) и La (в), а также общее поглощение в несобственной области (г).

ция проявляется нелинейно: содержание 0.00002 атомов Y на элементарную ячейку характеризуется резким увеличением поглощения в несобственной области (рис. 2г). Полученные спектры диффузного отражения позволяют применить подход Тауца для определения ширины запрещенной зоны легированных образцов висмутата стронция $Sr_2Bi_2O_5$ (рис. 3). При этом целесообразно использовать приближение прямых разрешенных переходов, так как ранее было показано [20], что висмутат стронция $Sr_2Bi_2O_5$ является прямозонным полупроводником.

Видно, что легирующие примеси по-разному влияют на изменение оптической ширины запрещенной зоны. Исследование чистого висмутата стронция показало, что он обладает шириной запрещенной зоны $E_g = 3.21$ эВ, что хорошо согласуется с полученными ранее данными [20, 21, 26]. Введение церия в состав образца никак не влияет на E_g во всем диапазоне концентраций. Напротив, введение иттрия в состав висмутата стронция сопровождается постепенным уменьшением E_g с 3.21 до 3.18 эВ (рис. 3г). Введение в качестве легирующей примеси лантана проявляется следующим образов: малые его концентрации (до 0.002) не влияют на E_g , тогда как введение La в больших количествах сопровождается уменьшением E_g до 3.05 эВ, что также согласуется с данными [20].

Проведенные измерения ширины запрещенной зоны для висмутата стронция, легированного различными концентрациями разных редкоземельных элементов, позволяют произвести оценку потенциалов дна зоны проводимости и потолка валентной зоны по формулам (4), (5). Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Фотокаталитическую активность как чистого висмутата стронция, так и образцов висмутата стронция, легированного различными редкозе-



Рис. 3. Графики Тауца для висмутата стронция Sr₂Bi₂O₅, легированного Ce (a), Y (б), La (в), и определенная по ним ширина запрещенных зон (г).

Таблица 1. Потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости висмутата стронция $Sr_2Bi_2O_5$ в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси

Легирующий элемент	Концентра- ция, ат. на элементарную ячейку	<i>Е_{VB}</i> , эВ	<i>Е_{св}</i> , эВ
—	—	+0.177	-3.033
Y	0.00002	+0.172	-3.028
	0.0002	+0.172	-3.027
	0.002	+0.167	-3.023
	0.02	+0.162	-3.018
Ce	0.00002	+0.177	-3.033
	0.0002	+0.177	-3.033
	0.002	+0.177	-3.033
	0.02	+0.177	-3.033
	0.2	+0.177	-3.033
La	0.00002	+0.177	-3.033
	0.0002	+0.177	-3.033
	0.002	+0.177	-3.033
	0.02	+0.137	-2.993
	0.2	+0.097	-2.953

мельными металлами, исследовали по скорости разложения метиленового синего в водном растворе. На рис. 4а—4в приведены кривые разложения МС в присутствии как чистого висмутата стронция, так и образцов, легированных различными металлами, а также кривая некаталитического разложения МС.

Видно, что некаталитическое разложение MC хорошо описывается линейной кинетикой (пунктирная линия на рис. 4а), тогда как в присутствии висмутатов стронция уменьшение концентрации MC в растворе можно описать уравнением вида:

$$C(\tau)/C(0) = Ae^{-k\tau},$$
(6)

где C(0) и $C(\tau)$ – концентрации МС в начальный момент (до установления адсорбционно-десорбционного равновесия) и спустя τ мин облучения, A – константа, k – скорость разложения.

Видно, что скорость разложения MC зависит как от типа легирующей примеси, так и от ее количества (рис. 4г). Так, введение иттрия в висму-



Рис. 4. Кривые разложения (сплошные линии) MC в присутствии чистого висмутата стронция и $Sr_2Bi_2O_5$, легированного Ce (a), Y (б) и La (в), а также определенная по ним скорость разложения (г). Пунктирная линия на рисунке (а) – кривая разложения MC без фотокатализатора, пунктирная линия на рисунке (г) – скорость разложения MC в присутствии чистого висмутата стронция, полупрозрачная область вокруг нее – доверительный интервал.

тат стронция или никак не сказывается на его фотокаталитической активности (для образцов 0.00002—0.002), или снижает ее (для образца 0.02). Для церия область оптимальных концентраций легирующей примеси составляет от 0.00002 до 0.002, для лантана несколько шире — от 0.00002 до 0.02, дальнейшее увеличение количества примесей в обоих случаях сопровождается падением фотокаталитической активности до значений, характерных для чистого висмутата стронция Sr_2 . Bi_2O_5 . При этом введение La сопровождается несколько большим увеличением фотокаталитической активности, чем введение Се.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

Предельная концентрация иттрия, которая может быть внедрена в матрицу $Sr_2Bi_2O_5$, лежит в области от 0.02 до 0.2 атомов Y на элементарную ячейку.

Тип легирующей примеси по-разному сказывается на изменении оптической ширины запрещенной зоны $Sr_2Bi_2O_5$. Введение Се не влияет на оптическую ширину запрещенной зоны в отличие от Y и La.

Установлено, что введение Се и La в определенных концентрациях в структуру $Sr_2Bi_2O_5$ увеличивает его фотокаталитическую активность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 19-73-10013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumada N., Takahashi N., Kinomura N. // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. P. 1003. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00071-8
- Mizoguchi H., Bhuvanesh N.S.P., Woodward P.M. // Chem. Commun. 2003. P. 1084. https://doi.org/10.1039/B300635B
- Zhong L., Hu C., Zhu B. et al. // IOP Conf. Series: Earth and Environ. Sci. 2018. V. 121. https://doi.org/10.1088/1755-1315/121/2/022022
- Liu L., Wang D., Zhong Y. et al. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1267. https://doi.org/10.3390/app9071267
- 5. Shtarev D.S., Kevorkyants R., Molokeev M.S. et al. //
- Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 8173. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00486
- Wang Y., He Y., Li T. et al. // Catalysis Commun. 2012.
 V. 18. P. 161. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.011
- 7. *Liu Z., Wang X., Cai Q. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 8545.
- https://doi.org/10.1039/C7TA01875D
- Liu Z., Wang X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 13276. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.117
- Li W., Kong D., Cui X. et al. // Mater. Res. Bull. 2014.
 V. 51. P. 69. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.007
- Tang J., Zou Z., Ye J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 4463. https://doi.org/10.1002/anie.200353594
- Obata K., Matsumoto K., Uehara T. et al. // Chem. Lett. 2011. V. 40. P. 288. https://doi.org/10.1246/cl.2011.288
- Ji X., Lu J.-F., Wang Q. et al. // Powder Technol. 2020.
 V. 376. P. 708. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.029
- 13. Ji X., Lu J.-F., Wang Q. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 13630.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.149

- Luo W., Tang J., Zou Z. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 455. P. 346. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.096
- Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Makarevich K.S. et al. // Chem. Select. 2017. V. 2. P. 9851. https://doi.org/10.1002/slct.201702204
- Shan Z., Xia Y., Yang Y. et al. // Mater. Lett. 2009. V. 63. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.009
 - $H_{\rm H}$ C H_H V Cuo L et al. // Environ Sci Te
- Hu C., Hu X., Guo J. et al. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5508. https://doi.org/10.1021/es052405v

- Yingchun Y., Xinzhi W., Jing Q. // Appl. Mechan. Mater. 2014. V. 522. P. 411. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.522– 524.411
- Hu X., Hu C., Qu J. // Appl. Catalysis B: Environ. 2006.
 V. 69. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.008
- Obukuro Y., Matsushima S., Obata K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 658. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.199
- Wu P., Luo X., Zhang S. et al. // Appl. Catal., A: General. 2015. V. 497. P. 216. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.032
- 22. Zhou W., Yu X. // Desalin. Water Treatment. 2011. V. 30. P. 295. https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2172
- 23. *Yang Y., Li J., Yuan Y. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 1888. https://doi.org/10.1039/C7DT04610C
- 24. Yang Y., Zhang G., Yu S. et al. // Chem. Eng. J. 2010. V. 162. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.024
- 25. Штарев Д.С., Карпович Н.Ф., Штарева А.В. и др. // Вестн. ДВО РАН. 2018. Т. 2. С. 237.
- 26. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K. et al. // Catal. Today. 2020. V. 340. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.035
- 27. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Selivanov N.I. et al. // ChemPhotoChem. 2020. V. 4. P. 5209. https://doi.org/10.1002/cptc.202000128
- Namatame H., Fujimori A., Takagi H. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1993. V. 48. P. 16917. https://doi.org/10.1103/physrevb.48.16917
- 29. Tang J., Zou Z., Ye J. // The J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 12779. https://doi.org/10.1021/jp0733441
- Yan B., Jansen M., Fesler C. // Nature Phys. 2013. V. 9. P. 709. https://doi.org/10.1038/nphys2762
- Khraisheh M., Khazndar A., Al-Ghouti M.A. // Int. J. Energy Res. 2015. V. 39. P. 1142. https://doi.org/10.1002/er.3318
- Kumar N., Golledge S.L., Cann D.P. // J. Adv. Dielectrics. 2016. V. 6. P. 1650032. https://doi.org/10.1142/S2010135X16500326
- Plumb N.C., Gawryluk D.J., Wang Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.037002
- 34. Bhatia A., Hautier G., Nilgianskul T. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 30. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03794
- Weng B., Xiao Z., Meng W. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. P. 1602260. https://doi.org/10.1002/aenm.201602260
- Ge J., Yin W.-J., Yan Y. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1017. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04880

- Chouhan A.S., Athresh E., Ranjan R. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 210. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.038
- Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 3509. https://doi.org/10.1039/C9TC06457E
- Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105. https://doi.org/10.1134/S003602362201003X
- Gapanovich M.V., Rakitin V.V., Novikov G.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1. https://doi.org/10.1134/S0036023622010041

- Phuruangrat A., Sakhon T., Kuntalue B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1829. https://doi.org/10.1134/S0036023621120135
- 42. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K. et al. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3534. https://doi.org/10.1002/cctc.201900439
- 43. Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Rudakova A.V. et al. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1551. https://doi.org/10.1002/cctc.201902236
- 44. Штарев Д.С., Штарева А.В., Бердников Н.В. // Вестн. ДВО РАН. 2020. Т. 5. С. 125.
- Butler M.A., Ginley D.S. // J. Electrochem. Soc. 1978.
 V. 125. P. 228. https://doi.org/10.1149/1.2131419

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 542.973

ПОВЫШЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВИСМУТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР С КАРБОНАТОМ ВИСМУТИЛА

© 2022 г. А. В. Штарева^{а,} *, Д. С. Штарев^а, М. И. Баланов^а, В. О. Крутикова^b, И. А. Астапов^b

^аДальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия ^bИнститут тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю. Чена, 65, Хабаровск, 680000 Россия

> *e-mail: shtareva_anna@mail.ru Поступила в редакцию 16.02.2022 г. После доработки 07.04.2022 г. Принята к публикации 11.04.2022 г.

Исследованы фотокаталитические свойства гетероструктур, состоящих из различных висмутатов стронция и карбоната висмутила. Обнаружен эффект повышенной фотокаталитической активности гетероструктур типа Sr_xBi_yO_z/(BiO)₂CO₃ для различных висмутатов стронция. Установлено, что повышение фотокаталитической активности подобных гетероструктур связано с образованием гетероперехода II-типа.

Ключевые слова: фотокатализаторы видимого света, висмутаты стронция, карбонат висмутила **DOI:** 10.31857/S0044457X2209015X

ВВЕДЕНИЕ

Висмутаты различных щелочноземельных металлов в последнее время интенсивно исследуются. Среди последних работ можно выделить исследование следующих соединений данного класса: CaBi₂O₄ [1-3], Ca₄Bi₆O₁₃ [2-4], CaBi₆O₁₀ [5, 6], Ca₆Bi₆O₁₅ [2], Ca₅Bi₁₄O₂₆ [2, 3], CaBiO₃ [7], Ca₂Bi₂O₅ [3] и CaBi₂O_{6 - x} [8] (висмутаты кальция); SrBi₄O₇[9], SrBi₂O₄[10, 11], Sr₂Bi₂O₅[12–14], Sr₃Bi₂O₆ [15, 16] и Sr₆Bi₂O₁₁ [15] (висмутаты стронция); ВаВіО₃ [17–21] и ВаВі₂О₄ [22] (висмутаты бария); Ві_{26 – х}Мg_хO₄₀ [23] (висмутат магния). Приведенный список исследованных висмутатов различных щелочноземельных металлов неполный, но видно, что данные материалы являются перспективным классом фотокатализаторов видимого света, что обусловлено широким спектром области их практического использования. Это и эффективное разложение органических соединений [7, 15], и фотолиз воды [21], и фотокаталитическое восстановление CO_2 [22].

Приведенные статьи, как правило, описывают свойства фотокаталитически активных материалов. Следовательно, можно столкнуться со своеобразной систематической ошибкой: есть много данных о свойствах активных фотокатализаторов, и практически нет информации об оптических, структурных и других свойствах неактивных материалов. Данная тенденция, опасна, так как искажает представления о фотокаталитически активных материалах и мешает правильному и независимому анализу закономерностям изменения их свойств.

Кроме исследования собственной фотокаталитической активности различных соединений, научные группы решают вопросы ее повышения. Как правило, при этом прибегают к легированию фотокатализаторов благородными или редкоземельными металлами: серебром [24, 25], палладием [26], церием [27], лантаном [14]. Однако их использование ведет к значительному удорожанию фотокаталитического материала, а увеличение фотокаталитической активности может быть ограниченным из-за увеличения скорости рекомбинационных процессов на создаваемых в ходе легирования дефектах.

Недавно показано [28], что фотокаталитически активные полупроводники могут значительно увеличивать собственную фотокаталитическую активность при добавлении фотокаталитически неактивного соединения, такого как карбонат стронция. В работе [29] отмечено, что подобный подход может привести не только к усилению фотокаталитической активности, но и к появлению фотокаталитических свойств у фотокаталитически неактивных соединений. В работе [30] показано, что эффект повышения каталитической активности при добавлении углеродсодержащего сокатализатора наблюдается и для палладиевых катализаторов, что значительно расширяет спектр материалов, для которых может наблюдаться данный эффект.

Настоящая работа является продолжением исследований [29]. Цель работы исследовать фотокаталитическую активность гетероструктур, состоящих из висмутатов стронция различного состава, с одной стороны, и карбоната висмутила с другой.

Выбор объектов исследования обусловлен следующими соображениями. Три висмутата стронция, использованные в настоящем исследовании: $Sr_2Bi_2O_5$, $Sr_3Bi_2O_6$ и $Sr_6Bi_2O_{11}$, представляют собой репрезентативную выборку. Полученные одним методом они обладают близкими морфологическими характеристиками (размер, удельная площадь поверхности и др.). Фотокаталитические свойства этих материалов тщательно изучены и объяснены [15]: среди них присутствует активный фотокатализатор ($Sr_6Bi_2O_{11}$), фотокаталитически неактивный полупроводник (Sr₂Bi₂O₅), а также соединение с промежуточными свойствами (Sr₃Bi₂O₆). Подробно исследованы люминесцентные свойства этих висмутатов стронция [31]. Наблюдается обратная ситуация: наиболее выражены люминесцентные свойства у $Sr_2Bi_2O_5$, $Sr_3Bi_2O_6$ занимает промежуточную позицию, у Sr₆Bi₂O₁₁ они отсутствуют.

Выбор в качестве второго элемента гетероструктуры карбоната висмутила $(BiO)_2CO_3$ оправдан. С одной стороны, карбонат висмутила как перовскитоподобный материал со структурой Ауривиллиуса проявляет самостоятельную фотокаталитическую активность [32–34]. С другой стороны, предыдущие исследования были посвящены карбонату катиона А (стронция). Поэтому логично исследовать свойства гетероструктур, в обоих частях которой будет присутствовать катион В – висмут.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для получения висмутатов стронция в качестве прекурсоров использовали реактивы производства ACROS Chemicals чистоты не менее 99.5% без дополнительной подготовки. Для получения гетероструктур применяли коммерческий карбонат висмутила производства ООО "Вектон" с чистотой не менее 99%. Этиловый спирт производства "Вектон", использованный в ходе синтеза, имел чистоту не менее 99.8%. Для оценки фотокаталитической активности использовали фенол производства Aldrich чистоты не менее 99.5%. Для сравнения фотокаталитической активности исследуемых гетероструктур применяли коммерческий диоксид титана марки P25 (Evonik).

Методика синтеза объектов исследования. Синтез трех чистых фаз висмутата стронция (Sr₂Bi₂O₅, Sr₃Bi₂O₆ и Sr₆Bi₂O₁₁) проводили по методике, описанной в [15]. Сначала смешивали стехиометрические соотношения нитрата стронция $Sr(NO_3)_2$ и оксида висмута Bi_2O_3 , растирали в агатовой ступке с абсолютным этиловым спиртом. Затем смесь прекурсоров подвергали двухступенчатому нагреву на воздухе. На первом этапе смесь прокаливали при 650°С в течение 24 ч, в результате чего происходило разложение нитрата стронция до оксида стронция (SrO). На втором этапе (отжиг производили в течение 24 ч) образовались соответствующие фазы висмутатов стронция: Sr₂Bi₂O₅ при 700°C, Sr₃Bi₂O₆ при 825°С и Sr₆Bi₂O₁₁ при 775°С.

Полученные чистые фазы висмутатов стронция использовали для синтеза гетероструктур Sr_xBi_vO_z/(BiO)₂CO₃ с различным массовым соотношением висмутатной и карбонатной частей. Синтез проводили по методике, описанной в [28, 29]. Образцы получали измельчением и последующим спеканием Х мас. % соответствующего висмутата стронция и Y = 100 - X мас. % (BiO)₂CO₃. Спекание образцов гетероструктур происходило при температуре синтеза соответствующих чистых фаз висмутатов стронция в течение 72 ч с периодическим перетиранием через каждые 12 ч. Для каждого из висмутатов стронция описанным методом получено 11 образцов гетероструктур, с шагом в 10 мас. %. Все синтезированные гетероструктуры обозначены следующим образом: $Sr_{x}Bi_{y}O_{z}/(BiO)_{2}CO_{3}$ (X/Y), где $\operatorname{Sr}_{x}\operatorname{Bi}_{v}\operatorname{O}_{z} = \operatorname{Sr}_{2}\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{5}, \operatorname{Sr}_{3}\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{6} \operatorname{H} \operatorname{Sr}_{6}\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{11}, X \operatorname{H} Y - \operatorname{Be}_{2}\operatorname{O}_{11}$ совые соотношения соответствующих компонентов.

Методы характеризации объектов исследования. Фазовый состав образцов анализировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku Mini Flex II (Япония) с Си K_{α} -излучением. Съемку проводили в диапазоне углов $10^{\circ} \le 2\theta \le 80^{\circ}$ с шагом 0.02° , скорость сканирования — 2 град./мин, напряжение 15 кВ. Идентификацию фаз и их содержание в образце производили с помощью программного пакета PDXL (ver. 1.8.1.0).

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав и его распределение в синтезированных гетероструктурах устанавливали методом энергодисперсионной спектроскопии (X-MaxN, Oxford Instruments).

Зарядовые состояния, в которых находятся элементы в объектах исследования, и потенциал потолка валентной зоны (для карбоната висмутила) определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) на спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (Al K_{α} излучение, 1486.6 эВ, спектральное разрешение 0.5 эВ); эталонная линия углерода Cls (связь C–C) взята при энергии связи 284.8 эВ [35].

Измерение размеров частиц висмутатов стронция и карбоната висмутила, из которых впоследствии получали исследуемые гетероструктуры, производили с помощью анализатора размеров частиц Nanotrac Ultra.

Оптические свойства полученных гетероструктур исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Для этого регистрировали спектры диффузного отражения в форме $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$ в спектральном диапазоне 250– 1250 нм при нормальных условиях с использованием УФ-Вид-БИК-спектрофотометра Cary 5000 и внешней интегрирующей сферы DRA 2500; в качестве стандартного образца сравнения использовали оптически чистый сульфат бария BaSO₄.

Определение фотокаталитической активности. Фотокаталитическую активность всех синтезированных образцов гетероструктур из висмутатов стронция различного состава и карбоната висмутила исследовали по скорости разложения фенола в водном растворе в их присутствие под действием света. В целом условия фотокаталитического теста соответствовали условиям, при которых исследовали фотокаталитические активности чистых висмутатов стронция [15]: реактор периодического типа с боковым кварцевым окном; перед облучением водную суспензию образцов гетероструктур (концентрация 1.0, 300 мл) предварительно гомогенизировали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, затем добавляли водный раствор фенола до общей концентрации 100 ррт; затем полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 ч в темноте до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Образцы облучали ксеноновой лампой мощностью 150 Вт (OSRAM) через оптический отсекающий фильтр, устанавливая удаление УФизлучения с длиной волны ниже 300 нм (световая мощность 7 мВт/см²).

Через определенные промежутки времени из реакторов отбирали аликвоты и фильтровали через фильтр Minisart (диаметр пор 0.2 мкм) для удаления твердых частиц перед анализом концентрации фенола с помощью ВЭЖХ (жидкостный хроматограф 1260 Infinity, оснащенный УФ-Виддетектором и колонкой Agilent Technologies C18). Подвижная фаза представляла собой смесь метанола/воды в соотношении 50/50 по объему; длина волны детектирования составляла 210 нм при ширине полосы 4 нм. Фотокаталитическую активность образцов оценивали по скорости фотодеградации фенола с использованием кинетического выражения:

$$C(t) = C_0 - kt,$$

где C_0 — начальная концентрация фенола, t — время облучения, k — константа скорости деградации квазипервого порядка.

Чтобы сравнить результаты с другими фотокатализаторами определяли фотокаталитическую активность диоксида титана при тех же условиях эксперимента (соотношение между фотокатализатором и водным раствором фенола, концентрация фенола и т.д.), что и при исследовании фотокаталитической активности гетероструктур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав синтезированных гетероструктур исследовали методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы всех гетероструктур типа $Sr_x Bi_y O_z/(BiO)_2 CO_3 (Sr_x Bi_y O_z = Sr_2 Bi_2 O_5, Sr_3 Bi_2 O_6$ и $Sr_6 Bi_2 O_{11}$) с различным массовым соотношением компонентов представлены на рис. 1. Все гетероструктуры проявляют хорошую степень кристалличности и отсутствие аморфных фаз. Видно, как происходит изменение рентгенограмм гетероструктур $Sr_x Bi_y O_z/(BiO)_2 CO_3$ при изменении их состава.

С увеличением доли карбоната висмутила и уменьшением доли висмутатов стронция происходит уменьшение интенсивностей рефлексов соответствующих фаз. Соотношение между висмутатом стронция и карбонатом висмутила (BiO)₂CO₃, определенное по полученным рентгенограммам приведено в табл. 1. С точностью, ограниченной точностью метода рентгенофазового анализа, соотношение компонентов в гетероструктурах соответствуют ожидаемым.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

На рис. 2а–2в приведены изображения типичных частиц гетероструктур, содержащих 80 мас. % висмутата стронция и 20 мас. % карбоната висмутила, полученных методом СЭМ. Видно, что во всех случаях удается получить гетероструктуры с выраженным интерфейсом – границей раздела между висмутатной и карбонатной частями композиции. Данные картирования частиц показывают, что светлые области СЭМ-изображений соответствуют карбонату висмутила, а темные – висмутатам стронция.

На рис. 2r-2e на примере гетероструктуры $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$ показано, как соотношение компонентов влияет на внешний вид получаемых частиц. Видно, что при увеличении доли карбоната висмутила в составе гетероструктуры, он бо-



Рис. 1. Рентгенограммы гетероструктур $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ (а) $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ (б) и $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$ (в) с различным массовым соотношением компонентов. Числами через дробь обозначено массовое соотношение компонентов: доля висмутата стронция/доля карбоната висмутила.

лее полно покрывает поверхность висмутатов стронция.

Таким образом, выбранный способ получения гетероструктур позволяет эффективно управлять соотношением компонентов в гетероструктурах и оказывает прямое действие на площадь границы между компонентами.

Распределение частиц по размерам

На рис. 3 приведены гистограммы распределения частиц висмутатов стронция и карбоната висмутила по размерам.

Видно, что в анализируемых гетероструктурах висмутатная и карбонатные части имеют различные относительные размеры. Так, в гетероструктуре Sr₂Bi₂O₅/(BiO)₂CO₃ частицы висмута стронция, имеющие размер 486-578 нм, немного меньше частиц карбоната висмутила размером 687-972 нм. Для гетероструктуры Sr₃Bi₂O₆/(BiO)₂CO₃ наблюлается противоположная картина: частины висмута стронция, имеющие размер 3.89-4.62 мкм, больше частиц карбоната висмутила. Гетероструктура Sr₆Bi₂O₁₁/(BiO)₂CO₃ образована частинами примерно олинакового размера – частины висмутата стронция в ней имеют размер 818-972 нм. Ранее показано [25], что различия в относительных размерах висмутатной и карбонатной частей гетероструктур может оказывать существенное влияние на их фотокаталитическую активность.

Оптические свойства карбоната висмутила

Оптические свойства чистого карбоната висмутила в последнее время детально исследовались несколькими группами [32–34]. Однако полученные в них значения ширины запрещенной зоны в значительное степени зависят от выбранного метода синтеза, размеров и формы частиц. Согласно обзору [33], ширина запрещенной зоны карбоната висмутила может изменяться от 2.87 до 3.55 эВ. Поэтому для целей настоящего исследования было проведено исследование оптических свойств карбоната висмутила, использованного для получения гетероструктур.

На рис. 4 приведен спектр диффузного отражения коммерческого карбоната висмутила, использованного для получения гетероструктур.

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) для него определялась методом Тауца в приближении непрямых переходов и с учетом преобразования Кубелки—Мунка. Полученное значение $E_g = 3.39$ эВ попадает в указанный выше диапазон и в точности соответствует ширине запрещенной зоны, определенной, например, в работе [36]. Примечательно, что практически аналогичное значение (372 нм) можно получить при интерполяции линейного участка спектра диффузного отражения до уровня R = 100%.

Ожидаемое соотношение компонентов	Соотношение компонентов в образцах по данным РФА (доля висмутата/доля карбоната)				
(доля висмутата/ доля карбоната)	Sr ₂ Bi ₂ O ₅ /(BiO) ₂ CO ₃	Sr ₆ Bi ₂ O ₁₁ /(BiO) ₂ CO ₃			
100/0	100/0	100/0	100/0		
90/10	90/10	91/9	88/12		
80/20	78/22	81/19	78/22		
70/30	71/29	69/31	70/30		
60/40	61/39	59/41	58/42		
50/50	51/49	49/51	48/52		
40/60	41/59	40/60	42/58		
30/70	29/71	29/71	32/68		
20/80	21/79	21/79	18/82		
10/90	10/90	12/88	12/88		
0/100	0/100	0/100	0/100		

Таблица 1. Фазовый состав гетероструктур Sr_xBi_yO_z/(BiO)₂CO₃ с различным массовым соотношением компонентов по данным рентенофазового анализа

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и зонная структура гетероструктур из карбоната стронция и карбоната висмутила

РФЭС-спектры всех элементов, вхоляших в состав карбоната висмутила. а также обзорный спектр приведен на рис. 5. Каждая линия из дуплетной линии висмута (рис. 5б) простая и описывается одной гауссианой. Линия с максимумов на 164.4 эВ соответствует линии $Bi4f_{5/2}$, а с максимумом на 159.9 эВ — $Bi4f_{7/2}$. При этом весь висмут присутствует в состоянии Bi³⁺. Линия кислорода (рис. 5в), напротив, является сложной и раскладывается в сумму трех гауссиан. Полоса с наименьшей энергией связи соответствует кислороду в ионе висмутила (BiO), две остальные полосы – кислороду в карбонате (С-О и С=О). Линия углерода (рис. 5г) является наиболее сложной и состоит из 4 отдельных линий. Несмотря на это, все эти отдельные линии связаны или с углеродом в структуре карбоната, или со связью C-C. Таким образом, коммерческий карбонат висмутила, использованный для получения гетероструктур, достаточно чистый и не содержит примесей.

Для того, чтобы определить потенциал потолка валентной зоны ($E_{\rm VB}$) карбоната висмутила исследован низкоэнергетический край линии O2*p* (рис. 6). Видно, что потенциал потолка валентной зоны карбоната висмутила составляет 1.87 эВ. Полученное значение потенциала потолка валентной зоны близко величине 1.57 эВ, полученной для карбоната висмутила в работе [32].

Зонные структуры висмутатов стронция получены ранее [15], а экспериментальные данные настоящего исследования позволяют предложить следующие зонные структуры исследуемых гетероструктур (рис. 7).

Видно, что зонные структуры $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ и $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ имеют много общего. Вопервых, ширины запрещенных зон этих висмутатов стронция сопоставимы с шириной запрещенной зоны карбоната висмутила. Во-вторых, потенциал дна зоны проводимости карбоната висмутила (-1.52 эВ отн. HNE) лишь немного менее электроотрицателен, чем у висмутатов стронция (-1.56 и -1.69 эВ для Sr₂Bi₂O₅ и Sr₃Bi₂O₆ соответственно). Для гетереструктуры Sr₆Bi₂O₁₁/(BiO)₂CO₃ наблюдается другая картина: ширина запрещенной зоны висмутата стронция существенно меньше, чем у карбоната висмутила, а потенциалы их зон проводимости сильно различаются.

Таким образом. в гетероструктурах Sr₂Bi₂O₅/(BiO)₂CO₃ и Sr₃Bi₂O₆/(BiO)₂CO₃ может наблюдаться эффект повышения фотокаталитической активности, обнаруженный ранее для систем Sr₂Bi₂O₅/SrCO₃ и Sr₃Bi₂O₆/SrCO₃ и обусловленный формированием гетероперехода II типа [29]. В рамках предложенной в [29] модели повышение фотокаталитической активности обусловлено следующим. Активирующее излечение производит генерацию электрон-дырочных пар. Затем некоторые фотоэлектроны могут мигрировать через интерфейс из висмутатной части композиции в карбонатную, так как потенциалы из зон проводимости достаточно близки. Таким образом, при создании гетероструктур подобного типа повышение фотокаталитической активности достигается в основном за счет пространственного разделения фотоносителей, а, следовательно, и реакционных центров протекания окислительной и восстановительной полуреакций.

Исходя из полученных зонных структур, можно предположить, что в гетероструктурах $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ и $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ может наблюдаться эффект повышения фотокаталитической активности, а в гетероструктурах $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$ – нет.



Рис. 2. СЭМ-изображения и их энергодисперсионные картирования (на вставках) (а)–(в) типичных частиц $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ (80/20) (а), $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ (80/20) (б) и $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$ (80/20) (в); СЭМ-изображения типичных частиц $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$ с различным отношением висмутат/карбонат (г)–(е): 80/20 (г), 50/50 (д) и 20/80 (е).

Фотокаталитическая активность

На рис. 8 показано как влияет доля карбоната висмутила в составе гетероструктур типа $Sr_xBi_yO_z/(BiO)_2CO_3$ на их фотокаталитическую активность. Видно, что для гетероструктуры $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ наблюдается увеличение (точнее появление) фо-

токаталитической активности при определенном содержании карбоната висмутила. Наиболее выражен этот эффект при содержании карбоната висмутила 40–50 мас. %. В целом при содержании карбоната висмутила в гетероструктуре от 10 до 60 мас. % их фотокаталитическая активность со-



Рис. 3. Гистограммы распределения частиц висмутатов стронция и карбоната висмутила по размерам.

поставима или превосходит активность коммерческого диоксида титана, определенную при тех же условиях для сравнения.

Для гетероструктуры $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ ситуация иная. И сам висмутат стронция $Sr_3Bi_2O_6$ [15] и карбонат висмутила [32–34] (BiO)_2CO_3 обладают фотокаталитической активностью. Незначительное увеличение фотокаталитической активности наблюдается лишь при 70 мас. % карбоната висмутила в гетероструктуре. Но данное повышение активности достоверное, но очень незначительное.

Ранее показано [15], что чистый висмутат стронция $Sr_6Bi_2O_{11}$ проявляет высокую фотокаталитическую активность. Но добавление к нему карбоната висмутила не сопровождается увеличением фотокаталитической активности. Как видно из рис. 8, по мере увеличения доли $(BiO)_2CO_3$ происходит лишь уменьшение фотокаталитической активности из-за уменьшения доли активного компонента.

Напомним, что в работе исследуются фотокаталитические свойства висмутатов стронция щелочноземельного металла. Его присутствие в водном растворе фенола может изменять кислотность, что может влиять на скорость разложения фенола. Действительно, присутствие в водном растворе исследуемых гетероструктур смещает рН в щелочную область. Наиболее выражен этот процесс для гетероструктур типа $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$, наименее для $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$. Однако для всех рассматриваемых в работе типов гетероструктур отсутствует явная корреляция между фотокаталитиче-



Рис. 4. Спектр диффузного отражения и график Тауца в приближении непрямых переходов для карбоната висмутила.



Рис. 5. РФЭС-спектры карбоната висмутила: обзорный (а), а также в области характерных энергий связи Bi4*f* (б), O1*s* (в) и C1*s* (г).



Рис. 6. РФЭС-спектр карбоната висмутила. Горизонтальная пунктирная линия – фон, сплошная наклонная прямая линия – линейная экстраполяция низкоэнергетического края РФЭС-спектра. Шкала энергии связи представлена относительно NHE в соответствие с методикой, представленной в [37].

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 7. Зонные структуры гетероструктур из различных висмутатов стронция и карбоната висмутила.



Рис. 8. Зависимость фотокаталитической активности гетероструктур типа $Sr_xBi_yO_z/(BiO)_2CO_3$ от доли карбоната висмутила.

ской активностью и кислотностью водного раствора фенола.

Численное моделирование интерфейса

Для объяснения эффекта увеличения фотокаталитической активности гетероструктур $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ и $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ можно использовать модель, предложенную в [29]. Так, повышение фотокаталитической активности обусловлено формированием характерной зонной структуры, при которой фотоэлектроны из висмутата стронция мигрируют в карбонат висмутила, за счет чего происходит эффективное разделение реакционных центров и увеличение времени жизни носителей зарядов. То, что эффект повышения фотокаталитической активности для системы $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ максимально выражен при 40–50 мас. % карбоната висмутила, а для $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ — при 70 мас. % может быть связан с тем, что именно при таком его содержании в гетероструктурах наблюдается формирование максимального количества границ вежду висмутатной и карбонатной частями композиции. Чтобы проверить это утверждение применим методы численного моделирования, по-



Рис. 9. Сопоставление экспериментальных зависимостей фотокаталитических активностей (черная сплошная линия) от доли карбоната в гетерострукрутах $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ (а) и $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ (б) с результатами моделирования количества интерфейсов типа висмутат—карбонат (красная пунктирная линия).

дробно описанные в [29], а также гистограммы распределения частиц по размерам, приведенным на рис. 3. Сопоставление проведенных расчетов с экспериментальными зависимостями приведено на рис. 9.

Вилна хорошая сходимость результатов: действительно, максимальная фотокаталитическая активность обоих типов гетероструктур наблюдается при максимальной выраженности в них интерфейсов типа висмутат стронция-карбонат висмутила. При более детальном рассмотрении данных гетероструктуры $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$ (см. черную сплошную линию на рис. 96) видно, что введение 70 мас. % карбоната висмутила сопровожлается статистически достоверным двухкратным повышением фотокаталитической активности. Причина этого повышения описана выше. Причина слабой выраженности данного эффекта по всей видимости в следующем. Ширина запрещенных зон Sr₃Bi₂O₆ и (BiO)₂CO₃ практически идентична. Это значит, что фотоэлектроны висмутата стронция, мигрировавшие в карбонат висмутила, могут практически беспрепятственно в нем рекомбинировать. Соответственно из двух причин повышения фотокаталитической активности – увеличение времени жизни фотоносителей и пространственное разделение окислительной и восстановительной полуреакций, - в гетероструктуре Sr₃Bi₂O₆/(BiO)₂CO₃ может реализовываться только последняя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, объясняющая повышение фотокаталитической активности гетероструктур, состоящих из висмутатов и карбонатов щелочноземельных металлов. В этой модели повышение активности подобных гетероструктур связано с характерным типом зонной структуры и

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

определенным соотношением размеров компонентов гетероструктуры.

Модель успешно интерполирована на новый тип гетероструктур – состоящих из висмутатов стронция и карбоната висмутила. Показано, что модель успешно работает и на этом новом классе гетероструктур. В соответствие с ней фотокаталитическая активность гетероструктуры $Sr_6Bi_2O_{11}/(BiO)_2CO_3$ не должна повышаться, так как не образуется нужный для этого тип гетероперехода. Напротив, гетероструктуры Sr₂Bi₂O₅/(BiO)₂CO₃ и Sr₃Bi₂O₆/(BiO)₂CO₃ образуют гетеропереход II типа, благоприятной для повышения фотокаталитической активности. При этом максимальное повышение фотокаталитической активности наблюдается при соотношении компонентов, благоприятном для формирования наибольшего количества интерфейсов между карбонатной и висмутатной частями композиции, что подтверждается результатами моделирования.

Важным дополнением разрабатываемой модели повышения фотокаталитической активности гетероструктур, вносимым настоящем исследованием, является следующее. Сопоставление данных, полученных для $Sr_2Bi_2O_5/(BiO)_2CO_3$ и $Sr_3Bi_2O_6/(BiO)_2CO_3$, показывает, что для повышения фотокаталитической активности необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны карбоната (неактивной примеси) была значительно больше ширины запрещенной зоны висмутата, так как при этом обеспечивается как увеличение времени жизни фотоносителей, так и пространственное разделение реакционных центров (окислительных и восстановительных полуреакций).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tang J.W., Zou Z.G., Ye J.H. // Ang. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 4463. https://doi.org/10.1002/anie.200460176
- Luo W., Tang J., Zou Z. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 455. P. 346. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.096
- Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Rudakova A.V. et al. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1551. https://doi.org/10.1002/cctc.201902236
- Obata K., Matsumoto K., Uehara T. et al. // Chem. Lett. 2011. V. 40. P 288. https://doi.org/10.1246/cl.2011.288
- Wang Y.J., He Y.M., Li T.T. et al. // Catal. Commun. 2011. V. 18. P. 161. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.011
- Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Makarevich K.S. et al. // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P 9851. https://doi.org/10.1002/slct.201702204
- Rokesh K., Sakar M., Do T.-O. // ChemPhotoChem. 2020. V. 4. P. 373. https://doi.org/10.1002/cptc.201900265
- Kumada N., Xu N., Miura A. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2014. V. 122. P. 509. https://doi.org/10.2109/jcersi2.122.509
- Yang Y.-C., Wang X., Qu J. // Appl. Mechan. Mater. 2014. V. 522–524. P. 411. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.522-524.411
- Hu X., Hu C., Qu J. // Appl. Catal. B. Environ. 2006. V. 69. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.008
- Hu C., Hu X., Guo J. et al. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5508. https://doi.org/10.1021/es052405v
- Shan Z., Xia Y., Yang Y. et al. // Mater. Lett. 2009. V. 63. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.009
- Zhou W., Yu X. // Desalinat. Water Treatment. 2011.
 V. 30. P. 295. https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2172
- Obukuro Y., Matsushima S., Obata K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 658. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.199
- Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K. et al. // Catalysis Today. 2020. V. 340. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.035
- 16. Yang Y., Li J., Yuan Y. et al. // Dalton Transactions. 2018. V. 47. P. 1888. https://doi.org/10.1039/C7DT04610C

- Lee S.-H., Jung W.-H., Sohn J.-H. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 6351. https://doi.org/10.1063/1.371697
- Tang J., Zou Z., Ye J. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 12779. https://doi.org/10.1021/jp0733441
- Hatakeyama T., Takeda S., Ishikawa F. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2010. V. 118. P. 91. https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.91
- Khraisheh M., Khazndar A., Al-Ghouti M.A. // Int. J. Energy Res. 2015. V. 39. P. https://doi.org/1142. https://doi.org/10.1002/er.3318
- 21. Ge J., Yin W.-J., Yan Y. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1017. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04880
- 22. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 3509. https://doi.org/10.1039/C9TC06457E
- Shtarev D.S., Kevorkyants R., Molokeev M.S. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 8173. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00486
- 24. *Zhang P., Liu B., Li Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 2036. https://doi.org/10.1134/S0036023621140096
- Chomkitichai W., Jansanthea P., Channei D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1995. https://doi.org/10.1134/S0036023621130027
- Intaphong P., Phuruangrat A., Yeebu H. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 2123. https://doi.org/10.1134/S0036023621140047
- Zhang X., Li M., Li L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 2027. https://doi.org/10.1134/S0036023621140084
- Shtarev D.S., Shtareva A.V., Mikhailovski V.Ju. et al. // Catal. Today. 2019. V. 335. P. 492. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.016
- 29. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R. et al. // Chemosphere. 2021. V. 267. P. 1147. https://doi.org/10.1007/s43630-021-00086-y
- Shapovalov S.S., Popova A.S., Ioni Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1621. https://doi.org/10.1134/S0036023621110140
- 31. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Selivanov N.I. et al. // ChemPhotoChem. 2020. V. 4. P. 5209. https://doi.org/10.1002/cptc.202000128
- Tang J., Cheng G., Zhou H. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. P. 4028. https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6168
- 33. Cui K., He Y., Jin S. // Chemosphere. 2016. V. 149. P. 245. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.111
- 34. Xu C., Qiu P., Li L. et al. // Appl. Mater. Inter. 2018.
 V. 10. P. 25321. https://doi.org/10.1021/acsami.8b05925
- 35. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (http://srdata.nist.gov/) https://doi.org/10.18434/T4T88K
- Liu Y., Wang Z., Huang B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 172. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.058
- Chambers S.A., Droubay T., Kaspar T.C. et al. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2004. V. 22. P. 2205. https://doi.org/10.1116/1.176852

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.04+544.726

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ АМОРФНЫМ СИЛИКАТОМ КАЛЬЦИЯ

© 2022 г. С. Б. Ярусова^{*a*, *b*, *, П. С. Гордиенко^{*a*}, О. О. Шичалин^{*c*}, Е. К. Папынов^{*c*}, Е. А. Нехлюдова^{*a*, *b*}, А. В. Перфильев^{*b*}, С. Ю. Будницкий^{*d*}, Н. В. Зарубина^{*d*}, Ю. А. Паротькина^{*a*}, А. Н. Драньков^{*a*}, С. Б. Буланова^{*a*}, Н. В. Иваненко^{*b*}}

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия ^bВладивостокский государственный университет экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия ^cДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия ^dДальневосточный геологический ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Представлены данные по сорбционным характеристикам синтетического рентгеноаморфного силиката кальция, полученного в модельной многокомпонентной системе $CaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$. Приведены изотермы сорбции ионов Sr^{2+} из водных растворов без солевого фона с концентрацией ионов Sr^{2+} от 0.016 до 1.22 ммоль/л при температурах 20, 40 и 60°C и соотношении твердой и жидкой фаз т : x = 1: 400. Определены максимальная сорбционная емкость синтетического рентгеноаморфного силиката кальция и степень извлечения ионов Sr^{2+} при различных соотношениях т : x из растворов без солевого фона и из растворов, имитирующих определенный состав пресной воды. Впервые исследована кинетика сорбции ионов Sr^{2+} при различных температурах, определена энергия активации процесса сорбции. Полученные данные могут быть использованы при выработке практических рекомендаций по получению и применению исследуемого материала в процессах сорбции и иммобилизации стронция.

Ключевые слова: гидросиликат кальция, модельная система, сорбция, стронций, изотермы, кинетика, энергия активации

DOI: 10.31857/S0044457X22090197

ВВЕДЕНИЕ

Из радиоактивных изотопов стронция наибольший вклад в загрязнение окружающей среды вносят ⁸⁹Sr и ⁹⁰Sr. Короткоживущий изотоп ⁸⁹Sr (т ~ 50.5 сут) прослеживается в окружающей среде на начальном этапе техногенной аварии [1, 2]. ⁹⁰Sr является β-излучателем с высокой удельной активностью, характеризуется большим периодом полураспада ($\tau \sim 28$ лет), т.е. является одним из основных компонентов радиоактивного загрязнения в первые десятилетия после аварии, в связи с чем представляет опасность для природных экосистем и биосферы в целом. Через биоаккумуляцию радионуклиды накапливаются в конечных звеньях пищевых цепей, представляя опасность для здоровья организмов и вызывая изменения в структуре популяций видов. Остеотропный ⁹⁰Sr прочно удерживается в основном в костях скелета человека и животных (особенно при недостатке кальция). Биологическое действие радиоактивного стронция в районах радио-

пределением поступившего в организм нуклида и формируемых доз — у высших животных и человека проявляются острые и хронические лучевые поражения с соответствующими гематологическими нарушениями, развитием лейкозов и костных опухолей [3–5]. В научной литературе проблеме выделения и иммобилизации стронция посвящено большое

активного загрязнения многообразно и связано с его химической формой, путем поступления, рас-

иммобилизации стронция посвящено большое число работ. Среди многообразия неорганических сорбентов, предлагаемых для извлечения стронция из водных сред, природные и синтетические силикаты, а также композиционные материалы на их основе представляют определенный научно-практический интерес [6–10]. В работе российских ученых приведен подробный обзор и собственные исследования по материалам, разработанным для извлечения стронция из природных сред, в том числе из морской воды [11]. При исследовании сорбции стронция силикаты и алюмосиликаты щелочноземельных металлов выделяют в перспективный класс сорбентов [12–18].

Так, исследованию сорбционных свойств силикатов кальция по отношению к ионам Sr^{2+} посвящен ряд отечественных и зарубежных работ [16–19]. Исследуются такие силикаты кальция, как 11 Å тоберморит, тобермориты с различным содержанием Al^{3+} , ксонотлит, волластонит. Значения максимальной сорбционной емкости варьируют в диапазоне 0.017–1.8 ммоль/г в зависимости от условий сорбции (температура, соотношение твердой и жидкой фаз, pH, солевой фон).

Цель работы — исследование сорбционных свойств материала на основе гидросиликата кальция, полученного в модельной многокомпонентной системе $CaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$, по отношению к ионам Sr^{2+} , в том числе из раствора сложного солевого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбента. Для синтеза гидросиликата кальция в модельной системе $CaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ использовали силикат натрия квалификации "х. ч." с содержанием кремния 22.4% (силикатный модуль $SiO_2/Na_2O = 1$) и кальций хлористый двухводный $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (ТУ 2152-069-00206457-2003, содержание $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ не менее 98.3%). Компоненты смешивали в водной среде в открытых емкостях, руководствуясь рекомендациями работы [20]. Полученный объемный осадок белого цвета тщательно промывали, отфильтровывали через фильтр "синяя лента" и сушили при 85°C.

Опыты по сорбщии. Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температуре 20, 40 и 60°С из водных растворов хлорида стронция (SrCl₂·6H₂O) без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Sr²⁺ в диапазоне от 0.016 до 1.22 ммоль/л при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (Ika Werke, ФРГ) в течение 3 ч. Для получения кинетических кривых сорбции при аналогичных условиях в серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором SrCl₂·6H₂O с начальной концентрацией ионов Sr²⁺ 1.22 ммоль/л и встряхивали от 1 до 180 мин.

Проведены опыты по сорбции ионов Sr^{2+} из растворов, имитирующих состав пресной воды, используемой в работе [21] (далее **ИПВ**), мг/л: $Sr^{2+}-10-12$; $Ca^{2+}-100$; $Mg^{2+}-75$; Na^+-132 ; K^+-15 ; Cl^--82 ; $SO_4^{2-}-650$ (рН раствора 7.6). Соотношения твердой и жидкой фаз т : ж = 1 : 40, 1 : 100, 1 : 400, 1 : 1000.

При приготовлении раствора ИПВ использовали сульфат калия K_2SO_4 (ос. ч.), сульфат натрия Na_2SO_4 (о. с. ч.), сульфат магния $MgSO_4$ ·7H₂O (ч. д. а.), хлорид кальция $CaCl_2$ (х. ч.), хлорид стронция $SrCl_2$ ·6H₂O (х. ч.).

Методы анализа. Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в Cu K_{α} -излучении. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Сорбтометр-М (Россия).

Измерения pH раствора производили на pHметре/иономере Мультитест ИПЛ-102 со стеклянным электродом ЭСК-10601/7 (Россия), стандартизированным по буферным растворам.

Содержание ионов Sr^{2+} в исходных растворах и фильтратах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAC) на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 460.7 нм. Предел обнаружения ионов стронция в водных растворах составляет 0.002 мкг/мл, кальция — 0.0005 мкг/мл. Погрешность определения стронция в растворах в диапазоне концентраций 0.001—10 мг/л составляет 20%.

Часть проб на содержание ионов Sr^{2+} была проанализирована методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 8800 (Agilent Techn., США).

Сорбционную емкость (A_c , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_{\rm c} = \frac{(C_{\rm \tiny HCX} - C_{\rm p})}{m} V, \qquad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ — исходная концентрация ионов Sr²⁺ в растворе, ммоль/л; C_{p} — равновесная концентрация ионов Sr²⁺ в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов $Sr^{2+}(\alpha, \%)$ рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{\tiny HCX}} - C_{\text{p}})}{C_{\text{\tiny HCX}}} \times 100\%.$$
⁽²⁾

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика сорбента

В табл. 1 приведены данные по фазовому составу и удельной поверхности осадка, полученного в исследуемой многокомпонентной системе. Более подробно данные по составу, морфологии и термическому поведению продукта в исследуемой системе приведены в работе [22].

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ

Таблица 1. Фазовый состав продуктов синтеза в системе CaCl2-Na2SiO3-H2O

Образец	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г	
После сушки при 85°С	Аморфная фаза, кальцит СаСО ₃	105.9	
После обжига при 900°С	Волластонит CaSiO ₃ , оксид кальция CaO	8.2	

Как видно из табл. 1, состав полученного осадка свидетельствует о том, что в рассматриваемой системе необходимо учитывать следующие реакции:

$$SrCl_2 + CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow SrCO_3 + SiO_2 + CaCl_2, (3)$$

$$SrCl_2 + CaCO_3 \rightarrow SrCO_3 + CaCl_2,$$
 (4)

 $2CaSiO_3 + 2SrCl_2 = Sr_2SiO_4 + 2CaCl_2 + SiO_2, \quad (5)$

$$CaSiO_3 + CaCO_3 + 2SrCl_2 =$$

= Sr₂SiO₄ + 2CaCl₂ + CO₂, (6)

$$CaSiO_3 + CaCO_3 + 2SrCl_2 + 2H_2O =$$

= 2Sr(OH)₂ + 2CaCl₂ + SiO₂ + CO₂, (7)

$$SrCl_2 + CaSiO_3 \rightarrow SrSiO_3 + CaCl_2.$$
 (8)

Реакция катионного обмена ионов Ca²⁺ и Sr²⁺ в исследуемой системе возможна по уравнениям

(3) и (7), $\Delta G_{x,p}^{\circ}$ составляет —63.3 и —86.7 кДж соответственно. Расчет значения $\Delta G_{x,p}^{\circ}$ для реакции (3), возможной в рассматриваемых условиях, ранее был подтвержден авторами с помощью данных рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [18].

Однако, учитывая значения произведения растворимости (справочные и расчетные данные) для соединений, участвующих в реакциях в данной многокомпонентной системе, возможно образование метасиликата и ортосиликата стронция (табл. 2).

На рис. 1 приведены изотермы сорбции ионов Sr^{2+} из растворов хлорида стронция без солевого фона при температурах 20, 40 и 60°С. Видно, что с повышением температуры сорбционная емкость исследуемого сорбента возрастает. Наибольшее увеличение сорбционной емкости наблюдается при температуре 60°С. При 20 и 40°С различия в изотермах практически не наблюдаются в пределах ошибки определения ионов Sr²⁺ методом ААС.

Для оценки сорбционных свойств полученные изотермы анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_{\rm p}}{A_{\rm c}} = \frac{1}{A_{\rm m}k} + \frac{C_{\rm p}}{A_{\rm m}},\tag{9}$$

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

где $C_{\rm p}$ — равновесная концентрация ионов Sr²⁺ в растворе, $A_{\rm m}$ — максимальная сорбционная емкость, k — константа Ленгмюра.

Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения $C_{\rm p}/A_{\rm c}$ от $C_{\rm p}$.

Логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха применяли для построения линейной зависимости и $\ln A_c - \ln C_p$ и графического определения параметров K_F и *n*:

$$\ln a = \ln K_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln C_e, \tag{10}$$

где $K_{\rm F}$ — константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости; 1/n — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент—сорбат.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 3.

Из представленной таблицы видно, что процесс сорбции ионов Sr^{2+} силикатом кальция наилучшим образом описывается уравнением Фрейндлиха, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Величина максимальной сорбционной емкости A_m , рассчитанная по уравнению Ленгмюра, возрастает с увеличением температуры от 0.28 до 0.41 ммоль/г.

Таблица 2. Произведения растворимости исходных соединений и продуктов реакции в системе $CaSiO_3 - CaCO_3 - SiO_2 - SrCl_2$

Произведение растворимости
соединения
3.8×10^{-9}
7.4×10^{-11}
і реакции
1.1×10^{-10}
5.1×10^{-7}
1.0×10^{-13}
3.2×10^{-4}



Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Sr²⁺ силикатом кальция.

На рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции ионов Sr^{2+} силикатом кальция при температурах 20, 40 и 60°С.

Как видно из представленных на рис. 2 зависимостей, при различных температурах значительных изменений в кинетике извлечения Sr^{2+} не наблюдается, поэтому кинетические кривые разделены на два графика.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по кинетике сорбции в виде логарифмических зависимостей в соответствии с уравнением Колмогорова—Ерофеева после двойного логарифмирования:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln \tau.$$
(11)

Линейные зависимости, наблюдаемые в логарифмических координатах, указывают на постоянство *n* в приведенных интервалах времени. Обработанные по обобщенному топохимическому уравнению кинетические данные приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, для анализируемого температурного диапазона порядок реакции n сорбции ионов Sr²⁺ меньше единицы, что характерно для реакций, сопровождаемых диффузионными процессами.



Рис. 2. Кинетические зависимости сорбции ионов Sr²⁺ силикатом кальция при различных температурах: $1 - 20, 2 - 40, 3 - 60^{\circ}$ C.

По найденным из температурных зависимостей величинам lnk, согласно уравнению Аррениуса, в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - Q/RT, \tag{12}$$

где Q – энергия активации; R – газовая постоянная (8.3145 Дж/(моль K)); T – температура, графически определена энергия активации процесса сорбции ионов Sr²⁺.

Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, равна 0.44 кДж/моль. Это довольно низкая величина, и характерной особенностью таких процессов является незначительное изменение скорости реакции катионного обмена с изменением температуры, что и подтверждено экспериментами.

Полученные кинетические данные анализировали в соответствии с уравнением кинетики, предложенным в работе [23]:

$$\alpha_{\tau} = \alpha_{\rm m} K \tau \left[\frac{1}{(1+k\tau)} \right], \tag{13}$$

Таблица З. І	Параметры уравнений.	Ленгмюра и Фрейндлиха	при сорбции ионов Sr ²⁻	⁺ силикатом кальция
--------------	----------------------	-----------------------	------------------------------------	--------------------------------

T	Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха		
°С	$A_{ m m}$, ммоль/г	<i>k</i> , л/ммоль	R^2	<i>K_F</i> , (ммоль/г) (л/ммоль) ^{1/ n}	1/ <i>n</i>	R^2
20	0.28	3.07	0.8123	2.997	0.78	0.973
40	0.37	2.71	0.8591	2.48	0.7759	0.9902
60	0.41	2.1	0.9589	2.43	0.8214	0.9933

1254



Рис. 3. Логарифмические зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени $\ln \tau$ при различных температурах.

где k — константа (время⁻¹), α_{τ} — степень прохождения реакции в момент времени τ , α_{m} — максимальная величина степени прохождения реакции, τ — время реакции.

Примененное уравнение кинетики топохимических реакций с минимальными отклонениями описывает процессы сорбции ионов металлов сорбентами, механизм сорбции для которых связан с ионным обменом, кинетику реакции получения гидросиликатов кальция, кинетику сорбции микроорганизмов [24, 25].

В табл. 5 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимостей обратной величины степени прохождения реакции (в данном случае степени извлечения стронция) от обратной величины времени процесса. Видно, что предложенное уравнение подходит для описания кинетики исследуемых процессов, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Для определения энергии активации экспериментальные данные величин $\ln k$ представлены в виде зависимости от обратной абсолютной температуры (1/T) (рис. 4), которая описывается



Рис. 4. Температурная зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ от обратной абсолютной температуры при извлечении ионов Sr^{2+} .

уравнением прямой y = 0.9x + 2.0267 с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9959$.

Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным в соответствии с предложенным уравнением, составляет 7.5 кДж/моль. Это значение более достоверно, поскольку коэффициенты корреляции, полученные при анализе экспериментальных данных, выше, чем в соответствии с уравнением Колмогорова—Ерофеева.

В табл. 6 приведены значения степени извлечения стронция при сорбции из раствора без солевого фона (дистиллированной воды) и из раствора ИПВ при различном соотношении твердой и жидкой фаз.

Как видно из представленной таблицы, степень очистки водного раствора на основе дистиллированной воды при соотношениях твердой и жидкой фаз, равных 1 : 40, 1 : 100 и 1 : 400, составляет 96.8, 90.6 и 86.0% соответственно, что говорит об эффективности используемого силикатного сорбента в данных условиях. Степень очистки из раствора ИПВ ниже, чем из раствора на основе дистиллированной воды. При соотношениях твердой и жидкой фаз, равных 1 : 40, 1 : 100 и 1 : 400, степень очистки составляет 70.4, 48.1, 55.6% соответ-

Таблица 4. Порядок реакции (*n*) и константа скорости (*k*), полученные при анализе кинетических данных в соответствии с уравнением Колмогорова–Ерофеева

Температура,	Параметры уравнения				
°C	п	lnk	R^2		
20	0.1204	0.2282	0.8828		
40	0.1143	0.2494	0.8689		
60	0.1231	0.2042	0.817		

ЯРУСОВА и др.

Температура,	Уравнение и его параметры				
°C	$Y = ax + b \ (R^2)$	<i>k</i> , мин ^{-<i>n</i>}	$A_{ m m}$, ммоль/г		
20	$y = 0.0252x + 4.0677 \ (0.8875)$	161.42	0.25		
40	$y = 0.0283x + 3.8775 \ (0.9373)$	137.01	0.26		
60	y = 0.0341x + 3.817 (0.9919)	111.9	0.262		

Таблица 5. Данные по кинетике процесса сорбции ионов Sr²⁺ силикатом кальция

Таблица 6. Значения степени извлечения стронция при сорбции из раствора без солевого фона (дистиллированной воды) и из раствора ИПВ

	Раствор без с	олевого фона	Раствор ИПВ		
Т:ж	Sr ²⁺ , мкг/мл	степень извлечения ионов Sr ²⁺ (α, %)	Sr ²⁺ , мкг/мл	степень извлечения ионов Sr ²⁺ (α, %)	
Исходный раствор	10.86	_	10.8	_	
1:40	0.35	96.8	3.2	70.4	
1:100	1.02	90.6	5.6	48.1	
1:400	1.52	86.0	4.8	55.6	
1:1000	2.9	73.3	6.9	36.1	
1:2000	3.5	67.8	7.55	30.1	

ственно, что говорит о влиянии солевого фона на процесс сорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены сорбционные свойства материала на основе гидросиликата кальция, содержащего карбонат кальция, с удельной поверхностью $105.9 \text{ м}^2/\text{г}$, полученного в модельной многокомпонентной системе CaCl₂—Na₂SiO₃—H₂O, по отношению к ионам Sr²⁺, в том числе из раствора сложного солевого состава.

Выявлено, что с повышением температуры сорбционная емкость исследуемого сорбента возрастает. Наибольшее увеличение сорбционной емкости наблюдается при температуре 60°С.

Показано, что процесс сорбции ионов Sr²⁺ силикатом кальция наилучшим образом описывается уравнением Фрейндлиха, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Величина максимальной сорбционной емкости A_m , рассчитанная по уравнению Ленгмюра, возрастает с увеличением температуры от 0.28 до 0.41 ммоль/г.

Установлено, что с увеличением температуры значительных изменений в кинетике извлечения Sr^{2+} не наблюдается.

Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, характеризуется довольно низким значением (до 7.5 кДж/моль), что говорит о незначительном изменении скорости реакции катионного обмена с изменением температуры, это подтверждено и экспериментальными данными.

Показано, что степень очистки водного раствора на основе дистиллированной воды при соотношениях твердой и жидкой фаз, равных 1:40, 1:100 и 1:400, составляет 96.8, 90.6 и 86.0%. Степень очистки из раствора ИПВ ниже, чем из раствора на основе дистиллированной воды, и не превышает 70.4%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3.

Анализ растворов на содержание ионов Sr²⁺ выполнен на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН и частично на оборудовании ЦКП Приморский центр локального, элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко придумали и разработали эксперимент, авторы Е.А. Нехлюдова, А.В. Перфильев, А.Н. Драньков синтезировали образ-

цы. Авторы О.О. Шичалин, Е.К. Папынов участвовали в обработке данных. Авторы С.Ю. Будницкий, Н.В. Зарубина, Ю.А. Паротькина провели исследования методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектрометрии. С.Б. Булановой выполнены теоретические расчеты. Автор Н.В. Иваненко участвовал в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Casacuberta N., Masque P., Garcia-Orellana J. et al. // Biogeosciences Discuss. 2013. V. 10. P. 3649. https://doi.org/10.5194/bg-10-3649-2013
- 2. Василенко И.Я., Василенко О.И. // Энергия: экономика, техника, экология. 2002. № 4. С. 26.
- 3. Strontium Contamination in the Environment // The Handbook of Environmental Chemistry / Eds. Pathak P., Gupta D.K. Springer, 2020. V. 88. 250 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4
- 4. Бахвалов А.В., Лаврентьева Г.В., Сынзыныс Б.И. // Биосфера. 2012. Т. 4. № 2. С. 206.
- 5. Алейникова М.Л., Клименко И.А. // Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья. М.: ВИЭМС, 1980. 23 с.
- Voronina A.V., Noskova A.Yu., Semenishchev V.S. et al. // J. Environ. Radioact. 2020. V. 217. Art. 106210. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106210
- Shubair T., Eljamal O., Tahara A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 288. P. 111026. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111026
- 8. Freire C.B., Tello C.C.O. // Rev. Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento. 2008. № 1. P. 1.
- Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu. et al. // Radiochem. 2017. V. 59. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1134/S1066362217010088
- Рябухина В.Г., Воронина А.В. // Х Рос. конф. с международным участием "Радиохимия 2018": Сб. тез. Санкт-Петербург, 17–21 сент. 2018 г. Санкт-Петербург, 2018. С. 249.
- Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Kapranov S.V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. V. 328. P. 1199. https://doi.org/10.1007/s10967-021-07718-8
- 12. Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А., Бурков И.С. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 497.

- 13. *Тананаев И.Г., Авраменко В.А.* // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2017. № 4. С. 33.
- Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. Р. 1579. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.] https://doi.org/10.1134/S0036023619120052
- 15. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Suponina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. Р. 946. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Супонина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 993.] https://doi.org/10.1134/S003602361608009X
- Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A. et al. // Waste Manage. 2006. V. 26. P. 260. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.01.019
- 17. Shrivastava O.P., Shrivastava R. // Cem. Concr. Res. 2001. V. 31. P. 1251.
- Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Крысенко Г.Ф. и др. // Техника и технология силикатов. 2012. Т. 19. № 1. С. 2.
- Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2003. 233 с.
- 20. Лотов В.А., Верещагин В.И., Косинцев В.И. и др. // Пат. РФ № 2133218. Опубл. 20.07.99. Бюл. № 20.
- 21. Баранова О.Ю. Защита водных объектов от техногенных радионуклидов сорбентами на основе опалкристобалитовых пород. Автореф. ... канд. тех. наук. Екатеринбург, 2006. 19 с.
- 22. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А. и др. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 661. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-14-661-666
- 23. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 11. Р. 2284. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724.] https://doi.org/10.1134/S0036024419110116
- 24. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Buravlev I.Yu. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 1. Р. 38. [Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буравлев И.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 23.] https://doi.org/10.1134/S003602442101009X
- 25. Yarusova S.B., Somova S.N., Kharchenko U.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. Р. 1135. [Ярусова С.Б., Сомова С.Н., Харченко У.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1025.] https://doi.org/10.1134/S0036023621080313

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+544.723

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ Na-ФОРМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

© 2022 г. П. С. Гордиенко^{*a*}, С. Б. Ярусова^{*a*, *b*, *, И. А. Шабалин^{*a*}, А. Б. Слободюк^{*a*}, Е. А. Нехлюдова^{*a*, *b*}, О. О. Шичалин^{*c*}, Е. К. Папынов^{*c*}, В. Г. Курявый^{*a*}, Н. В. Полякова^{*a*}, Ю. А. Паротькина^{*a*}}

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия ^bВладивостокский государственный университет экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия ^cДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 28.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы алюмосиликаты кальция, полученные путем химического модифицирования из синтетических наноструктурированных цеолитов Na-форм. Приведены данные по сорбционным свойствам алюмосиликатов кальция с соотношением SiO₂ : Al₂O₃ = 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1 и 10 : 1. Показано, что максимальная сорбционная емкость данных соединений в статических условиях из растворов без солевого фона по отношению к ионам Cs⁺ достигает 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г). Результаты, полученные в работе, позволяют рассматривать данные соединения как материалы, перспективные для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов.

Ключевые слова: алюмосиликаты кальция, химическое модифицирование, сорбция, цезий, максимальная сорбционная емкость

DOI: 10.31857/S0044457X22090045

введение

Долгоживущие радионуклиды представляют опасность для живых организмов при аккумулировании выше допустимых норм, и по многим элементам накоплено достаточно данных, доказывающих их негативное влияние на биологические объекты [1, 2]. Для устранения негативного воздействия на биосферные биологические объекты используются различные методы и материалы, позволяющие их концентрировать в форме высокостабильных соединений с последующей переработкой и захоронением. В связи с этим представляет интерес получение эффективных материалов для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов, в частности ¹³⁷Сs.

Широкое применение в качестве таких материалов нашли различные природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты) [3–10].

В работах [11–13] представлены данные по сорбции ионов Cs⁺ рентгеноаморфными наноструктурированными алюмосиликатами калия (KAlSi_xO_y·nH₂O, где x = 1-5, y = 2(x + 1)) в статических условиях, в том числе из растворов с различным солевым фоном. Изучены кинетические параметры сорбции и определена энергия активации процесса сорбции. Установлено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Cs⁺ в статических условиях при сорбции из растворов без солевого фона для KAlSi₃O₈·1.5H₂O достигает 3.7 ммоль/г, а коэффициент межфазного распределения (K_d) ионов при соотношении т : $\pi = 1$: 4000 достигает значения 1×10^5 мл/г. При этом алюмосиликаты аналогичного состава могут быть получены из различных кремнийсодержащих отходов, например, из отходов растительного производства [14].

В [15, 16] представлены результаты исследования сорбционных свойств синтетических алюмосиликатов кальция (**ACK**) по отношению к ионам Sr^{2+} и Cs^+ из различных по ионному составу водных растворов в статических условиях. Для получения ACK с соотношениями Al : Si = 2 : 2; 2 : 6; 2 : 10 первоначально синтезировали соли поликремниевой кислоты с заданным соотношением SiO₂ : M₂O (M – щелочной металл калий). Полученный раствор жидкого калиевого стекла смешивали с приготовленным раствором хлоридов кальция и алюминия в соотношении со стехиометрическими коэффициентами согласно уравнению (1):

8KOH +
$$n$$
SiO₂· k H₂O + CaCl₂ +
+ 2AlCl₃·6H₂O + H₂O = CaAl₂Si _{n} O_{($n+2$)2}· m H₂O + (1)
+ 8KCl + H₂O, где $n = 2$; 6; 10.

Авторами работы было замечено, что при описанном методе получения алюмосиликатов соотношение SiO₂ : Al₂O₃ выполняется в пределах ошибки измерений заданных мольных отношений по оксидам кремния и алюминия, но если суммарный заряд катионов превышает содержание алюминия в синтезируемом алюмосиликате, то из этого следует, что в составе получаемого вещества могут присутствовать другие фазы – гидроксиды или карбонаты. Если алюминий при замещении кремния находится в тетраэдрическом окружении кислорода в виде анионного комплекса, то в спектрах, по данным ЯМР, присутствуют пики, относящиеся к алюминию в октаэдрическом окружении кислорода, это является подтверждением наличия в исследуемом составе гидроксида алюминия. Полученные таким методом алюмосиликаты не являются однофазными, в составе конечных продуктов присутствуют и нерастворимые карбонаты кальция, которые взаимодействуют с сорбатом.

Данные соединения, получаемые из водных растворов низкотемпературным и быстрым способом, представляют перспективу в качестве сорбционного материала для извлечения ¹³⁷Cs из различных водных сред, а также могут использоваться в качестве неорганической основы для получения твердотельных матриц с целью надежной иммобилизации данного радионуклида, например, при кондиционировании отработанной формы сорбента [17–20]. Силикаты как сырье для таких матриц удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям (высокая химическая и радиационная устойчивость и механическая прочность) [21].

Известно, что соли поликремниевых (алюмокремниевых) кислот, к которым относятся алюмосиликаты, легко подвергаются химическому модифицированию, связанному с замещением катионов, компенсирующих избыточный заряд алюмокислородного тетраэдра, катионами солей более сильных кислот.

Авторами настоящей работы синтезированы алюмосиликаты Na-формы с заданным отношением SiO₂: Al₂O₃, равным 2: 1; 4: 1; 6: 1; 8: 1; 10: 1 с последующим их химическим модифицированием ионами кальция. Химическое модифицирование алюмосиликатов Na-формы осуществляли путем обработки в растворе соли кальция при температуре не более 100°С. После модифицирования было проведено сравнение степени замещения ионов Na⁺ кальцием, при одинаковых условиях обработки были получены данные по составу, морфологии, сорбционным свойствам алюмосиликатов кальция с различным отношением SiO₂ : Al₂O₃ по отношению к ионам Cs⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и химическое модифицирование образиов. В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями SiO₂: Al₂O₃ = 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1 использовали следующие реагенты: AlCl₃·6H₂O (ч., ГОСТ 2463-80), кислоту кремниевую водную SiO₂ · \cdot nH₂O (ГОСТ 4214-78), NaOH (ч. д. а.), CaCl₂ (ч.).

алюмосиликатного состава Образцы $M_2Al_2Si_{2k}O_{2(2k+2)} \cdot nH_2O$ (M = Na; k = 1, 2, 3, 4, 5) c изменяющимся соотношением компонентов SiO₂ : : Al₂O₂ (2:1:4:1:6:1:8:1:10:1) были синтезированы путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем $M_{\star} = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = = Na) и последующим смешением полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получать алюмосиликаты с заданным значением k = Si/Al и конечным значением рН раствора, равным 7. На рис. 1 приведена зависимость состава алюмосиликата (точки пересечения с осью абсцисс) от модуля жидкого стекла при получении из растворов с конечным значением рН раствора, равным 7.

Выбранные условия выполняются, если приготовленный раствор жидкого стекла имеет модуль $M_{\rm m} = 1/2k$, а компоненты взяты согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения (2):

$$4M_{2}O + 2kSiO_{2} + 2AICI_{3} =$$

= M₂Al₂Si_{2k}O_{2(2k+2)} + 6MCl. (2)

Образовавшийся осадок отделяли от раствора через фильтр "синяя лента"; при промывке в фильтрате проводили контроль на наличие ионов хлора. Осадки высушивали до постоянного веса при температуре 100–105°С.

Для получения цеолитов Са-формы исходные алюмосиликаты Na-формы выдерживали в насыщенном растворе хлорида кальция в течение 2 ч при слабом кипении. Затем осадок отделяли от раствора через фильтр "синяя лента", промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора и сушили при температуре 105°C.

Опыты по сорбции. Опыты по сорбции ионов Cs⁺ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 100, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Cs^+ до 75 ммоль/л при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (Ika Werke, Германия) в течение 3 ч.

Методы анализа. Количество кристаллизационной воды в полученных цеолитах (табл. 1) определяли по разнице веса образца, высушенного при температуре 100–105°С, и образца, отожженного при 800°С. Расчет кристаллизационной воды проводили и по термограммам, полученным с использованием дериватографа Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдей фирмы МОМ (Венгрия) (точность определения температуры $\pm 5^{\circ}$ С) при отжиге образцов до 800°С при скорости 5 град./мин в открытом платиновом тигле на воздухе.

Для количественного определения элементного состава синтезированных алюмосиликатов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Навеску образна растирали в агатовой ступке с борной кислотой (2:1 по весу) и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку-излучатель прессовали в течение 2 мин при давлении 5000 кг, после чего помещали в спектрометр и проводили измерения. Время экспозиции 100 с в каждом энергетическом канале, источник излучения рентгеновская трубка с Rh-анодом, расчет концентрации элементов производили по методу фундаментальных параметров с помощью программного комплекса спектрометра без учета легких элементов. Относительная погрешность определения элементного состава не превышала $\pm 10\%$.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Сорбтометр-М (Россия).

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в Си K_{α} -излучении. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.



Рис. 1. Зависимость состава алюмосиликатов с заданным k от M_{*} жидкого стекла для системы $M_2O-SiO_2-AlCl_3-H_2O$: $1-MAlSiO_4$; $2-MAlSi_2O_6$; $3-MAlSi_3O_8$; $4-MAlSi_4O_{10}$; $5-MAlSi_5O_{12}$.

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава выполнены на электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi \$5500 (Япония).

Спектры ЯМР ²⁷Al, ²⁹Si, ¹Н записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 ($B_0 = 7$ Тл) (Германия) с применением методики вращения образца под магическим углом (**BMV**) со скоростью 12 кГц. Регистрацию спектров ЯМР ²⁷Al проводили методом эха Хана, в качестве внешнего эталона использовали разбавленные водные растворы AlCl₃ · 6H₂O (ион [Al(H₂O)₆]³⁺) и NaCl. Для регистрации спектров ²⁹Si применяли метод кросс-поляризации ²⁹Si-{¹H} с подавлением взаимодействий ²⁹Si-¹H, а химические сдвиги ²⁹Si и ¹Н отсчитывали от сигнала тетраметилсилана. Точность определения химических сдвигов со-

Таблица 1. Элементный состав, содержание кристаллизационной воды и удельная поверхность алюмосиликатов Na-формы

Формула	H ₂ O _{крист} , моль	Эле	Удельная		
		Na	Si	Al	поверхность S_{yg} , M^2/Γ
NaAl ₂ Si ₂ O ₈	3.0	18.7	42.1	39.0	254.5
NaAl ₂ Si ₄ O ₁₂	3.4	13.3	56.8	29.8	143.9
NaAl ₂ Si ₆ O ₁₆	4.5	13.7	63.5	22.6	225.6
$NaAl_2Si_8O_{20}$	5.5	9.5	70.9	19.5	154.0
NaAl ₂ Si ₁₀ O ₂₄	6.0	6.9	77.0	16.1	304.9



Рис. 2. СЭМ-изображения алюмосиликата натрия.

ставляла 1 м.д., определения интегральных интенсивностей сигналов – 10%.

Содержание ионов Cs^+ в исходных растворах и фильтратах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на двухлучевом спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0.01 мкг/мл.

Сорбционную емкость (*A*_c, ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_{\rm c} = \frac{(C_{\rm \mu cx} - C_{\rm p})}{m} V, \qquad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов Cs⁺ в растворе, ммоль/л; C_{p} – равновесная концентрация ионов Cs⁺ в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исходных и модифицированных алюмосиликатов

На всех рентгенограммах образцов алюмосиликатов Na-формы с соотношением SiO_2 : Al_2O_3 от 2 до 10 наблюдаются широкие максимумы в

диапазоне малых углов 20. Отсутствие четких брэгговских пиков подтверждает рентгеноаморфность образцов, что определяется их низкой степенью кристаллизации и наноразмерностью кристаллитов. Установлено, что с увеличением соотношения SiO_2 : Al_2O_3 в ряду отношений 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1 последовательно увеличиваются межплоскостные расстояния от 3.359 до 3.711 Å.

Данные по составу, удельной поверхности и содержанию кристаллизационной воды в полученных образцах приведены в табл. 1.

Полученные образцы состава $M_2Al_2Si_xO_{2(x+4)}\cdot nH_2O$ (M = Na) представляют собой нанодисперсные порошки с развитой поверхностью, состоящие из частиц размером 10–20 нм, сросшихся в агломераты. На рис. 2 приведены СЭМ-изображения образца наноструктурированного алюмосиликата натрия с соотношением SiO₂ : $Al_2O_3 = 2 : 1$. Принципиальных различий в морфологии образцов с различным соотношением SiO₂ : Al_2O_3 не обнаружено.

Для исследуемых алюмосиликатов натрия установлено увеличение удельной поверхности с ростом отношения SiO_2 : Al_2O_3 , которое достигает более 300 м²/г (табл. 1).

Таблица 2. Элементный состав цеолитов Са-формы, полученных в результате модифицирования алюмосиликатов Na-формы

Соотношение SiO_2 : Al_2O_3	Предполагаемая	Элементный состав, мас. % (моль)				
в исходном алюмосиликате Na-формы	формула	Na	Ca	Si	Al	
2:1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	—	27.0 (0.67)	28.5 (1.0)	32.6 (1.2)	
4:1	$CaAl_2Si_4O_{12}$	—	24.4 (0.61)	50.9 (1.8)	24.1 (0.89)	
6:1	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆	—	22.0 (0.55)	53.1 (1.9)	21.2 (0.78)	
8:1	CaAl ₂ Si ₈ O ₂₀	—	19.6 (0.49)	63.8 (2.3)	15.9 (0.58)	
10:1	CaAl ₂ Si ₁₀ O ₂₄	_	14.4 (0.36)	68.5 (2.5)	17.1 (0.63)	



Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ исследованных алюмосиликатов кальция: $a - {}^{27}Al$, $6 - {}^{29}Si$, $B - {}^{1}H$ (SiO₂ : Al₂O₃ = 2 : 1 (1); 4 : 1 (2); 6 : 1 (3); 8 : 1 (4); 10 : 1 (5)).

Элементный состав цеолитов Са-формы, полученных в результате модифицирования алюмосиликатов Na-формы, с соответствующим соотношением SiO₂: Al₂O₃ приведен в табл. 2.

При таком методе химического модифицирования исходного алюмосиликата натрия в полученных образцах алюмосиликатов кальция натрия не обнаружено, удельная поверхность образцов уменьшается в 2–2.5 раза. Полное замещение катионов натрия кальцием в алюмосиликатах Nаформы следует объяснить близостью ионных радиусов (Са – 0.104 нм, Na – 0.116 нм). Морфология алюмосиликатов кальция после модифицирования от исходных алюмосиликатов Na-формы не отличается.

ЯМР-исследование алюмосиликатов

Спектры ЯМР 27 Аl (рис. 3а, табл. 3) содержат сигналы вблизи ~ 0 и ~ 50 м.д., которые могут быть

отнесены к окта- и тетракоординированным атомам алюминия соответственно [22, 23]. Сигналы тетракоординированных атомов имеют большую интенсивность и более заметны вследствие их меньшей ширины. Интенсивность этих сигналов увеличивается с ростом содержания кремния в образце, и для состава $CaAl_2Si_{10}O_{24}$ определить наличие сигнала вблизи 0 м.д. становится затруднительным.

Спектры ЯМР ВМУ ²⁹Si исследованных соединений (рис. 36) содержат по одному широкому сигналу, положение которого систематически зависит от состава образца и определяется соотношением структурных фрагментов Si–O–Si и Si–O–Al. Если для состава CaAl₂Si₁₀O₂₄ сигнал имеет сдвиг – 98.5 м.д., то для CaAl₂Si₂O₈ положение сигнала составляет – 86.5 м.д.

N⁰	Соотицациа	Компонент	1 (тетраэдр)	Компонент 2 (октаэдр)			
соединения	Соединение	х. с.*, м. д.	площадь, %	Х. С., М. Д.	площадь, %		
1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	47	60	-6	40		
2	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂	44	58	-11	42		
3	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆	48	76	-5	24		
4	CaAl ₂ Si ₈ O ₂₀	48	80	-8	20		
5	$CaAl_2Si_{10}O_{24}$	49	85	-6	15		

Таблица 3. Параметры ЯМР спектров ²⁷Аl

* Химический сдвиг.

Брутто-формула	Н ₂ О _{крист} , моль	Элементный состав, мас. % (моль)				Удельная поверхность
		Si	Al	Ca	Фазовый состав, %	<i>S_{yд}</i> , м ² /г (относительная плотность <i>d</i> , г/см ³)
$Ca_{0.67}AI_{1.20}Si_{1.0}O_{3,44}(OH)_{1.44}(CO_3)_{0.31}$	4	28.5 (1.0)	32.6 (1.2)	27.0 (0.67)	Аморфная фаза (68.5%), гидроокись Al(OH) ₃ (23.8%), кальцит CaCO ₃ (7.7%)	81.0 (2.08)
$Ca_{0.61}Al_{0.89}Si_{1.8}O_{4.63}(OH)_{1.12}(CO_3)_{0.35}$	5	50.9 (1.8)	24.1 (0.89)	24.4 (0.61)	Аморфная фаза (77%), гидроокись Al(OH) ₃ (15.5%), кальцит CaCO ₃ (7.5%)	67.5 (2.2)
$Ca_{0.55}Al_{0.78}Si_{1.9}O_{4.98}(OH)_{0.56}(CO_3)_{0.25}$	6	53.1 (1.9)	21.2 (0.78)	22.0 (0.55)	Аморфная фаза (86.1%), гидроокись Al(OH) ₃ (8.3%), кальцит CaCO ₃ (5.6%)	71.8 (2.03)
$Ca_{0.49}Al_{0.58}Si_{2.3}O_{5.53}(OH)_{0.35}(CO_3)_{0.26}$	7	63.8 (2.3)	15.9 (0.58)	19.6 (0.49)	Аморфная фаза (89.6%), гидроокись Al(OH) ₃ (5%), кальцит CaCO ₃ (5.4%)	123.3 (1.99)
$Ca_{0.36}Al_{0.63}Si_{2.5}O_{6.07}(OH)_{0.28}(CO_3)_{0.09}$	8	68.5 (2.5)	17.1 (0.63)	14.4 (0.36)	Аморфная фаза (94.4%), гидроокись Al(OH) ₃ (3.8%), кальцит CaCO ₃ (1.8%)	134.3 (2.0)

Таблица 4. Фазовый, элементный состав и удельная поверхность алюмосиликатов кальция (образцы после сушки при температуре 105°C)

Спектры MAS ЯМР ¹Н содержат сигналы в области 4.6—4.8 м.д., составные для образцов $CaAl_2Si_6O_{16}$ и $CaAl_2Si_8O_{20}$.

Исходя из данных элементного состава и спектров ЯМР, содержание ионов Ca^{2+} в образцах находится в избытке. Если учесть, что часть атомов Al находится в тетраэдрической координации (до 60-80%) и относится к цеолиту, то такое же количество зарядов в мольном отношении должно быть компенсировано зарядами катионов, в данном случае кальция, а избыточную часть кальция следует отнести к карбонату кальция, получаемому в процессе синтеза, что подтверждается экспе-



Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cs⁺ образцами алюмосиликатов кальция с соотношением SiO₂ : Al₂O₃ = = 2 : 1 (1); 4 : 1 (2); 6 : 1 (3); 8 : 1 (4); 10 : 1 (5).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

риментами. Остаточную долю Al (20–40%), находящегося в октаэдрической координации с кислородом, следует отнести к гидроксиду Al(OH)₃.

Таким образом, полученные соединения следует представить в виде фазового и элементного состава, представленного в табл. 4.

Сорбция ионов Cs⁺

Зависимости сорбционной емкости образцов алюмосиликатов кальция от исходной концентрации ионов Cs⁺ в растворе приведены на рис. 4.

Для определения параметров изотерм экспериментальные данные по сорбции были обработаны в координатах линейного уравнения Ленгмюра:

$$1/A_{\rm c} = [1/(A_{\rm m}K_{\rm n}C_{\rm p})] + 1/A_{\rm m}, \quad (y = ax + b), \qquad (4)$$

где A_c (A_m) — сорбционная (максимальная) емкость, ммоль/г; K_{π} —константа Ленгмюра, л/ммоль; C_p — равновесная концентрация, ммоль/л.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра представлены в табл. 5. Видно, что модель Ленгмюра является подходящей для описания сорбции ионов Cs⁺ исследуемыми соединениями, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Полученные данные показывают определенные различия в величинах максимальной сорбционной емкости между образцами в зависимости от соотношения SiO_2 : Al_2O_3 . Для алюмосиликатов **3–5** сорбционная емкость по ионам Cs^+ вы-

Соотничание	Параметры уравнения Ленгмюра					
Соединение	A_m , ммоль/г	<i>k</i> , л/ммоль	<i>R</i> ²			
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	0.841	0.11	0.9842			
CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂	0.844	0.21	0.9900			
CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆	1.45	1.18	0.9924			
CaAl ₂ Si ₈ O ₂₀	1.37	0.55	0.9776			
$CaAl_2Si_{10}O_{24}$	1.34	0.39	0.9772			

Таблица 5. Параметры уравнений Ленгмюра при сорбции ионов Cs⁺ алюмосиликатами

ше, чем для образцов **1** и **2**. Наибольшее значение сорбционной емкости A_{max} установлено для образца **3** и достигает значения 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г) (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и изучен ряд наноструктурированных алюмосиликатов кальция, полученных из алюмосиликатов Na-формы с соотношением SiO₂: Al₂O₃ = 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1. Установлено, что алюмосиликаты кальция рентгеноаморфны, имеют величину удельной поверхности от 67 до 134 м²/г, которая увеличивается с ростом соотношения SiO₂ : Al₂O₃. Определен фазовый, элементный состав, изучена морфология полученных соединений.

Процесс сорбции ионов Cs⁺ в рассматриваемых условиях описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость наблюдается у синтезированного алюмосиликата кальция с отношением SiO₂ : Al₂O₃ = 6 : 1 и составляет 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г).

Показано, что сорбенты на основе алюмосиликатов кальция, полученные путем химического модифицирования алюмосиликатов Na-формы при их обработке в растворе хлорида кальция, могут быть рекомендованы в качестве эффективных сорбентов для очистки водных растворов в статических условиях от ионов Cs⁺.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3.

Атомно-абсорбционный анализ выполнен на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова придумали и разработали эксперимент, авторы И.А. Шабалин и Е.А. Нехлюдова синтезировали образцы. А.Б. Слободюком проведено ЯМР-исследование образцов. Авторы О.О. Шичалин, Е.К. Папынов участвовали в обработке данных и в написании текста статьи. В.Г. Курявым исследованы морфологические характеристики образцов. Н.В. Поляковой выполнен анализ элементного состава образцом с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода. Ю.А. Паротькина провела исследования методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Impact of Cesium on Plants and the Environment / Eds. Gupta D.K., Walther C. Switzerland: Springer Int. Publ., 2017. 319 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41525-3
- 2. Strontium Contamination in the Environment // The Handbook of Environmental Chemistry / Eds. Pathak P., Gupta D.K. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020. V. 88. 250 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4
- Borai E.H., Harjula R., Malinen L. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 416. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.033
- Singh B.K., Tomar Radha, Kumar Sumit et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 771. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.007
- Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. // Sci. Total Environ. 2018. V. 610–611. P. 511. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122
- Lee N.K., Khalid H.R., Lee H.K. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 242. P. 238. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.030
- 7. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4. С. 80. https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89
- Леонтьева Т.Г., Москальчук Л.Н., Баклай А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 726. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/599
- 9. Palchik N.A., Razvorotneva L.I., Moroz T.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. Р. 308. [Пальчик Н.А., Разворотнева Л.И., Мороз Т.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 251.] https://doi.org/10.1134/S003602361903015X
- Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. Р. 1579. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.] https://doi.org/10.1134/S0036023619120052
- Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalin I.A. et al. // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 6. Р. 607. [Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518.] https://doi.org/10.1134/S1066362214060051

- 12. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 4. Р. 581. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 2.] https://doi.org/10.1134/S0040579518040127
- Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. Р. 1151. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1217.] https://doi.org/10.1134/S0020168518110079
- Yarusova S.B., Gordienko P.S., Panasenko A.E. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. Р. 333. [Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 278.] https://doi.org/10.1134/S003602441902033X
- Gordienko P.S., Shabalin I.A., Suponina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. Р. 946. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Супонина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 993.] https://doi.org/10.1134/S003602361608009X
- Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. Р. 2022. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1534.] https://doi.org/10.1134/S0036024416100125

- Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Yu. et al. // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. Р. 185. [Шичалин О.О., Папынов Е.К., Майоров В.Ю. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 135.] https://doi.org/10.1134/S1066362219020097
- Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A. et al. // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 3. P. 3808. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.164
- Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 369. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.016
- 20. *Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 2021. V. 53. № 7. P. 2289. https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024
- 21. Orlova A.I., Ojovan M.I. // Materials. 2019. V. 12. P. 2638. https://doi.org/10.3390/ma12162638
- Fitzgerald J., Piedra G., Dec S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 7832. https://doi.org/10.1021/ja970788u
- Ejeckam R.B., Sheriff B.L. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1131. https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1131

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 616-77+666.32/.36+621.762.073+621.762.53

ГИБРИДНЫЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

© 2022 г. О. О. Шичалин^{*a*}, *, А. Е. Тарабанова^{*a*}, Е. К. Папынов^{*a*}, А. Н. Федорец^{*a*}, И. Ю. Буравлев^{*a*}, О. В. Капустина^{*a*}, З. Э. Корнакова^{*a*}, В. В. Грибова^{*a*}, С. С. Грибанова^{*a*}

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

*e-mail: oleg_shich@mail.ru Поступила в редакцию 21.03.2021 г. После доработки 11.04.2022 г. Принята к публикации 13.04.2022 г.

Исследован способ твердофазного синтеза керамического волластонита в условиях гибридного микроволнового разогрева с использованием природного возобновляемого сырья в виде морских раковин как источника $CaCO_3$ с добавкой коммерческого порошка SiO_2 . Методами РФА, РЭМ, ТГА и ЭДС изучено влияние времени механической гомогенизации и условия химического взаимодействия сырьевых компонентов с учетом формирования требуемого фазового состава. Исследовано влияние температуры ($800-1150^{\circ}C$) и времени (15-60 мин) спекания на состав и структуру образцов керамического волластонита, в том числе в присутствии упрочняющей добавки тетрабората натрия. Проведена оценка формирования слоя апатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) на поверхности полученных образцов в условиях их контакта с искусственной плазмой крови человека с целью подтверждения биосовместимых свойств данных материалов. Предложенный способ синтеза представляет перспективу для получения химически чистого ценного биоматериала в виде синтетического волластонита с возможностью рационального использования биогенного сырья.

Ключевые слова: биоматериалы, биокерамика, силикат кальция, морские раковины, реакционный синтез, СВЧ-разогрев

DOI: 10.31857/S0044457X22090124

введение

Неорганические материалы занимают ключевое место в создании современных биоматериалов, представляющих основу биотехнологий для потребностей персонализированной медицины [1]. Быстрорастущие темпы развития современной индустрии биоматериалов призваны улучшить качество жизни и долголетие людей. Важной задачей химического синтеза является получение биоматериалов высокой степени чистоты с применением доступных ресурсосберегающих технологий, в частности, основанных на использовании природного возобновляемого сырья, включая ресурсы мирового океана [2]. Например, морские губки, кораллы, скелеты морских ежей и каракатиц, морских раковин и многое другое являются превосходными сырьевыми источниками неорганических соединений как для получения биосовместимых материалов высокой чистоты [2, 3], так и в качестве темплатов для создания биоструктур сложной архитектуры [4]. Аналогично следует рассматривать и растительное сырье или отходы его переработки, которые являются объектом ценных компонентов для химического синтеза: цитрусовые, злаковые, орехоплодные и другие культуры [5–7].

Учитывая вышесказанное, в настоящей работе рассматривается возможность применения природного возобновляемого сырья в виде морских раковин как источника карбоната кальция (CaCO₃) с целью синтеза химически чистого волластонита различной модификации (CaSiO₃). Синтетический волластонит широко используется в качестве биоактивной основы и наполнителя при изготовлении керамических имплантатов для костной реконструктивной и регенеративной хирургии в стоматологии, ортопедии, челюстно-лицевой пластике и др. [8–10]. Востребованность волластонита для биомедицинских задач определяется его гидрофильной природой, которая способствует образованию слоя апатита на его поверхности в условиях пребывания в биоорганической среде, куда происходит активный вынос (обмен) ионов Ca²⁺ и SiO₃²⁻ [11-14]. Доказано, что эти ионы способны регулировать пролиферацию, дифференциацию остеобластов и экспрессию ге-

нов маркеров костной ткани, таких как ВМР-2, RUNX2, трансформирующий фактор роста (TGF-β), ALP и остеокальцин [16]. Ионы кремния принимают участие в формировании внеклеточного матрикса и играют решающую роль в активации или деактивации митоген-активируемой протеинкиназы (МАРК) и сигнального пути МАРК белок р38 [17]. Данные факторы обусловливают наличие биоактивных свойств волластонита, который активизирует остеоиндукцию и остеогенез, а также связывается с костной тканью посредством процесса "связывающего остеогенеза", как показано в работах [18, 19], а также доказано в наших недавних исследованиях на моделях in vitro и in vivo [20-23].

Получение синтетического волластонита с различной морфологией и микроструктурой можно осуществлять с применением золь-гель метода, гидротермальной и осадительной технологий [24-26]. Данные подходы являются простыми в реализации и позволяют варьировать дисперсность и форму кристаллитов, кривизну и шероховатость поверхности. Формирование объемных структурированных материалов в виде биокерамик на основе волластонита успешно реализуется консолидацией порошков традиционными способами холодного прессования с последующей термообработкой [27], горячим и горячим изостатическим прессованием [28], а также нетрадиционным способом искрового плазменного спекания [29-32]. При этом привлекательным способом является твердофазный синтез волластонита из реакционной смеси сырьевых компонентов, например, при индукционном нагреве смеси $CaCO_3$ и SiO_2 при температуре 1320°C [33], смеси CaO и SiO₂ в различных соотношениях при 1000-1200°С [34]. Используют также природные компоненты и/или различные отходы: яичную скорлупу и рисовую шелуху при 850°С в присутствии связующего поливинилового спирта для получения керамики [11], золу после сжигания медицинских отходов и переработанное стекло при 950°С [35], отходы борно-кислотного производства при 900-1000°С [36]. Очевидная перспектива была продемонстрирована исследователями при использовании микроволнового разогрева для синтеза волластонита из яичной скорлупы в присутствии коммерческого порошка SiO_2 [37]. В отмеченной работе было показано, что начальная температура реакционного формирования волластонита составляла 800°С, что указывает на очевидную перспективность такого подхода с точки зрения технологических режимов процесса по сравнению с известными способами. В частности, более высокий интерес может представлять микроволновой разогрев гибридного типа, сопровождающийся дополнительно индукционным нагревом, обеспеченным за счет использования поглощающего СВЧ-энергию материала,

размещенного в микроволновой печи в виде камеры разогрева, в которую помещено сырье.

Цель работы — исследование твердофазного синтеза керамического волластонита с использованием природного возобновляемого сырья в виде морских раковин с применением гибридного микроволнового разогрева. Перспектива способа обусловлена возможностью освоения ценного биосырья с получением химически чистого биоматериала экологически привлекательным способом неорганического синтеза для решения важных задач биомедицины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Раковины ракушек (морской гребешок *Chlamys farreri nipponensis*), оксид кремния (SiO₂), тетраборат натрия (Na₂B₄O₇·7H₂O), KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂, CaCl₂ и Na₂SO₄, тригидроксиметиламинометан (**ТРИС**).

Методика синтеза. Синтез волластонита проводили путем предварительного получения гомогенизированной смеси из порошка, полученного из морских раковин на основе карбоната кальция $(CaCO_3)$, и коммерческого SiO₂ в мольном соотношении 1:1. которую получали измельчением в планетарной мельнице со скоростью 750 об./мин. Для исследования отбирали пробы при различном времени измельчения: 15, 30, 60, 120, 180, 240 и 600 мин. Далее пробы порошков массой по 1 г, полученные при 180, 240 и 600 мин, подвергали холодному одноосному прессованию при 200 МПа с последующим микроволновым спеканием в установке FlexiWAVE с двумя магнетронами с частотой генерации 2.45 Гц и максимальной мощностью 2.4 кВ, оснащенной камерой спекания на основе СВЧ-поглощающего материала карбида кремния, при температурах спекания 800-1200°С со скоростью спекания 20 град./мин и временем выдержки 30-60 мин. Дополнительно была получена серия аналогичных образцов с добавлением при механическом перемешивании 10 мас. % тетрабората натрия для снижения температуры синтеза.

Уравнение химической реакции:

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2^{\uparrow}.$$
 (1)

Методика оценки биосовместимости образцов. Исследование заключалось в оценке формирования слоя апатита $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ на поверхности образцов керамического волластонита в условиях их контакта с искусственной плазмой крови человека (ИПК). Раствор ИПК готовили по следующей методике: в пластиковый контейнер с плоским дном наливали 700 мл дистиллированной воды, в которой растворяли реагенты в следующем порядке: NaCl (8 г/л), NaHCO₃ (0.35 г/л), KCl (0.224 г/л), K₂HPO₄·3H₂O (0.228 г/л), MgCl₂ (0.256 г/л), CaCl₂ (0.278 г/л), Na₂SO₄ (0.071 г/л), (CH₂OH)₃CNH₂ (6.057 г/л). Последний (восьмой) реагент – ТРИС – добавляли постепенно, чтобы избежать помутнения раствора. Корректировали рН раствором 1 М НСІ в пределах 7.4. Далее раствор ИПК доводили до метки в колбе на 1000 мл и использовали в исследовании.

Образцы керамики помещали в пробы данного раствора, температуру которого поддерживали постоянной в термостате при 36°С, и выдерживали в течение 3 и 7 сут.

Характеристика методов исследования. Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (**РФА**) при следующих параметрах: Си*K*_α-излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å, диапазон углов съемки 5°-80°, шаг сканирования 0.02°, скорость регистрации спектров 5 град./мин на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе DTG-60H Shimadzu (Япония) в платиновых тиглях с проколотой крышкой в токе сухого аргона (20 мл/мин) в интервале температур 35-1300°С при скорости нагрева 10 град./мин. Изображения структуры исследуемых материалов получали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе CrossBeam 1540 XB Carl Zeiss (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС-анализ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние времени механического измельчения

При исследовании влияния времени механического измельчения на состав порошковой смеси на основе CaCO₃ и SiO₂ установлено, что на начальном этапе измельчения состав образца представлен смесью кристаллических фаз Са(OH₂), СаО и количественно преобладающей фазы СаСО₃ (рис. 1). При последующем увеличении времени измельчения происходит уменьшение интенсивности вторичных фаз с преобладанием основной карбонатной фазы, которая остается монофазой в образце после 10-часовой обработки в планетарной мельнице. В связи с продолжительным измельчением происходит аформизация исходных порошков. В веществах с развитой предрасположенностью к высокоэнтропийному состоянию наноструктурирование под действием механического измельчения часто сопровождается аморфизацией вследствие образования структурных дефектов и механических деформаций при многократных межчастичных столкновениях, растяжении, дроблении [38-40].

Согласно данным РФА, проведение длительного перемешивания смеси нецелесообразно, так как происходит аморфизация вещества. При этом



Рис. 1. Дифрактограммы образцов исходной смеси после различного времени механического измельчения.

требуемая для синтеза фаза $CaCO_3$ является преобладающей в смеси, а примеси $Ca(OH_2)$ и CaO также будут вступать в химическое взаимодействие с SiO₂ при формировании волластонита.

На РЭМ-изображениях видно, что размол образцов в планетарной мельнице в течение 15 мин приводит к образованию агломератов размером не более 20 мкм (рис. 2а), состоящих из частиц нанометрового размера (рис. 26, 2в).

Влияние температуры и времени нагрева

С целью установления условий протекания химического взаимодействия между компонентами исходной смеси CaCO₃ и SiO₂ по уравнению (1) проведен термогравиметрический анализ. Как видно из кривых ТГА (рис. 3), потеря массы в диапазоне от комнатной температуры до 1200°С составила 26.2%. Эти изменения сопровождались эндотермическими пиками при различных температурных диапазонах в следующей последовательности: 135, 448, 751°С и одним экзотермическим эффектом при 897°С. Первая зафиксированная потеря массы (5.1%) в пределах до 300°С вызвана удалением свободной и физически адсорбированной воды, на что указывает эндотермический пик с центром около 135°С на кривой ДТА. Второй эффект потери массы (6.4%) от 415 до ~570°С может быть отнесен к дегидроксилированию Са(ОН)₂. Эта потеря сопровождается эндотермическим пиком с максимумом около 448°С на кривой ДТА. Дальнейшая убыль массы (12.5%), зарегистрированная в диапазоне темпе-



Рис. 2. РЭМ-изображения образцов исходной смеси после механического размола в планетарной мельнице в течение 15 мин.



Рис. 3. Дериватограмма исходной смеси, изготовленной из морских раковин и диоксида кремния (CaCO₃ и SiO₂), прокаливание на воздухе.

ратур от 600 до 800°С, сопровождалась двумя эндотермическими пиками при 700 и 751°С. Первый эндотермический пик связан с удалением CO_2 при разложении аморфного CaCO₃, а второй – с потерей CO₂ при разложении более кристаллического CaCO₃. Видно, что на кривой ДТА при температуре 897°С имеется экзотермический пик, что соответствует образованию кристаллического волластонита, как показано в работе [32].

Спекание предварительно спрессованной исходной смеси $CaCO_3$ и SiO_2 , полученной измельчением в планетарной мельнице в течение 15 мин, проводили при 700, 800, 1000 и 1150°С в условиях гибридного микроволнового разогрева. На рентгенограмме (рис. 4) видно, что при увеличении температуры микроволнового разогрева интенсивность пика, соответствующего фазе оксида кальция, увеличивается, что свидетельствует о разложении CaCO₃, количество которого присутствует в избытке в составе смеси. Образование фазы волластонита в α -форме (α -CaSiO₃) наблюдается при температуре 1150°C, данный образец обладает большей механической прочностью и сохраняет свою целостность, в отличие от других образцов, которые механически неустойчивы.

При увеличении времени спекания (15, 30, 60 мин) смеси $CaCO_3$ и SiO_2 при максимальной температуре 1150°С наблюдается формирование



Рис. 4. Дифрактограммы образцов исходной смеси CaCO₃ и SiO₂, полученной механическим измельчением в течение 15 мин и полученных на его основе керамик после микроволнового разогрева в течение 5 мин.

смеси фаз α -CaSiO₃ и β -CaSiO₃ волластонита, а также фазы силиката кальция Ca₂SiO₄, как следует из данных РФА (рис. 5).



Рис. 5. Дифрактограммы образцов керамик, полученных на основе смеси $CaCO_3$ и SiO₂ в условиях микроволнового разогрева при различном времени выдержки при 1150°С.

Методом РЭМ установлено, что керамика, полученная спеканием в течение 30 мин, имеет пористую структуру, сформированную наноразмер-



Рис. 6. РЭМ-изображения образцов керамики, полученных на основе смеси CaCO₃ и SiO₂ в условиях микроволнового разогрева при 1150°C в течение 30 мин выдержки: а, б – без добавок; в, г – в присутствии добавки тетрабората натрия 10 мас. %.


Рис. 7. Дифрактограммы образцов керамики, полученных на основе смеси CaCO₃ и SiO₂ в условиях микроволнового разогрева при 1150°С в течение 30 мин выдержки: *1* – без добавок, *2* – в присутствии добавки тетрабората натрия 10 мас. %.

ным спеченным зерном (рис. 6а, 6б). Крупных агломератов и монолитных областей не наблюдается. Дополнительное введение в исходную смесь 10 мас. % тетрабората натрия (буры) перед спеканием приводит к формированию непористого образца монолитной структуры (рис. 6в, 6г). Однако добавка позволяет повысить механическую прочность керамики.

На рис. 7 приведены дифрактограммы образцов керамики, где показано, что добавление тетрабората натрия способствует образованию волластонита в β - и α -форме, но в отсутствие промежуточной фазы силиката кальция Ca₂SiO₄.

Оценка биосовместимости образцов керамики

Проведена оценка формирования слоя апатита (Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂) на поверхности образцов керамического волластонита в условиях их контакта с искусственной плазмой крови человека. Данное исследование является косвенным доказательством биосовместимости и биоактивности материалов на основе волластонита, состав которых участвует в синтезе апатита в минерализованном модельном растворе крови. Согласно полученным данным микроскопии (рис. 8), морфология поверхности образцов керамического волластонита значительно изменяется при выдержке в растворе ИПК. При выдержке в течение 3 и 7 сут наблюдается постепенное нарастание нового слоя на поверхности образцов, который повторяет морфологию исходной поверхности до помещения в раствор ИПК. В случае волластонита, представленного пористой структурой наноразмерного спеченного зерна (рис. 6а, 6б), его поверхность обрастает рифленым слоем, повторяющим округлую форму частиц (рис. 8а, 8б). Поверхность волластонита с добавкой тетрабората натрия (рис. 5в, 5г), напротив, обрастает монолитным новообразо-



Рис. 8. РЭМ-изображения образцов керамики, полученных на основе смеси: а, б – без добавок; в, г – в присутствии добавки тетрабората натрия 10 мас. % и выдержанных в искусственной плазме крови в течение разного времени, а также ЭДС-карты распределения элементов на поверхности данных образцов.

ванным слоем (рис. 86) По данным ЭДС-анализа (рис. 8), в составе равномерно распределенного новообразованного слоя на поверхности образцов керамики присутствуют фосфор и кальций, что соответствует образованию апатита, синтезированного при контакте с ИПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован способ твердофазного синтеза керамического волластонита в условиях гибридного микроволнового разогрева с использованием природного возобновляемого сырья в виде морских раковин как источника СаСО3 с добавкой коммерческого порошка SiO₂. Методами РФА, СЭМ, ТГА и ЭДС, во-первых, установлено, что оптимальная длительность гомогенизации компонентов сырьевой (CaCO₃ и SiO₂) смеси механическим измельчением составляет 15 мин. так как при увеличении длительности данного цикла до 10 ч происходит постепенная аморфизация СаСО₃, в том числе из-за наноразмерности его частиц. Во-вторых, определены условия химического взаимодействия компонентов сырьевой смеси, выявлено, что формирование кристаллического волластонита протекает при 897°С на воздухе через стадию разложения СаСО₃ из морских раковин до СаО и его реакционного взаимодействия с SiO₂. При этом высокая температура разогрева (1150°С) и длительное время выдержки (≥30 мин) позволяют формировать механически прочную керамику, которая сохраняет свою целостность, в отличие от других полученных образцов. В-третьих, установлено, что добавка 10 мас. % тетрабората натрия повышает механическую прочность керамики, однако структура образцов монолитная, в отличие от наноструктурированного керамического каркаса образцов, полученных без данного упрочняющего компонента. В-четвертых, определено, что при контакте образцов керамического волластонита с искусственной плазмой крови в течение 3 и 7 сут происходит изменение морфологии их поверхности за счет новообразованного апатитового слоя. Это косвенно подтверждает биосовместимость и биоактивность данных материалов, а также указывает на перспективность их дальнейшего исследования для задач персонализированной медицины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 18-73-10107.

В работе было использовано оборудование объединенного ЦКП и междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ФГАОУ ВО "ДВФУ", Владивосток, Россия).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Jemison M., Olabisi R. // Acta Biomater. 2021. V. 128. P. 77.
 - https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.04.033
- 2. Wan M. Chen, Qin W., Lei C. et al. // Bioact. Mater. 2021. V. 6. № 12. P. 4255. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.028
- Sibiya A., Jeyavani J., Sivakamavalli J. et al. // Reg. Stud. Mar. Sci. 2021. V. 44. P. 101760. https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101760
- 4. Shapkin N.P., Papynov E.K., Panasenko A.E. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 19. https://doi.org/10.3390/app11198897
- Mahato N., Sharma K., Sinha M. et al. // J. Adv. Res. 2020. V. 23. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.01.007
- Goodman B.A. // J. Bioresour. Bioprod. 2020. V. 5. № 3. P. 143. https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.07.001
- 7. *Sharma P., Gaur V.K., Sirohi R. et al.* // Ind. Crops Prod. 2020. V. 152. № January. P. 112550. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112550
- Ingole V.H., Sathe B., Ghule A.V. // Fundam. Biomater. Ceram. 2018. P. 273. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102203-0.00012-3
- Sainitya R., Sriram M., Kalyanaraman V. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2015. V. 80. P. 481. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2015.07.016
- 10. Bheemaneni G., Saravana S., Kandaswamy R. // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. № 1. P. 1807. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2017.11.279
- Palakurthy S., K. V.G.R., Samudrala R.K. et al. // Mater. Sci. Eng. C 2019. V. 98. P. 109. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.101
- de Aza P.N., Guitian F., de Aza S. // Scr. Metall. Mater. 1994. V. 31. № 8. P. 1001. https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90517-7
- Ni S., Chang J. // J. Biomater. Appl. 2009. V. 24. № 2. P. 139. https://doi.org/10.1177/0885328208094745
- 14. Barbosa W.T., de Almeida K. V., de Lima G.G. et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. 2019. P. 34462. https://doi.org/10.1002/jbm.b.34462
- 15. *Shie M.Y., Ding S.J., Chang H.C.* // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 6. P. 2604. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2011.02.023
- 16. *Fei L., Wang C., Xue Y. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. 2012. V. 100B. № 5. P. 1237. https://doi.org/10.1002/JBM.B.32688
- Biswas N., Samanta A., Podder S. et al. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2018. V. 86. P. 264. https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2018.06.046
- Maxim L.D., Niebo R., Utell M.J. et al. // Inhal. Toxicol. 2014. V. 26. № 2. P. 95. https://doi.org/10.3109/08958378.2013.857372

том 67

№ 9

- ГИБРИДНЫЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ
- 19. Papynov E.K., Shichalin O.O., Apanasevich V.I. et al. // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2019. V. 29. № 5. P. 569. https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2019.07.004
- 20. Papvnov E.K., Shichalin O.O., Apanasevich V.I. et al. // Powder Technol. 2020. V. 367. P. 762. https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2020.04.040
- 21. Papynov E.K., Shichalin O.O., Apanasevich V.I. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 16. P. 22487. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.258
- 22. Apanasevich V., Papynov E., Plekhova N. et al. // J. Funct. Biomater. 2020. V. 11. № 4. https://doi.org/10.3390/JFB11040068
- 23. Guglielmi M., Kickelbick G., Martucci A. // Sol-Gel Nanocomposites, Springer New York, New York, NY, 2014
- https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1209-4 24. Ros-Tárraga P., Murciano Á., Mazón P. et al. // Ceram.
- Int. 2017. V. 43. № 14. P. 11034. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.05.146
- 25. *Lin K., Chang J., Chen G. et al.* // J. Cryst. Growth 2007. V. 300. № 2. P. 267. https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2006.11.215
- 26. Vakifahmetoglu C., Karacasulu L. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2020. V. 24. № 1. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100807
- 27. Matamoros-Veloza Z., Yanagisawa K., Rendón-Angeles J.C. et al. // J. Phys. Condens. Matter 2004. V. 16. № 14. https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/14/049
- 28. Papynov E.K., Mayorov V.Y., Portnyagin A.S. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 1. P. 1171. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.09.045
- 29. Papynov E.K., Shichalin O.O., Modin E.B. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 40. P. 34066. https://doi.org/10.1039/c6ra04956g

- 30. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 11. P. 8509. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.03.207
- 31. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I. Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 263. https://doi.org/10.1134/S0036023620020138
- 32. Hu Y., Xiao Z., Wang H. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 45. № October 2018. P. 3710. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.034
- 33. Vakalova T. V., Pogrebenkov V.M., Karionova N.P. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 15. P. 16453. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.060
- 34. Palakurthy S., K. V.G.R., Samudrala R.K. et al. // Mater. Sci. Eng. C 2019. V. 98. P. 109. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.101
- 35. Papamarkou S., Sifaki C., Tsakiridis P.E. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 5. P. 5812. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.006
- 36. Yarusova S.B., Gordienko, I.Yu. B. et al. // KnE Mater. Sci. 2020. V. 2020. P. 8135. https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8135
- 37. Vichaphund S., Kitiwan M., Atong D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 2435. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.026
- 38. Schwarz, R.B., Petrich R.R., C.K. S. // J. Non. Cryst. Solids 1985. V. 76. P. 281.
- 39. Zhao Y.H., Jin Z.H., Lu K. // Philos. Mag. Lett. 1999. V. 79. № 9́. P. 747. https://doi.org/10.1080/095008399176814
- 40. Piot L., Le Floch S., Cornier T. et al. // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. № 21. P. 11133. https://doi.org/10.1021/jp401121c

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.723;546.289

СОРБЦИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ, ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТАЙРОНОМ

© 2022 г. В. Н. Лосев^а, О. В. Буйко^{а,} *, С. Л. Дидух-Шадрина^а, А. Ф. Шиманский^а, А. М. Жижаев^b

^aСибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия ^bИнститут химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ "Красноярский научный центр СО РАН", Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия *e-mail: obuyko@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Исследованы закономерности сорбции Ge(IV) сорбентами на основе оксидов алюминия и кремния, послойно модифицированных полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и тайроном (Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, SiO_2-ПГМГ-тайрон). Рассмотрено влияние льюисовских кислотных центров оксида алюминия на закрепление реагентов-модификаторов и извлечение Ge(IV). В отличие от оксида кремния, закрепление тайрона наблюдается и на не модифицированной ПГМГ поверхности оксида алюминия. Установлено, что на сорбенте Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон извлечение германия(IV) наблюдается как за счет взаимодействия с реагентом – тайроном, так и за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия, а на SiO_2-ПГМГ-тайрон только за счет комплексообразования с реагентом с образованием поверхностных соединений стехиометрии Ge : тайрон = 1 : 3. Количественное (99%) извлечение Ge(IV) сорбентом SiO_2-ПГМГ-тайрон достигается в диапазоне pH 2.0–6.5, а сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон – в диапазоне от 0.5M HCl до pH 8.5.

Ключевые слова: сорбция, оксид алюминия, оксид кремния, германий **DOI:** 10.31857/S0044457X22090070

введение

Германий широко используется при производстве оптоволоконных кабелей, датчиков инфракрасного излучения, устройств детектирования у-излучения [1-3]. Несмотря на высокое содержание германия в земной коре, он относится к рассеянным элементам [4, 5]. В промышленности германий получают попутно при переработке полиметаллических и сульфидных руд меди, цинка, свинца, а также при сжигании некоторых каменных углей [1, 6, 7]. Залежи углей с высоким содержанием германия порядка 500-3000 г/т расположены в Китае и России [8-10]. К альтернативным углеродсодержащим источникам германия можно отнести лигниты, содержащие ценные микрокомпоненты: редкоземельные элементы и германий, и представляющие собой ископаемую углефицированную древесину.

Для концентрирования германия и отделения от сопутствующих макрокомпонентов наиболее широко применяют методы экстракции и сорбции. Среди экстрагентов наиболее часто используют анионообменные такие, как Alamine 336, Aliquat 336 и Cyanex 923, при этом германий(IV) необходимо переводить в анионные комплексы добавлением комплексообразователей таких, как оксалаты, цитраты, катехолы и т.д. [11–14].

Преимуществами сорбционного метода является возможность концентрирования микрокомпонентов из больших объемов растворов на небольшой массе сорбента, снижение относительных пределов их обнаружения и отсутствие токсичных органических растворителей [15, 16]. Для создания селективных сорбентов на поверхности твердой матрицы возможно закрепление реагентов, положительно зарекомендовавших себя при экстракционном выделении германия(IV).

Предложен способ получения сорбентов методом последовательного модифицирования неорганических оксидов полимерными полиаминами и сульфосодержащими органическими реагентами, селективными по отношению к извлекаемому иону металла [17]. В настоящей работе для сорбционного концентрирования Ge(IV) предложено использовать оксиды кремния и алюминия, послойно модифицированные полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и органическим реагентом — тайроном (SiO₂-ПГМГ-тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон). Выбор оксидов кремния и алюминия обоснован их механической прочностью, высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах, отсутствием явления набухания [18, 19].

Промежуточный модификатор — полигексаметиленгуанидин имеет в составе протонированые в широком диапазоне pH гуанидиновые группы, что обеспечивает возможность его электростатического закрепления на поверхности неорганического оксида и взаимодействие с сульфогруппами органического реагента. В качестве реагента использовали тайрон (пирокатехин-3,5дисульфокислоту), образующий устойчивые комплексы с германием(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исходный раствор германия(IV) с концентрацией 200 мг/л готовили растворением точной навески GeO₂ (≥99.99%) в 6 М HCl. Растворы германия с меньшей концентрацией готовили разбавлением растворами хлороводородной кислоты, соответствующей концентрации.

Исходные растворы щелочных, щелочноземельных элементов, а также Fe(III) и Cu(II) получали растворением соответствующих солей квалификации х. ч. в 0.1 М HCl. Исходные растворы Se(IV) и As(V) готовили растворением H_2SeO_3 и Na₂HAsO₄ · 7H₂O квалификации х. ч. в 0.1 М HCl.

Растворы ПГМГ и пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (тайрон) с концентрацией 7.5 и 0.1% мас./об. соответственно готовили растворением точной навески реагентов квалификации х. ч. в деионизированной воде. Растворы тайрона с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора деионизированной водой.

Для приготовлений растворов хлороводородной и азотной кислот использовали HCl и HNO₃ классификации ос. ч., которые дополнительно очищали перегонкой с использованием кислотного дистиллятора distillacidTM BSB-939-IR (Berghof, Германия). Растворы кислоты с более низкими концентрациями готовили разбавлением деионизированной водой.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 0.1-0.2 мм, удельная поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 45 нм, насыпная плотность 0.33 г/см^3) и оксид алюминия (размер частиц 0.063-0.160 мм; удельная площадь поверхности $256 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 15 нм, насыпная плотность 1.01 г/см^3).

Методы. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов тайрона регистрировали на

спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer, США). Распределением металлов контролировали анализом водной фазы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США). pH растворов контролировали при помощи иономера SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария). Для пропускания растворов через колонку, заполненную сорбентом, использовали перистальтический насос Masterflex (Cole-Parmer Instruments Company, США).

Микрофотографии сорбентов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа S5500 (Hitachi, Япония) в обратно-отраженных электронах при ускоряющем напряжении 3 кэВ.

Модифицирование оксидов кремния и алюминия ПГМГ и тайроном. Перед модифицированием проводили предварительную активацию поверхности кремнезема, для этого навеску кремнезема выдерживали в растворе NaOH при pH 9 в течение 2 ч, затем промывали деионизированной водой до pH 7. Исходный оксид алюминия был активирован, поэтому его промывали только деионизированной водой.

Модифицирование поверхности оксида кремния или алюминия ПГМГ проводили следующим образом: к навеске (5 г) кремнезема или оксида алюминия при постоянном перемешивании в течение 30 мин по каплям добавляли 100 мл раствора ПГМГ с концентрацией 25 г/л. Данный способ позволяет закреплять максимальное количество полиамина на поверхности неорганических оксидов. Полученный сорбент (SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ) промывали деионизованной водой до отсутствия положительной реакции на полиамин в промывной воде и высушивали при 60°С. Присутствие ПГМГ в промывной воде определяли визуально по его реакции с бромфеноловым синим.

Эффективность модифицирования тайроном неорганических оксидов, в том числе предварительно модифицированных ПГМГ, исследовали обработкой их поверхности растворами реагента с различной концентрацией.

Исследование зависимости степени извлечения тайрона от времени контакта фаз и pH изучали в статическом режиме при комнатной температуре. В градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор 1 мл 1.5×10^{-3} М раствора тайрона, добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения pH и деионизованную воду до общего объема 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–30 мин в зависимости от поставленной задачи.

Для построения изотерм сорбции тайрона сорбентами SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ и исходным Al_2O_3 при комнатной температуре в пробирки вместимостью 10 мл вводили от 0.5 до 6.0 мл ис-



Рис. 1. Активные центры на поверхности оксидов кремния (а) и алюминия (б) (*1* – основные центры; *2* – бренстедовские кислотные центры).

ходного раствора тайрона при pH 2, доводили до 10 мл водой, вносили 0.1 г сорбента, пробирки закрывали пробками и перемешивали 10 мин.

После сорбции растворы декантировали и определили в них содержание тайрона фотометрическим методом по характеристичной полосе поглощения реагента при 290 нм.

Исследование сорбции германия(IV) проводили с использованием сорбентов с максимальной поверхностной концентрацией тайрона. Синтез сорбентов осуществляли добавлением к 5 г SiO₂-ПГМГ или Al₂O₃-ПГМГ 50 мл раствора тайрона с концентрацией 0.1% при pH 2–4. Полученный сорбент (SiO₂-ПГМГ-тайрон, Al₂O₃-ПГМГ-тайрон) отделяли от раствора декантацией, промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре.

Сорбционное концентрирование и десорбция Ge(IV) с использованием SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон. Сорбцию Ge(IV) сорбентами на основе оксида кремния и алюминия, послойно модифицированных ПГМГ и тайроном, изучали в статическом и динамическом режимах при комнатной температуре. В статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор ионов Ge(IV) в 0.1 М HCl, добавляли NaOH для создания необходимого значения pH и деионизованную воду до общего объема 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1— 30 мин в зависимости от поставленной задачи.

При исследовании сорбции в динамическом режиме через стеклянную миниколонку (высотой 10 см и внутренним диаметром 3 мм), содержащую 0.1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-тайрон (высота слоя сорбента в колонке 60 мм) или Al₂O₃-ПГМГ-тайрон (высота слоя сорбента в колонке 30 мм), пропускали раствор Ge(IV) со скоростью 1–5 мл/мин.

Содержание Ge(IV) в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методом.

Для десорбции Ge(IV) через миниколонку пропускали 10 мл 1–2 М раствора HCl (HNO₃) со скоростью 1 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Сорбенты SiO₂-ПГМГ-тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон

При послойном модифицировании закрепление реагентов на поверхности неорганических оксидов происходит за счет образования различных межмолекулярных связей [20].

На поверхности кремнезема присутствуют силанольные и силоксановые группы (рис. 1а). Силанольные группы более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые группы, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена. На поверхности оксида кремния находятся основные центры и бренстедовские кислотные центры, при взаимодействии с которыми происходит закрепление промежуточного слоя ПГМГ за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей (рис. 1а). Непосредственное закрепление тайрона на поверхности кремнезема невозможно из-за взаимного отталкивания депротонированных сульфогрупп реагента и поверхностных силанольных групп.

Поверхность оксида алюминия химически неоднородна, на ней присутствуют бренстедовские кислотные и основные, а также льюисовские кислотные активные центры (рис. 1б), что обусловливает возможность взаимодействия поверхности оксида алюминия с различными соединениями по разным механизмам [21, 22]. Одним из



Рис. 2. Зависимость степень извлечения тайрона модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами от кислотности среды (а) и изотермы сорбции тайрона (б). V = 10 мл, m(сорбента) = 0.1 г, $\tau = 10$ мин, C(тайрон) = 0.5 ммоль/л (а), pH 2 (б). $I - Al_2O_3$ -ПГМГ, $2 - Al_2O_3$, $3 - SiO_2$ -ПГМГ, $4 - SiO_2$.

основных факторов, влияющих на сорбцию органических веществ на поверхности оксида алюминия, является кислотность среды. С увеличением кислотности среды растет число льюисовских кислотных центров поверхности и возрастает общий положительный заряд. Таким образом, сорбция отрицательно заряженных органических соединений за счет электростатических взаимодействий должна увеличиваться при уменьшении рН среды. При pH > 7 поверхность оксида алюминия приобретает отрицательный заряд и сорбция отрицательно заряженных форм невозможна. Тайрон может закрепляться как непосредственно на поверхности оксида алюминия за счет взаимодействия с положительно заряженными льюисовскими кислотными центрами, так и на поверхности оксида алюминия, модифицированного полиамином, за счет электростатического взаимодействия с протонированными аминогруппами ПГМГ и образования водородных связей (рис. 2а).

Максимальная степень извлечения тайрона (95–99%) сорбентами SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ и исходным Al₂O₃ достигается при времени контакта фаз равном 5 мин в диапазоне pH 2.5–5.0 для сорбента SiO₂-ПГМГ, pH 1.5–7.0 для Al₂O₃-ПГМГ, pH 2.5–6.0 для Al₂O₃. На немодифицированном SiO₂ сорбция тайрона отсутствует во всем исследованном диапазоне pH (рис. 2а). Увеличение времени контакта фаз до 30 мин не приводит к изменению степени извлечения реагента. Сорбци-онная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃ и Al₂O₃-ПГМГ по тайрону составляет 35, 61 и 75 мкмоль/г соответственно (рис. 26).

Различие в диапазонах pH количественного извлечения тайрона и сорбционной емкости модифицированных и немодифицированных оксидов кремния и алюминия по тайрону обусловлено наличием различных сорбционных центров на их поверхности.

На рис. 3 приведены микрофотографии оксидов кремния и алюминия, послойно модифицированные ПГМГ и тайроном. Видно, что в результате обработки оксидов кремния и алюминия растворами ПГМГ и тайроном на СЭМ-изображениях поверхности наблюдается уплотнение поверхностного слоя реагентов и уменьшение их пористости.

Поскольку реагенты закреплены на поверхности неорганических оксидов посредством слабых водородных связей и электростатического взаимодействия, исследовано влияние разбавленных растворов HCl и NaCl на устойчивость закрепления тайрона на поверхности SiO₂-ПГМГ и Al₂O₃-ПГМГ (табл. 1). С увеличением кислотности среды происходит протонирование сульфогрупп тайрона и, как следствие, десорбция молекулярной формы реагента с поверхности исследуемых сорбентов. Сорбент на основе оксида алюминия более устойчив к солевому фону (табл. 1), что связано с присутствием на его поверхности льюисовских кислотных центров.

Условия концентрирования Ge(IV) модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами в статическом режиме сорбции

Сорбент SiO₂-ПГМГ-тайрон количественно (99%) извлекает Ge(IV) в диапазоне pH 2.0–6.5, а сорбент и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон – pH 1.0–8.5 (рис. 4).

При оптимальных значениях pH количественное извлечение Ge(IV) сорбентами SiO₂-ПГМГ-



Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности SiO₂ (a), Al₂O₃ (б), SiO₂-ПГМГ-тайрон (в), Al₂O₃-ПГМГ-тайрон (г).

тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон достигается при времени контакта фаз равном 10 мин. Дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к изменению степени извлечения Ge(IV) данными сорбентами.

Исходный и модифицированный полигексаметиленгуанидином оксиды кремния не извлекают Ge(IV) во всем исследуемом диапазоне pH (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что извлечение Ge(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон происходит по комплексообразующему механизму за счет образования комплексных соединений с тайроном. Степень извлечения Ge(IV) немодифицированным оксидом алюминия составляет 85% при pH > 3, а модифицированным ПГМГ — 81% при pH > 4.

В водных растворах в диапазоне pH 2–8 Ge(IV) существует в виде Ge(OH)₄ [13, 23]. При увеличении pH растворов происходит увеличение степени извлечения Ge(IV) оксидом алюминия за счет образования мостиковых OH-групп, при этом алюминий выступает как акцептор гидроксильных групп, а германий как донор. Модифицирование Al_2O_3 полигексаметиленгуанидином суще-

ственно не снижает степень извлечения микроколичеств Ge(IV), что вероятно связано с тем, что полиамин не полностью покрывает поверхность оксида алюминия и остается возможность сорбции Ge(IV) на свободной от полиамина поверхности.

При использовании сорбента Al_2O_3 -ПГМГтайрон наблюдается снижение степени извлечения Ge(IV) до 80% в диапазоне pH 3.0–5.0, поскольку при pH > 4 германий(IV) извлекается за

Таблица 1. Десорбция тайрона с поверхности SiO₂-ПГ-МГ и Al₂O₃-ПГМГ при обработке растворами HCl и NaCl. *m*(сорбента) = 0.1 г, τ = 10 мин, *C*(тайрон) = = 0.5 ммоль/л, *V* = 10 мл

Pactbon	<i>R</i> _{дес} (тайрон), %			
Таствор	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -ΠΓΜΓ	SiO ₂ -ПГМГ	
1 M HCl	96	90	98	
2 M HCl	99	99	99	
10 г/л NaCl	1	1	56	
50 г/л NaCl	4	3	95	



Рис. 4. Зависимость степени извлечения Ge(IV) модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами от кислотности среды. $C(Ge) = 0.5 \text{ мкг/мл}, V = 10 \text{ мл}, m(сорбента) = 0.1 г, \tau =$ $= 10 \text{ мин. } 1 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-тайрон, $2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ, $3 - \text{Al}_2\text{O}_3, 4 - \text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон, $5 - \text{SiO}_2$ -ПГМГ, $6 - \text{SiO}_2$.

счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия вместо комплексообразования с тайроном.

Изотермы сорбции Ge(IV) на сорбентах Al₂O₃тайрон, Al₂O₃-ПГМГ-тайрон, SiO₂-ПГМГ-тайрон (рис. 5) имеют L-образный вид, что свидетельствует о высоком сродстве сорбентов к низким концентрациям элемента, а начальные участки изотерм сорбции (область Генри) практически совпадающие с осью ординат, свидетельствуют о высоких значениях коэффициентов (1.5×10^4 см³/г) распределения, характерных для процессов комплексообразования извлекаемого иона с функциональными группами сорбентов. Более низкие значения коэффициентов распределения (1.2×10^2 см³/г) соответствуют начальному участку изотермы сорбции Ge(IV) на Al₂O₃-ПГМГ (рис. 56).

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГтайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к Ge(IV) составляет 13 и 30 мкмоль/г соответственно. Сопоставление количества тайрона, закрепленного на поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон, с количеством сорбированного Ge(IV), определенного из горизонтальных участков изотерм сорбции, позволяет сделать вывод об образовании на поверхности данных сорбентов комплексов стехиометрии Ge(IV): тайрон = 1 : 3. Комплексы Ge(IV)с пирокатехином и его производными аналогичной стехиометрии образуются в водных растворах [24, 25], что полтверждает комплексообразующий механизм извлечения германия сорбентами SiO₂-ПГМГ-тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон.

Условия концентрирования Ge(IV) модифицированными неорганическими оксидами в динамическом режиме сорбции

Изучены условия сорбционного концентрирования ионов Ge(IV) в динамическом режиме сорбентами Al_2O_3 -тайрон, Al_2O_3 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГтайрон, SiO₂-ПГМГ-тайрон (рис. 6).

Как видно из рис. 6 сорбент Al₂O₃-ПГМГ практически не извлекает Ge(IV). Сорбент SiO₂-ПГМГтайрон также характеризуется невысокой динамической сорбционной емкостью по Ge(IV) в силу низкой поверхностной концентрации реагента. Максимальная динамическая сорбционная емкость по Ge(IV) наблюдается для сорбента Al₂O₃-ПГМГ-тайрон, который использовали для дальнейших исследований.

Увеличение скорости потока раствора от 0.5 до 1.5 мл/мин не приводит к изменению степени извлечения германия(IV) из 40 мл раствора с кон-



Рис. 5. Изотермы сорбции Ge(IV) модифицированными неорганическими оксидами общий вид (а) и начальный участок (б). V = 10 мл, m(сорбента) = 0.1 г, $\tau = 10$ мин, pH 2. $I - Al_2O_3$ -ПГМГ-тайрон, $2 - Al_2O_3$ -ПГМГ, $3 - SiO_2$ -ПГМГ-тайрон, $4 - Al_2O_3$ -тайрон.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 6. Динамические выходные кривые сорбции Ge(IV) на модифицированных неорганических оксидах. $C(Ge) = 1 \text{ мкг/мл}, m(сорбента) = 0.1 г, \tau = 10 мин, pH 2, \upsilon = 1 мл/мин. 1 - Al_2O_3-ПГМГ-тайрон, 2 - Al_2O_3-ПГМГ, 3 - SiO_2-ПГМГ-тайрон, 4 - Al_2O_3-тайрон.$

центрацией 1 мкг/мл сорбентом Al_2O_3 -ПГМГтайрон составляющей 99%. При увеличении скорости потока до 2 мл/мин наблюдается незначительное снижение степени извлечения германия до 96%.

При использовании 40 мл исходного раствора и объема сорбента Al₂O₃-ПГМГ-тайрон в колонке

Таблица 2. Степень десорбции Ge(IV) с поверхности Al₂O₃-ПГМГ-тайрон в динамическом режиме

Pactron	$R_{\text{dec}}(\text{Ge}), \%$		
i de ibop	5 мл	10 мл	
1 M HNO ₃	84	99	
0.5 M HNO ₃	62	79	
0.2 M HNO ₃	25	74	
1 M HCl	—	90	
0.5 M HCl	—	61	

равном 0.21 мл, количественное извлечение германия (на уровне 99%) достигается из 190 колоночных объемов раствора.

Поскольку при увеличении кислотности растворов снижается степень извлечения германия(IV), то в качестве десорбирующих растворов использовали разбавленные растворы неорганических кислот. Результаты десорбции германия(IV) растворами HNO₃ и HCl приведены в табл. 2. Видно, что количественная десорбция германия(IV) с поверхности Al₂O₃-ПГМГ-тайрон лостигается при пропускании 10 мл 1 М HNO₂. В процессе десорбции германия(IV) с поверхности сорбента Al₂O₃-ПГМГ-тайрон происходит и десорбция реагента. Однако ПГМГ остается закрепленным на поверхности кремнезема, и при повторной обработке водным раствором тайрона сорбционные свойства сорбента по отношению к германию(IV) восстанавливаются. Последующее модифицирование сорбента Al₂O₂-ПГМГ раствором тайрона после десорбции германия(IV) позволяет выдерживать, по крайней мере, 10 циклов сорбшии-десорбшии без снижения емкостных характеристик сорбента.

Селективность концентрирования Ge(IV) сорбентом Al₂O₃-ПГМГ-тайрон

Для определения селективности концентрирования германия на Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон создавали бинарные системы, содержащие 0.05 мкг/мл германия(IV) и 0.5 или 5 мкг/мл мышьяка(V), селена(IV), железа(III), меди(II). Сорбцию проводили в динамическом режиме со скоростью потока 1.5 мл/мин из объема раствора 40 мл при рН 2.0. Полученные значения селективности приведены в табл. 3.

Возможность концентрирования германия сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон из растворов после вскрытия лигнитов определяли на модельных растворах максимально приближенных к составу лигнита, содержащих 0.05 мкг/мл германия(IV) и

Смест		<i>R</i> (Ge), %				
Смеев	С, мкі/мл	10 мл	20 мл	30 мл	40 мл	
Ge(IV) + As(V)	0.05 + 0.5	96	44.4	18.7	33.3	
	0.05 + 5	96	36.3	1.3	0.2	
Ge(IV) + Se(IV)	0.05 + 0.5	91	76	60	46	
	0.05 + 5	98	91	98	97	
Ge(IV) + Fe(III)	0.05 + 0.5	96	93	94	92	
	0.05 + 5	98	83	93	91	
Ge(IV) + Cu(II)	0.05 + 0.5	94	93	96	95	
	0.05 + 5	81	75	92	95	

Таблица 3. Селективность извлечения германия(IV) в бинарных системах

1280

сопутствующие элементы: 0.5 мг/л железа(III), алюминия(III), кальция(II), магния(II), трия(I), калия(I), 0.05 мг/л цинка(II), хрома(III), никеля(II), марганца(II), кобальта(II), меди(II). Сорбцию проводили в динамическом режиме со скоростью потока 1.5 мл/мин из объема раствора 50 мл при рН 2.0. Концентрацию германия контролировали каждые 10 мл.

При сорбции германия(IV) из растворов с pH 2.0 из 10 мл раствора, пройденных через миниколонку, наблюлалось количественное извлечение германия, при увеличении объема раствора до 50 мл степень извлечения снижается до 98%. Количественная десорбция германия достигается при пропускании 10 мл 1 М HNO₃, с получением концентрированного по германию раствора.

Таким образом, сорбент Al₂O₃-ПГМГ-тайрон может быть использован для концентрирования германия(IV) из сложных систем, подобных лигниту, с последующей десорбцией 1 М раствором HNO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены сорбционные материалы на основе оксидов кремния и алюминия, характеризующиеся простым синтезом. для концентрирования и отделения Ge(IV) от сопутствующих ионов цветных, щелочноземельных и щелочных металлов. Германий(IV) извлекается сорбентом на основе Al₂O₂ как за счет взаимодействия с тайроном, так и за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия, а SiO₂-ПГМГ-тайрон только за счет комплексообразования. Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон по отношению к Ge(IV) составляет 30 и 13 мкмоль/г. при этом на поверхности образуются комплексные соединения стехиометрии Ge : тайрон = 1 : 3. Концентрированию германия(IV) (0.05 мкг/мл) полученными сорбентами не мешают в кратных количествах: Na(I), K(I), (1000), Ca(II), Mg(II) (500), As(V), Se(IV), Fe(III), Cu(II) (100).

Сорбенты на основе оксида кремния и алюминия, послойно модифицированные полигексаметиленгуанидином и тайроном, могут быть использованы для концентрирования Ge(IV) из сложных систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-242905.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Etschmann B., Liu W., Li K. et al. // Chem. Geol. 2017. V. 463. P. 29. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006
- 2. Zhou Ch., Du J., Zhang Yu. et al. // Fuel. 2021. V. 305. P. 121532.
- https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006
- Rafiee P., Ghassa S., Moosakazemi F. et al. // Clean. Prod. 2021. V. 315. P. 128223. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128223
- 4. Zhang L., Xu Zh. // J. Hazard. Mater. 2016. V. 312. P. 28. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.025
- 5. Torralvo F.A., Fernández-Pereira C., Villard E.G. et al. // Miner. Eng. 2018. V. 128. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.022
- 6. Chimenos J.M., Fernández A.I., del Valle-Zermeño R. et al. // Fuel. 2013. V. 112. P. 450. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.059
- 7. Cheng. W.-Sh., Chang Bi-Ch., Chiu K.-L. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.048
- 8. Arbuzov S.I., Spears D.A., Ilenok S.S. et al. // Ore Geol. Rev. 2021. V. 132. P. 103986. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.103986
- 9. Dai Sh., Chekrvzhov I.Yu., Seredin V.V. et al. // Gondwana Res. 2016. V. 29. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.001
- 10. Oi H.-W., Rouxel O., Hu R.-Zh. et al. // Chem. Geol. 2011. V. 286. P. 252. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.011
- 11. Haghighi H.K., Irannajad M., Fortuny A., Sastre A.M. // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.006
- 12. Tao Zh., Tao J., Zhihong L. // Miner. Eng. 2021. V. 160. 106682. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106682
- 13. Tao J., Tao Zh., Zhihong L. // J. Clean. Prod. 2021. V. 294. P. 126217. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217
- 14. Patel M., Karamalidis A.K. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 275. P. 118981.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981

- 15. Bodnar' N.M., Buslaeva T.M., Erlikh G.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. Р. 586. [Боднарь Н.М., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 549.] https://doi.org/10.1134/S0036023621040045
- 16. Alifkhanova L.M.k., Petrova Y.S., Bosenko S.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 578. [Anuфханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Босенко С.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 540.] https://doi.org/10.1134/S0036023621040033
- 17. Buyko O.V., Metelitsa S.I., Losev V.N. et al. // Anal. Method. 2020. V. 12. P. 3813. https://doi.org/10.1039/d0av00624

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ **№** 9 2022 том 67

1282

- Keshtkar Z., Tamjidi S., Vaferi B. // Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101439. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101439
- Wu H., Kudo T., Kim S.-Yu. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2022. V. 54. P. 1597. https://doi.org/10.1016/j.net.2021.10.026
- Losev V., Buyko O., Metelitsa S. et al. // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 56. P. 1510. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1785500
- Nastova I., Skapin T., Pejov L. // Surf. Sci. 2011. V. 605. P. 1525. https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.05.023
- 22. Zamani M., Delfani A.M., Jabbari M. // Spectrochim. Acta. A. 2018. V. 201. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.004
- 23. *Hernández-Expósito A., Chimenos J.M., Fernández A.I. et al.* // Chem. Eng. J. 2006. V. 118. P. 69. https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.012
- 24. Cruz C.A., Marie S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. P. 214. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.013
- 25. Takemura H., Morisada S., Ohto K. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88. P. 1468. https://doi.org/10.1002/jctb.3985

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

YJK 542.61:(546.175+546.654+546.657+546.665+546.668+546.791.6):547.495.3:547.558.1+542.06+542.9

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМОЧЕВИН С ω-(АЛКОКСИ/ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ У ТЕРМИНАЛЬНОГО АТОМА АЗОТА

© 2022 г. А. М. Сафиулина^{*a*, *}, Н. Е. Борисова^{*b*}, А. В. Лизунов^{*a*}, Т. В. Баулина^{*c*}, Е. И. Горюнов^{*c*}, А. С. Перегудов^{*c*}, В. К. Брель^{*c*}, И. Г. Тананаев^{*d*}

^аВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва, ул. Рогова, 5а, 123098 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1 Москва, 119991 Россия

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

На основе высокоэффективного технологичного каталитического "one-pot"-процесса синтезированы N-дифенилфосфорил-N'-[$(\omega$ -(алкокси/тетрагидрофурил)алкил]мочевины и исследованы их экстракционные свойства по отношению к *f*-элементам в азотнокислых средах. Выявлено влияние на экстракционные характеристики наличия алкоксильной или тетрагидрофурильной группировки, находящейся в ω -положении нормального N'-алкильного радикала фосфорилмочевины. Показано, что наилучшими экстракционными свойствами по отношению к исследуемым *f*-элементам обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этильный] радикал, особенно этот эффект выражен для урана(VI). Данная зависимость получила теоретическое обоснование при моделировании комплексообразования методом теории функционала плотности (DFT, PBE, сс-pVDZ), поскольку координирование иона *f*-элемента к атому кислорода фурильного радикала, присоединенному к этиленовой углеродной цепочке, оказывается предпочтительным.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22090100

введение

С развитием уровня современной техники потребление редких и редкоземельных металлов (**PM** и **P3M**) имеет тенденцию к неуклонному росту. Это происходит из-за предпочтительного или безальтернативного применения PM и P3M в качестве функциональных и конструкционных материалов в ряде технологий и технических устройств: в оптике, электронике, системах хранения энергии, реакторостроении различного назначения, средствах транспорта и т.п. [1-3].

Вследствие высокого потребления РМ и РЗМ, а также геополитического взаимодействия ряда стран возник дефицит редких металлов, что привело к росту цен на них [4, 5]. Эти обстоятельства вызвали необходимость разработки новых подходов к производству редкометалльных концентратов из низкорентабельных руд и техногенных отходов [6–10]. Традиционно технологические схемы производства концентратов РМ и РЗМ включают экстракционные переделы из водных кислотных растворов. При переработке сырья с низким содержанием ценных компонентов важен выбор органического экстрагента с высокой координирующей способностью к *f*-элементам. Коммерчески доступные на рынке фосфорорганические экстрагенты обладают низкой эффективностью и селективностью в отношении к fэлементам [11, 12], поэтому остается актуальным поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для извлечения и разделения РЗМ.

Ранее установлено, что N-(диорганилфосфорил)мочевины R₂P(O)NHC(O)NHR'(I), преимущественно N-дифенилфосфорилмочевины (Ia, R = Ph), обладают высокой экстракционной способностью к *f*-элементам из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций [13–15]. На экстракционную способность фосфорилмочевин оказывает влияние природа заместителей у терминального атома азота. Были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*н*-алкил(C₆-C₁₀)мочевины Ph₂P(O)NHC(O)NHC_{*n*}H_{2*n* + 1} (*n* = 6–10) и показано, что наибольшей экстракционной способностью к *f*-элементам обладает N'-*н*-октильное производное (**Ib**) [13].



Недавно исследовано влияние имидазолильного, диэтиламино, пирид-2-ильного и 2-оксопирролидинового радикалов у терминального углеродного атома пропильного фрагмента дифенилфосфорилмочевин [Ia, $R' = R_N(CH_2)_3$] на эффективность при экстракции *f*-элементов [16]. Показано, что наилучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая ω-(2-оксопирролидино)пропильный радикал в N'-положении. Этот эффект обусловлен наличием дополнительного центра координации амидного атома кислорода ω-(2-оксопирролидино)пропильного радикала. Следует предположить, что введение алкоксильной или тетрагидрофурильной группировки, также содержащих потенциальный дополнительный центр координации — атом кислорода, в ω -положение алкильного радикала у терминального атома азота N-дифенилфосфорилмочевины, будет способствовать увеличению эффективности и селективности соответствующих лигандов при экстракции *f*-элементов.

В настоящей работе исследовано влияние алкоксиалкильного и тетрагидрофурилалкильных радикалов у N'-атома азота дифенилфосфорилмочевин (Ia) на их экстракционную способность по отношению к *f*-элементам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(Дифенилфосфорил)-N'-алкилмочевины, содержащие в ω -положении алкильного радикала алкоксильные или тетрагидрофур-2-ильные заместители (**II**–**V**), синтезировали с использованием оригинальных "one-pot"-процессов, в которых в качестве исходного фосфорорганического реагента применяли коммерчески доступный дифенилхлорфосфин (схема). Эти процессы включают в себя три стадии: окисление дифенилхлорфосфина до дифенилхлорфосфината, каталитическое превращение последнего в дифенилфосфорилизоцианат и взаимодействие этого изоцианата с кислородсодержащими первичными аминами $R_0(CH_2)_nNH_2$ ($R_0 = h$ -BuO, 2-метилтетрагидрофур-2-ил, тетрагидрофур-2-ил; n = 1, 2). Все три стадии могут быть проведены при комнатной температуре, общее время процесса не превышает 6 ч, а выход аналитически и спектрально чистых целевых продуктов находится на уровне 90%.

Дифенилхлорфосфин (Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. Безводный MgCl₂ (Aldrich, \geq 98%) использовали без дополнительной очистки. Циановокислый натрий (Aldrich, 96%) сушили 4 ч при 120°С в вакууме (1 Торр) над P₂O₅. Хлористый сульфурил (Acros, 98.5%) перегоняли непосредственно перед реакцией. Четыреххлористый углерод и ацетонитрил абсолютировали перегонкой над P₂O₅. Все операции проводили в атмосфере аргона.

Общая методика синтеза N-дифенилфосфорил- $N'-(\omega - R_O - алкил)$ мочевин (II-V). К раствору 1.82 г (8.25 ммоль) дифенилхлорфосфина в 4 мл абсолютированного CCl₄ при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 20 мин добавляли по каплям раствор 1.35 г (10 ммоль) SO₂Cl₂ в 4 мл абсолютированного CCl₄, перемешивали еще 1 ч при этой температуре, растворитель и другие летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 20 мл абсолютированного MeCN; к полученному раствору добавляли 20 мг (0.21 ммоль) мелко растертого безводного MgCl₂, перемешивали до полного растворения последнего, прибавляли 1.08 г (16.5 ммоль) NaOCN и перемешивали 1 ч при комнатной температуре; к полученной суспензии в течение 15 мин добавляли по каплям раствор 8.25 ммоль $R_0(CH_2)_nNH_2$ в 5 мл абсолютированного MeCN, перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, и к сухому остатку добавляли 30 мл дистиллированной воды, перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, последовательно промывали смесью 8 мл дистиллированной воды и 2 мл MeCN, дистиллированной водой (2 × 10 мл); сушили на воздухе.







Ò

Три-*н*октилфосфиноксид (ТОФО)

 $C_{8}H_{17}$

 $C_{8}H_{17}$

Карбамоилметилфосфин оксид (КМФО)

N-Дифенилфосфорил-N'-(3-н-бутоксипропил)мочевина **(II).** Выход 91.8%. $t_{пл} = 159.5 - 160.5^{\circ}$ С (хлороформ-гексан).

Три-*н*-бутилфосфат (ТБФ)

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	64.13;	7.38;	7.51;	8.29.
Для C ₂₀ H ₂₇ N ₂ O ₃ P				
вычислено, %:	64.16;	7.27;	7.48;	8.27.

 CH_2NH , ${}^{3}J_{H-H} = 5.7$ Гц); 7.47–7.62 м (6H, *м*- + *p*-

Спектр ЯМР ¹H (δ_{H} , м.д.): 0.87 т (3H, CH₃, ³J_{H-H} = Для С₁₉H = 7.3 Гц); 1.30 секстет (2H, CH₃CH₂, ³J_{H-H} = 7.4 Гц); 1.46 квинт (2H, CH₃CH₂CH₂, ³J_{H-H} = 7.0 Гц); 1.58 квинт (2H, OCH₂CH₂CH₂NH, ³J_{H-H} = 6.7 Гц); 3.04 дт (2H, CH₂NH, ³J_{H-CH} = 6.4 Гц, ³J_{H-NH} = 6.2 Гц); 3.32 т (4H, CH₂O, ³J_{H-H} = 6.5 Гц); 6.52 т (1H, 1.61–1.70)

 C_6H_5); 7.75 дд (4H, *o*- C_6H_5 , ${}^{3}J_{H-H} = 7.9$ Гц, ${}^{3}J_{H-P} = 12.4$ Гц); 8.34 д [1H, NHP(O), ${}^{2}J_{H-P} = 10.5$ Гц].

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (δ_P , м.д.): 16.80 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[(2-метилтетрагидрофур-2-ил)метил]мочевина **(III).** Выход 92.9%. $t_{пл} = 161.5 - 162.0^{\circ}$ С.

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	63.58;	6.33;	7.24;	8.62.
Для C ₁₉ H ₂₃ N ₂ O ₃ P				
вычислено, %:	63.68;	6.50;	7.82;	8.64.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 1.06 с (3H, CH₃); 1.48–1.56 м (1H, ³C<u>H</u>_AH_в-тетрагидрофур-2-ил); 1.61–1.70 м (1H, ³CH_A<u>H</u>_в-тетрагидрофур-2-ил); 1.76–1.89 м (2H, ⁴CH₂-тетрагидрофур-2-ил); 3.01 дд (1H, NHC<u>H</u>_AH_B, ${}^{3}J_{H-H} = 5.5$ Гц, ${}^{2}J_{HA-HB} = 13.3$ Гц); 3.07 дд (1H, NHCH_A<u>H</u>_B, ${}^{3}J_{H-H} = 6.0$ Гц, ${}^{2}J_{HB-HA} = 13.3$ Гц); 3.66–3.75 м (2H, ${}^{5}CH_{2}$ -тетрагидрофур-2-ил); 6.66 т (1H, N<u>H</u>CH₂, ${}^{3}J_{H-H} = 5.5$ Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ${}^{3}J_{H-H} = 7.3$ Гц, ${}^{4}J_{H-P} = 2.6$ Гц); 7.57 т (2H, *p*-C₆H₅, ${}^{3}J_{H-H} = 7.3$ Гц); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ${}^{3}J_{H-H} = 7.8$ Гц, ${}^{3}J_{H-P} = 12.4$ Гц); 8.43 д [1H, NHP(O), ${}^{2}J_{H-P} = 11.0$ Гц].

Спектр ЯМР ¹³С{¹H} ($\delta_{\rm C}$, м.д.): 24.64 с (CH₃); 26.24 с (⁴С-тетрагидрофур-2-ил); 34.50 с (³С-тетрагидрофур-2-ил); 47.50 с (NHCH₂); 67.41 с (⁵Стетрагидрофур-2-ил); 82.15 с (²С-тетрагидрофур-2-ил); 128.99 д (m-C₆H₅, ³ $J_{\rm C-P}$ = 12.2 Гц); 131.52 д (o-C₆H₅, ² $J_{\rm C-P}$ = 9.9 Гц); 132.26 д (p-C₆H₅, ⁴ $J_{\rm C-P}$ = = 1.7 Гц); 133.41 д (unco-C₆H₅, ¹ $J_{\rm C-P}$ = 128.8 Гц); 133.43 д (unco-C₆H₅, ¹ $J_{\rm C-P}$ = 129.4 Гц); 155.60 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (б_Р, м.д.): 15.37 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[(тетрагидрофур-2-ил)метил]мочевина **(IV)**. Выход 91.2%. $t_{пл} = 196-197^{\circ}$ C.

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	62.59;	6.19;	8.07;	8.98.
Для C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O ₃ P				
вычислено, %:	62.78;	6.15;	8.14;	8.99.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 1.39–1.48 м (1H, ³С<u>H</u>_AH_B-тетрагидрофур-2-ил); 1.72–1.88 м (3H, ³CH_A<u>H</u>_B- + ⁴CH₂-тетрагидрофур-2-ил); 3.02 дт (1H, NHC<u>H</u>_AH_B, ³J_{H-H} = 6.0 Гц, ²J_{HA-HB} = 13.5 Гц); 3.15 ддд (1H, NHCH_A<u>H</u>_B, ³J_{H-CH} = 4.5 Гц, ³J_{H-NH} = = 5.6 Гц, ²J_{HB-HA} = 13.5 Гц); 3.58–3.65 м (1H, ⁵C<u>H</u>_AH_B-тетрагидрофур-2-ил); 3.71–3.77 м (1H, ⁵CH_A<u>H</u>_B-тетрагидрофур-2-ил); 3.77–3.83 м (1H, ²CH-тетрагидрофур-2-ил); 6.67 т (1H, N<u>H</u>CH₂, ³J_{H-H} = 5.7 Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.3 Гц, ⁴J_{H-P} = 3.2 Гц); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.2 Гц, ³J_{H-P} = 12.4 Гц); 8.41 шс [1H, NHP(O)].

Спектр ЯМР ¹³С{¹H} ($\delta_{\rm C}$, м.д.): 25.81 с (⁴С-тетрагидрофур-2-ил); 28.49 с (³С-тетрагидрофур-2ил); 43.47 с (NHCH₂); 67.73 с (⁵С-тетрагидрофур-2-ил); 77.73 с (²С-тетрагидрофур-2-ил); 128.99 д (m-C₆H₅, ³J_{С-P} = 12.7 Гц); 131.53 д (o-C₆H₅, ²J_{С-P} = = 10.0 Гц); 132.24 с (p-C₆H₅); 133.41 д (unco-C₆H₅, ¹J_{С-P} = 129.0 Гц); 133.46 д (unco-C₆H₅, ¹J_{С-P} = = 128.1 Гц); 155.47 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (δ_P , м.д.): 15.32 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевина **(V).** Выход 89.6%. $t_{пл} = 187-188^{\circ}$ С.

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	63.78;	6.50;	7.80;	8.57.
Для C ₁₉ H ₂₃ N ₂ O ₃ P				
вычислено, %:	63.68;	6.47;	7.82;	8.64.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 1.32–1.42 м (1H, ³С<u>H</u>_AH_B-тетрагидрофур-2-ил); 1.48–1.59 м (2H, NHCH₂C<u>H</u>₂); 1.71–1.85 м (2H, ⁴CH₂-тетрагидрофур-2-ил); 1.86–1.95 м (1H, ³CH_AH_B-тетрагидрофур-2-ил); 3.00–3.13 м (2H, NHC<u>H</u>₂); 3.53–3.60 м (1H, ⁵C<u>H</u>_AH_B-тетрагидрофур-2-ил); 3.65–3.76 м (2H, ²CH-+ ⁵CH_A<u>H</u>_B-тетрагидрофур-2-ил); 6.58 т (1H, N<u>H</u>CH₂, ³J_{H-H} = 5.5 Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.4 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.9 Гц); 7.57 т (2H, *p*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.3 Гц); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.6 Гц, ³J_{H-P} = 12.1 Гц); 8.41 шс [1H, NHP(O)].

Спектр ЯМР ¹³С{¹H} ($\delta_{\rm C}$, м.д.): 25.64 с (⁴С-тетрагидрофур-2-ил); 31.39 с (³С-тетрагидрофур-2ил); 35.70 с (NHCH₂<u>C</u>H₂); 37.34 с (NHCH₂); 67.27 с (⁵С-тетрагидрофур-2-ил); 76.98 с (²С-тетрагидрофур-2-ил); 128.97 д (*m*-C₆H₅, ³*J*_{C-P} = 12.7 Гц); 131.55 д (*o*-C₆H₅, ²*J*_{C-P} = 10.0 Гц); 132.21 д (*p*-C₆H₅, ⁴*J*_{C-P} = 1.8 Гц); 133.48 д (*unco*-C₆H₅, ¹*J*_{C-P} = 129.0 Гц); 155.33 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (δ_P , м.д.): 15.36 с.

Спектры ЯМP ¹H и ³¹P{¹H} мочевин (II–V), а также спектры ЯМР ${}^{13}C{}^{1}H$ мочевин (III–V) регистрировали на приборе Bruker AV-500, рабочая частота 500.13 MHz (¹H), 125.77 MHz (¹³C{¹H}) и 202.46 MHz (${}^{31}P{}^{1}H{}$), в растворе (CD₃)₂SO (c == 0.1 М). Внутренний эталон для спектров ЯМР ¹Н-сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров $MP^{13}C{^{1}H}$ сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР- $^{31}P{^{1}H} - 85\%$ -ная H₃PO₄. В случае мочевин (III–V), тетрагидрофурильный содержащих фрагмент. включающий асимметрический атом углерода в 2положении гетероциклической матрицы, корректное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С{¹Н} проводили с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO₃ (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана (содержание урана $84.784 \pm 0.016\%$), La(NO₃)₃·6H₂O (х. ч.), Nd(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Ho(NO₃)₃·6H₂O (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом. Водные растворы готовили



Рис. 1. Экстракция лантана(III) (а) и неодима(III) (б) растворами лигандов II-V (0.01 моль/л в хлороформе).

в бидистиллированной воде. Растворы нитратов исследуемых элементов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO₃. Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [17] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO₃ определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием pH-метр/кондуктометра S470 Seven-Excellence^{тм} (MettlerToledo) с точностью ± 0.01 ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с pH 1.68, 4.01 и 9.21 (MettlerToledo) (значения при 20°С). Концентрацию раствора NaOH уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л HCl (фиксанал).

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрация которой варьировалась от 0.052 до 5.0 моль/л; 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 моль/л раствора лиганда в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе. Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин. коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [17]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Суммарная погрешность результатов составила ~20%, учитывая неисключенную и случайную составляющие. Доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составляет 0.002 ммоль/л.

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

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

Расчеты выполняли на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscc.ru). Все расчеты вели с использованием программы Природа [18, 19] (функционал РВЕ0 [20, 21]). Для всех систем проводили разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрии всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек.

Комплексы с *f*-элементами изучали с использованием базиса сс-pVDZ [18]. Геометрии лиганда и его комплексов с *f*-элементами оптимизировали без ограничений по спину системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что экстракционная способность органического лиганда во многом зависит от прочности образуемого комплекса в соответствии с донорноакцепторными свойствами координирующих центров, а также и от гидрофобнолипофильного баланса соединения [11, 22, 23]. Варьирование строения углеводородных радикалов у терминального атома азота фосфорилмочевины, а именно введение алкоксиалкильного и тетрагидрофурилалкильного радикалов, значительно меняет липофильность как самого лиганда, так и экстрагируемых комплексов.

Результаты жидкостной экстракции *f*-элементов при концентрации 0.01 моль/л в хлороформе и



Рис. 2. Экстракция гольмия(III) (а) и урана(VI) (б) растворами лигандов II-V (0.01 моль/л в хлороформе).



Рис. 3. Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III) и U(VI) при экстракции лигандами II–V, а также коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами – ТБФ, ТОФО и КМФО (0.01 моль/л растворы в хлороформе) из 3.8 моль/л HNO₃.

нитрата соответствующего лантанида в водной фазе (2.5×10^{-4} моль/л) представлены на рис. 1а, 1б.

При экстракции лантана(III) и неодима(III) экстракционные зависимости для фосфорилмочевин II—V имеют практически одинаковый вид, возрастая с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе (рис. 1а, 1б). Согласно исследованиям комплексообразования с родственными бидентатными фосфиноксидами $R_2P(O)CH_2C(O)R$ [24–27], $R_2P(O)CH_2C(O)NR_2$ [28–30], а также фосфорилмочевинами $R_2P(O)NHC(O)NHR$ [31, 32], можно допустить, что лантаниды экстрагируется в виде катионных и нейтральных комплексов [$Ln(L)_n(NO_3)_2$]⁺(NO_3)⁻ и [$Ln(L)_n(NO_3)_3$]⁰ ($n \ge 3$). Поскольку с ростом концентрации азотной кислоты содержание нейтральных комплексов должно увеличиваться, соответственно возрастают и ко-



Рис. 4. Структура комплексов стехиометрии $UO_2(L)_2$ для трех типов реагентов линейного эфира II (а), тетрагидрофуранового лиганда с короткой цепью III (б) и тетрагидрофуранового лиганда с длинной цепью V (в).

эффициенты распределения при экстракции, как лантана, так и неодима. Коэффициенты распределения лантана(III) и неодима(III) при 3.8 моль/л HNO₃ находятся в диапазоне от 0.32 до 0.58. Необходимо отметить, что наилучшие экстракционные свойства для лантана(III) и неодима(III) выявлены при использовании фосфорилмочивины V, содержащей [2-(тетрагидрофур-2-ил)этильный] радикал в N'-положении. При использовании N-(дифенилфосфорил)-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевины в качестве экстрагента лантана(III) и неодима(III) степени извлечения достигают 34 и 37% соответственно в одну стадию.

Экстракционная способность фосфорилмочевин II-V по отношению к гольмию(III) возрастает (рис. 2а) по сравнению с данными по экстракции, полученными в одних экспериментальных условиях для лантана(III) и неодима(III). Коэффиценты распределения гольмия(III) при экстракции из 3.8 моль/л HNO₃ находятся в пределах от 0.46 до 1.2. Можно предположить, что экстрагируемые комплексы, как и в случае с лантаном и неодимом, будут представлять нейтральные частицы $[Ho(L)_n(NO_3)_3]^0$, а также ионные пары $[Ho(L)_{n}(NO_{3})_{2}]^{+}(NO_{3})^{-}$. Степень извлечения при экстракции Ho(III) раствором V в хлороформе из 3.8 моль/л HNO₃ составляет 54% в одну стадию. Увеличение экстракционной способности у лиганда V связано, возможно, с дополнительным вкладом в координирование металла [2-(тетрагидрофур-2-ил)этильной] группировки у N'-атома азота фосфорилмочевины. Введение этиленового фрагмента. связывающего тетрагидрофурильную группировку с остовом фосфорилмочевины увеличивает не только липофильность лиганда и комплексов, но и создает благоприятные условия для образования полости тридентатной координации к металлу. В то время как лиганды III и IV, также содержащие тетрагидрофурильный фрагмент, который соединен с остовом фосфорилмочевины более коротким метиленовым радикалом, по-видимому, не обладают дополнительными координирующими возможностями, что наглядно демонстрируют рис. 2а и 2б.

В случае извлечения урана(VI) коэффициенты распределения в целом выше по сравнению с экстракцией лантанидов и находятся в диапазоне от 1.5 до 7.5 при 3.8 моль/л HNO₃ (рис. 2б). При этом степени извлечения U(VI) варьируются в интервале от ~60 до ~90% в одну стадию. Экстракционное поведение лигандов II-V по отношению к урану(VI) схоже с лантанидами(III), за исключением более высоких значений коэффициентов распределения. Необходимо заметить, что значения количественных характеристик (D_{II}) экстракции урана(VI) при использовании лиганда V значительно больше по сравнению с другими лигандами, а тем более при экстракции лантанидов(III). Возможно причиной этому эффекту стали благоприятные условия возникновения тридентатной координации к иону уранила фосфорилмочевины, содержащей в структуре [2-(тетрагидрофур-2-ил)этильную] группировку в N'-положении, которые наиболее выражены в случае с ураном(VI) (рис. 2б).

Для объяснения причин значительного различия в экстракционной способности реагентов II–V по отношению к урану провели квантовохимическое моделирование строения возможных комплексов, образующихся в процессе экстракции, в предположении образовании комплексов

Таблица 1. Важнейшие межатомные расстояния (Å) и углы (град) в ближайшей координационной сфере иона уранила для комплексов состава $UO_2(L)_2$ с лигандами II–V и в свободных молекулах (L) и свободные энергии Гиббса по реакции (1)

Пиганл	ΔG^0 ,	U=O(P)	U=O(C)	$U = O(CH_{a})$	$U=O(CH_{2})$	Угол О	-CHR-CH ₂
Jimang	ккал/моль	0 0(1)	0 0(0)	0 0(0112)	L	$UO_2(L)_2$	
II	-103.8	2.332/2.338	2.346/2.356	—	107.899	108.028/106.162	
III	-104.3	2.424*/2.373	2.371*/2.367	2.676	106.117	111.899/108.033	
IV	-104.9	2.413*/2.366	2.354*/2.368	2.794	107.570	113.457*/109.101	
V	-110.3	2.424*/2.386	2.342*/2.374	2.579	108.814	112.848*/108.557	

* Отмечены параметры для тридентатно координированного лиганда.

стехиометрии $UO_2(L)_2$. Все исследованные реагенты образуют хелатные комплексы с ионом уранила. Для всех лигандов характерна координация UO_2 с атомами кислорода фосфорильной и карбонильной группы обоих координированных лигандов (рис. 4). Формирующийся при такой координации шестичленный хелатный металлоцикл находится в конформации ванны для всех исследуемых лигандов. Важнейшие межатомные расстояния и углы в координационной сфере иона металла приведены в табл. 1.

Производные тетрагидрофурана III-V, в которых положение атома кислорода вблизи карбамидного фрагмента закреплено, образуют дополнительную координационную связь между атомом кислорода бокового заместителя и ионом урана, в то время как линейный эфир II не способен к этому из-за большей гибкости линейного алифатического фрагмента. Расстояния U-O сокращаются при переходе от незамещенного тетрагидрофуранового кольца (IV) к 2-метилированному (III) и далее при увеличении расстояния до фрагмента мочевины(V), свидетельствуя в пользу повышения устойчивости этой связи. При этом координация с ионом уранила приводит к увеличению угла O-CHR-CH₂ в мостике, связывающем тетрагидрофурильный фрагмент с карбамидной группой (112°-113°), по сравнению с геометрией свободного лиганда (106°-109°), что свидетельствует о стерическом напряжении в *sp*³-гибридизованном мостиковом атоме углерода. Максимального значения искажение достигает в комплексах лиганда IV. Такие напряжения объясняются формированием вокруг иона урана пентагональнобипирамидального окружения, требующего расположения всех донорных атомов кислорода в одной плоскости. Дополнительная координация атома кислорода бокового заместителя приводит к разрыхлению связи иона уранила с атомами кислорода фосфорильной и карбамидной групп обоих органических фрагментов, причем максимально этот эффект сказывается на тридентатно координированном лиганде.

Свободные энергии Гиббса реакций комплексообразования по модельному уравнению (1) приведены в табл. 1. Все рассчитанные величины отрицательны, а их значения находятся в соответствии с наблюдаемой экстракционной эффективностью для извлечения тетрагидрофурильными производными фосфорилмочевин (III–V). Наибольший энергетический выигрыш наблюдается для реакции реагента V, а наименьший – для реагента III, что и подтверждается экспериментально.

$$UO_2(H_2O)_5^{2+} + 2L = UO_2(L)_2^{2+} + 5H_2O.$$
 (1)

Для реагента II модельная реакция должна выглядеть сложнее, в связи с координационной ненасыщенностью модельного комплекса $UO_2(II)_2$, который, скорее всего, существует в виде гидрата с дополнительной координацией молекулы воды или сольвата с дополнительной координацией еще одной молекулы реагента II. Этим объясняется его бо́льшая экстракционная способность по сравнению с реагентами III и IV.

Проведено сравнение в одинаковых экспериментальных условиях с коммерчески доступными нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами. Как видно из рис. 3, экстракционные способности фосфорилмочевин II—V в отношении к лантанидам несколько больше по сравнению с ТБФ, ТОФО и КМФО. При этом экстракционная способность исследуемых фосфорилмочевин II—V в отношении урана также больше, особенно для лигандов II и V. Показано, что N-дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевина обладает более высокой экстракционной способностью по отношению к *f*-элементам в сравнении с ТБФ, ТОФО и КМФО.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscc.ru).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (20-13-00329). Выполнение расчетов было поддержано грантом РНФ (21-73-20138).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zepf V.* Rare Earth Elements. Springer Theses. 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8
- 2. *Moss R., Tzimas E., Willis P. et al.* Critical metals in the path towards the decarbonisation of the EU energy sector: assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2013. 242 p.
- Schulz K.J., De Young J.H. Jr., Seal R.R.II, Bradly D.C. Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply. 2017. 797 p. https://doi.org/10.3133/pp1802
- Romanova O.A., Sirotin D.V. // KnE Materials Sci. 2019. V. 5. № 1. P. 15. https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3949
- 5. Samsonov N.Yu. // Prostranstvennaya Ekonomika Spatial Economics. 2018. № 3. P. 43. https://doi.org/10.14530/se.2018.3.043-066
- 6. Крюков В.А., Яценко В.А., Крюков Я.В. // Горная промышленность. 2020. № 5. С. 68. https://doi.org/10.30686/1609-9192-2020-5-68-84
- Yahorava V., Lakay E., Clark W., Strauss J. // Extraction. 2018. P. 2415. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8 204
- Genkin M., Evtushenko A., Komkov A. et al. // Pat. US 9657371 B2. 5 March 2013.
- Moalla R., Gargouri M., Khmiri F. et al. // Environ. Engin. Res. 2018. V. 23. № 1. P. 36. https://doi.org/10.4491/eer.2017.055
- Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M. // Separat. Purificat. Technol. 2021. V. 256. 117857. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857
- 11. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052. [Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. Р. 973.] https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
- 12. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. С. 95. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. Р. 95.] https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384
- Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиулина А.М. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 762. [Tananaev I.G., Letyushov A.A., Safiulina A.M. et al. // Dokl. Chem. 2008. V. 422. № 2. Р. 260.] https://doi.org/10.1134/S0012500808100054
- 14. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 438. № 4. С. 480. [Goryunov E.I., Shipov A.E., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 438. № 2. Р. 151.] https://doi.org/10.1134/S0012500811060012
- 15. Safiulina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. № 5. P. 263. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010

- Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Борисова Н.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5 С. 731. [Safiulina A.M., Lizunov A.V., Borisova N.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. Р. 731.] https://doi.org/10.1134/S0036023621050156
- 17. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
- Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046
- 19. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396
- 22. *Рейхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 763.
- 23. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М. и др. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1161. [Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M. et al. // Russ Chem Rev. 1968. V. 37. № 7. Р. 503.] https://doi.org/10.1070/RC1968v037n07ABEH001662
- 24. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 155. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89134-3
- 25. Babecki R., Platt A.W.G., Russell D.R. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 171. № 1. P. 25. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84658-7
- Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Dvoryanchikova T.K. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 2. Р. 392.] https://doi.org/10.1007/s11172-012-0055-0
- 27. Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397. [Matveeva A.G., Grigoriev M.S., Dvoryanchikova T.K. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 61. № 2. Р. 399.] https://doi.org/10.1007/s11172-012-0056-z
- 28. *McCabe D.J., Duesler E.N., Paine R.T.* // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 147. №. 2. P. 265. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83383-6
- 29. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1856. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Nelyubina Yu.V. et. al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 9. Р. 1890.] https://doi.org/10.1007/s11172-008-0255-9
- 30. Wang C.-Zhi, Shi W.-Q., Lan J.-H. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 19. P. 10904. https://doi.org/10.1021/ic400895d
- Матросов Е.И., Горюнов Е.И., Баулина Т.В. и др. // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 2. С. 191. [Matrosov E.I., Goryunov E.I., Baulina T.V. et al. // Dokl. Chem. 2010. V. 432. № 1. Р. 136.] https://doi.org/10.1134/S0012500810050058
- Матросов Е.И., Горюнова И.Б., Лысенко К.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 579. [Matrosov E.I., Goryunova I.B., Lysenko К.А. et. al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. Р. 539.] https://doi.org/10.1134/S003602361104019X

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ___ СОЕДИНЕНИЯ ____

УДК 548.736:546.27:535.37

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

© 2022 г. А. Г. Мирочник^{*a*}, З. Н. Пузырьков^{*a*}, *b*, Е. В. Федоренко^{*a*}, *, И. В. Свистунова^{*b*}

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия ^bДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

**e-mail: gev@ich.dvo.ru* Поступила в редакцию 27.02.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Предложен простой метод препаративного синтеза замещенных бензоилацетонатов дифторида бора в одну стадию из донорно-замещенных аренов путем ацетоацетилирования под действием трифторида бора. Проанализировано влияние природы алкильных и арильных заместителей фенильного кольца бензоилацетонатов дифторида бора на их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что алкильные заместители незначительно увеличивают квантовый выход люминесценции. Существенное увеличение квантового выхода люминесценции до 0.75 и значительный батохромный сдвиг до 536 нм достигаются при увеличении π-системы молекулы: переход от фенила к нафтилу, дифенилу, антрацилу.

Ключевые слова: люминесценция, ароматические соединения, диоксоборины, спектры поглощения **DOI:** 10.31857/S0044457X22090082

введение

За последнее время хелаты дифторида бора приобрели статус перспективных люминофоров [1–5] с широким спектром практического применения в качестве лазерных красителей, биомаркеров, хемосенсоров, компонентов светочувствительных покрытий для фотогальванических устройств и др. [6–8].

В-Дикетонаты дифторида бора представляют собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма β-дикетона, в качестве комплексообразователя — катион дифторида бора. В-Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах. Люминесцентные свойства кристаллов и растворов одного и того же β-дикетоната дифторида бора, в отличие от большинства известных люминофоров, значительно различаются и существенно зависят от концентрации раствора, что представляет уникальную возможность для управления оптическими свойствами функциональных материалов. Ароилацетоны. как и 1,3-дикетоны, являются универсальными прекурсорами для получения различных типов гетероциклических соединений. Из подобных ароилацетонов, β-дикетонов и их борных комплексов легко осуществляется синтез пиразолов [9, 10] и полиметиновых красителей [11, 12]. Кроме того, такие комплексы обладают биологической активностью и могут быть ингибиторами различных гидролаз и оксигеназ, например, циклооксигеназы-2, гемеоксигеназы-1, фосфолипазы D [13–17].

Поэтому особый интерес представляют препаративные методы синтеза β-дикетонатов дифторида бора. Как правило используется двухстадийный синтез: 1) конденсация Кляйзена ацетофенонов со сложными эфирами [18]; 2) хелатирование полученного β-дикетона эфиратом трехфтористого бора [19]. Значительно реже применяют конденсацию Меервейна под действием трифторида бора [20]. Ацилирование ароматических соединений уксусным ангидридом и трифторидом бора с образованием В-дикетонатов дифторида бора впервые было проведено Меервейном при исследовании способности кислот Льюиса к ацилированию по Фриделю-Крафтсу [20]. В ряде работ эта реакция упоминается как конденсация Меервейна. Впоследствии в серии работ [21, 22] установлен механизм реакции. Метод Меервейна для получения β-дикетонатов дифторида бора получил развитие в работах [23-25].

В настоящем сообщении проведено сравнение методик получения замещенных бензоилцетонатов дифторида бора конденсацией Меервейна с использованием газообразного BF_3 и его аддукта с уксусной кислотой (BF_3 ·2AcOH). Исследованы люминесцентные свойства полученных комплексов дифторида бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли на приборе Buchi Melting Point B-540. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum BX 400 (Perkin Elmer, США) в бромиде калия. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре высокого разрешения Avance II 400 МГц (Bruker, Германия) на ядрах ¹Н и ¹³С при различных рабочих частотах. В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ. Данные ЯМР приведены в табл. 1 и 2. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2550 (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции и возбуждения получены на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5301 (Shimadzu, Япония). Спектры флуоресценции с временным разрешением измерены по технологии время-коррелированного счета одиночных фотонов (TCSPC) на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant, Германия), источник PDL 800-В ($\lambda_{ex} = 370$ нм). Для определения квантового выхода люминесценции в качестве стандарта использовали раствор нафталина в этаноле $(\phi = 0.12)$ [26].

В качестве растворителей и реагентов в работе применяли: толуол, этилбензол, *о*-ксилол, *n*-ксилол, нафталин, антрацен, флуорен (Реахим, Россия), бензоилацетон (Alfa Aesar, США), этанол, хлороформ, уксусную кислоту, ацетонитрил (ЭКОС-1, Россия), бортрифторид уксусный кислотный комплекс, анизол (Sigma Aldrich, США). Очистку растворителей проводили по известным методикам [27].

Соединение I получали из бензоилацетона и эфирата трифторида бора по методике [28]. Выход 95.4%; $R_f = 0.57$ (хлороформ); $t_{пл}$ 155–156°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3138 (ОН_{ass}), 2928 (С–Н_{Ph}), 1597 (С=О), 1547 (С=С), 1439 (СН₃), 1367, 1358 (δ_s B–O), 1156, 1138, 1113 (δ B–F), 1090, 1057 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	55.96;	4.82.
Для C ₁₀ H ₉ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	55.72;	4.78.

Соединение II. К смеси 0.11моль BF₃·2AcOH и 0.33 моль уксусного ангидрида добавляли по каплям 0.054 моль толуола при 45°C в течение 6 ч. После добавления толуола смесь перемешивали еще 3 ч при 45°C. Оставили на ночь в холодильнике, осадок отфильтровали. Промыли уксусной кислотой. Продукт перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 25.3%; $R_f = 0.59$ (хлороформ);

 t_{III} 158–159°C; ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3153, 3225 (OH_{ass}), 2933 (C–H_{Ph}), 1612 (C=O), 1544 (C=C), 1444 (CH₃), 1373, 1353 (δ_s B–O), 1149, 1130 (δ B–F), 1085, 1051 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	59.98;	5.45.
Для C ₁₁ H ₁₁ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	59.78;	5.41.

Соединение IV получали из орто-ксилола аналогично II. Выход 68.5%; $R_f = 0.55$ (хлороформ); $t_{\text{пл}}$ 137–138°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3165 (ОН_{аss}), 3028 (С–Н_{Ph}), 1608 (С=О), 1548 (С=С), 1434 (СН₃), 1384 (δ_{s} B–O), 1168, 1103, (δ B–F), 1047, 1018 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	61.38;	6.01
Для C ₁₂ H ₁₃ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	61.35;	5.96

Соединение VI получали из анизола аналогично II. Выход 71.8%; $R_f = 0.4$ (хлороформ); $t_{пл}$ 163– 165°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3152 (ОН_{аss}), 2981 (С– Н_{Ph}), 1602 (С=О), 1569 (С=С), 1427 (СН₃), 1352, 1352 (δ_{s} B–O), 1141, 1130 (δ B–F), 1087, 1056 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	55.47;	5.11.
Для C ₁₁ H ₁₁ BF ₂ O ₃		
вычислено, %	55.35;	5.08.

Соединение III (модифицированная методика [24]). К смеси 0.15 моля BF₃·2AcOH и 0.45 моля уксусного ангидрида добавляют по каплям 0.075 моля этилбензола в течение 6 ч при 45°С. После добавления этилбензола смесь перемешивали еще 3 ч при 45°С. После охлаждения реакционную смесь вылили в воду и экстрагировали хлороформом. Органический слой сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 7.6%; $R_f = 0.62$ (хлороформ); $t_{пл}$ 163–165°С; ИК (KBr), v, см⁻¹: 3142 (OH_{ass}), 2972 (С–H_{Ph}), 1610 (С=О), 1551, 1543 (С=С), 1442 (CH₃), 1377, 1352 (δ_{ss} B–O), 1153, 1130, 1109 (δ B–F), 1086, 1057 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	61.55;	6.00.
Для C ₁₂ H ₁₃ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	61.35;	5.96.

МИРОЧНИК и др.

таолица	аолица 1. Данные 11 лип замещенных оснзоилацетонатов дифторида обра 1–Ап в СDC13 (0, м.д.)							
N⁰	6-CH ₃	5-CH	4-Ar	Другие сигналы				
Ι	2.42	6.61	7.51–7.55 (2H), 7.67–7.68 (1H), 8.04–8.06 (2H)	_				
II	2.43	6.59	7.35–7.37 (2H), 7.98–8.00 (2H)	2.49 (c, 3H, CH ₃)				
III	2.40	6.55	7.34–7.36 (2H), 7.97–8.00 (2H)	1.25–1.29 (c, 3H, CH ₃),				
				2.72–2,77 (2H, CH ₂)				
IV	2.39	6.56	7.26–7.28 (1H), 7.77–7.80 (1H), 7.85 (1H)	2.33 (c, 3H, CH ₃),				
				2.36 (c, 3H, CH ₃)				
V	2.40	6.34	7.18–7.20 (1H), 7.28–7.31 (1H), 7.46 (1H)	2.36 (c, 3H, CH ₃),				
				2.54 (c, 3H, CH ₃)				
VI	2.37	6.49	6.98–7.01 (2H), 8.04–8.06 (2H)	3.92 (c, 3H, OCH ₃)				
VII	2.43	6.48	7.50–7.63 (3H), 7.90–7.92 (2H), 8.07–8.09 (1H), 8.47–8.49 (1H)	_				
VIII	2.46	6.73	7.61–7.68 (2H), 7.90–8.01 (4H), 8.70–8.71 (1H)	_				
IX	2.43	6.62	7.44 (1H), 7.61 (1H), 7.88–7.90 (2H), 8.09–8.11 (1H), 8.28 (1H)	—				
Х	2.25	5.96	7.46–7.58 (5H), 8.00–8.13 (5H), 8.51 (1H)	_				
XI	2.43	6.61	7.44–7.52 (3H), 7.64–7.66 (2H), 7.74–7.76 (2H), 8.13–8.15 (2H)	—				
XII	2.42	6.62	7.12–7.17 (1H), 7.29–7.42 (4H), 7.55–7.57 (2H), 7,63–7.66 (2H),	—				
			8.05-8.07 (2H)					

Таблица 1. Данные ¹Н ЯМР замещенных бензоилацетонатов дифторида бора I–XII в CDCl₃ (б, м.д.)

Таблица 2. Данные ¹³С ЯМР замещенных бензоилацетонатов дифторида бора I–XII в CDCl₃ (б, м.д.)

N⁰	C1'*	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	C4	C5	C6	6-CH ₃	Остальные сигналы
Ι	131.'10	129.21	129.01	135.51	129.01	129.21	182.83	97.52	192.70	24.77	_
Π	147.20	129.94	129.14	128.36	129.14	129.94	182.72	97.01	191.60	24.60	21.94 (<i>p</i> -CH ₃)
III	153.24	128.75	128.75	128.59	128.75	129.27	182.76	97.01	191.56	24.60	14.89 (<i>p</i> -CH ₃), 29.13 (-CH ₂ -)
IV	146.05	130.03	126.82	128.64	130.43	137.83	182.92	97.01	191.25	24.54	19.72 (м-СН ₃), 20.95 (р-СН ₃)
V	131.57	135.92	130.35	136.84	134.46	132.37	181.47	100.98	191.88	24.62	20.73 (CH ₃), 20.95 (CH ₃)
VI	165.83	114.24	131.69	123.24	131.69	114.24	181.82	96.35	190.17	24.46	55.76 (OCH ₃)
VII	130.20	133.84	125.11	134.97	124.56	127.02	186.96	102.07	192.45	24.75	128.56, 128.90
VIII	131.81	136.56	123.36	132.42	129.07	129.96	182.62	97.66	192.16	24.79	127.46, 127.89
IX	143.83	149.24	125.72	139.89	127.31	121.36	182.70	97.17	191.11	24.63	36.79 (-CH ₂ -), 120.23, 121.36, 125.39, 128.54, 129.00
Х	128.92	130.75	127.91	131.56	127.91	130.75	188.60	105.54	193.55	24.83	124.35, 125.77, 128.86
XI	148.21	129.09	127.29	139.02	127.29	129.09	182.31	97.30	192.08	24.74	127.66, 128.89, 129.63
XII	136.22	126.93	127.01	144.63	127.01	126.93	181.91	97.13	191.62	24.70	126.83, 128.79, 128.86, 129.62, 133.20, 160.74

* Схема нумерации атомов углерода

.CH₃

Соединение V получали из *пара*-ксилола аналогично III. Выход 5.0%; $R_f = 0.64$ (хлороформ); $t_{пл}$ 65–67°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3142 (ОН_{аss}), 2990, 3076 (С–Н_{Ph}), 1609 (С=О), 1535 (С=С), 1412 (СН₃), 1365 (δ_s B–О), 1159, 1145 (δ B–F), 1087, 1055 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	61.47;	6.01.
Для $C_{12}H_{13}BF_2O_2$		
вычислено, %	61.35;	5.96.

Соединение VII получали из α -ацетонафтона по методике [29]. Выход 53.5%; $R_f = 0.59$ (хлороформ); $t_{пл}$ 153–155°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3147 (ОН_{аss}), 3061 (С–Н_{Ph}), 1599 (С=О), 1539 (С=С), 1433 (СН₃), 1371 (δ_s B–О), 1151, 1142 (δ B–F), 1076, 1047 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	65.56;	4.76.
Для C ₁₄ H ₁₁ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	65.45;	4.72.

Соединение VIII получали из β-ацетонафтона по методике [29]. Выход 81.2%; $R_f = 0.57$ (хлороформ); $t_{пл}$ 182–183°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3147 (OH_{ass}), 3061 (С–Н_{Ph}), 1599 (С=О), 1539 (С=С), 1433 (СН₃), 1371 (δ_s B–O), 1151, 1142 (δ B–F), 1076, 1047 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	65.36;	4.70.
Для C ₁₄ H ₁₁ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	65.45;	4.72.

Соединение IX получали из 9H-флуорена по методике [30]. Выход 61.0%; $R_f = 0.54$ (хлороформ); $t_{\pi\pi}$ 261–262°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3141 (ОН_{ass}), 3057 (С–H_{Ph}), 1614 (С=О), 1537 (С=С), 1429 (СН₃), 1377 (δ_s B–O), 1182, 1153 (δ B–F), 1076, 1055 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	65.45;	4.90.
Для C ₁₇ H ₁₃ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	69.30;	4.86.

Соединение **X** получали из антрацена по методике [31]. Выход 43.2%; $R_f = 0.5$ (хлороформ); $t_{пл}$ 228°С; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3141 (ОН_{ass}), 3057 (С-Н_р), 1614 (C=O), 1537 (C=C), 1429 (CH₃), 1377 (δ_s B–O), 1182, 1153 (δ B–F), 1076, 1055 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	70.72;	4.83.
Для C ₁₈ H ₁₅ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	70.52;	4.69.

Соединение XI получали из бифенила по методике [32]. Выход 71.0%; $R_f = 0.59$ (хлороформ); $t_{пл}$ 211–212°C; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3147 (ОН_{аss}), 3035 (С–Н_{Ph}), 1606 (С=О), 1541 (С=С), 1452 (СН₃), 1355 (δ_s B–O), 1182, 1139 (δ B–F), 1091, 1060 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	66.32;	4.53.
Для C ₁₆ H ₁₃ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	66.21;	4.48.

Соединение XII получали по реакции с газообразным трифторидом бора. 18.1 г (0.1 моль) (Е)стильбена добавили к 60 мл уксусного ангидрида и систему насыщали газообразным трехфтористым бором, поддерживая температуру реакционной смеси ниже 60°С. Реакционную смесь перемешивали до начала интенсивной кристаллизации. Осадок отфильтровали, промывали уксусной кислотой. Продукт перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 65.0%; $R_f = 0.59$ (хлороформ). $t_{пл} = 210-212$ °C; ИК (КВг), v, см⁻¹: 3151 (OH_{ass}), 3031 (С-H_{Ph}), 1600 (С=О), 1556 (С=С), 1442 (СН₃), 1377 (δ_s B–O), 1188, 1153 (δ B–F), 11080, 1053 (δ_{ass} B–O).

	С	Н
Найдено, %	69.97;	5.34.
Для C ₁₈ H ₁₅ BF ₂ O ₂		
вычислено, %	70.07;	5.30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения замещенных бензоилацетонатов дифторида бора I—XII из ароматических углеводородов в качестве исходных соединений использовали бензол, нафталин, антрацен и соответствующие замещенные производные бензола. Например, при взаимодействии с *орто-* и *пара*ксилолами, анизолом, флуореном и дифенилом соединения IV–VI, IX–XI получены с удовлетворительными выходами (рис. 1).

В случае бензола из-за его малой активности реакция ацилирования не идет даже под действием трифторида бора, исходный бензол был выделен в индивидуальном виде. При этом наблюда-



Рис. 1. Схема синтеза и строение соединений I-XII.



Рис. 2. Схема самоконденсации уксусного ангидрида под действием трифторида бора.

лось поглощение BF_3 реакционной смесью и образование белого осадка хорошо растворимого в воде. Согласно работе [33], самоконденсация уксусного ангидрида (рис. 2) проходит через образование интермедиата, который гидролизом и последующим декарбоксилированием можно перевести в ацетилацетон.

Бензоилацетонат дифторида бора (I) получен классическим методом — комплексованием бензоилацетона с эфиратом трехфтористого бора в присутствии трибутилбората. При использовании в качестве исходных аренов, активированных σ -донорами: толуола, этилбензола, *орто-* и *пара*ксилолов, реакция идет практически без побочных процессов и с BF₃·2AcOH и с газообразным BF₃. При использовании BF₃·2AcOH некоторые комплексы дифторида бора оказались растворимы в реакционной смеси. Поэтому процесс выделения целевых продуктов модифицировали: реакционную смесь выливали в воду и выпавший осадок отфильтровали (комплексы II, IV, VI), в противном случае, продукт экстрагировали хлороформом (III и V).

1-(β-Нафтил)бутандионат-1,3 дифторида бора (VIII) получали с выходом 73% ацилированием нафталина при использовании газообразного трифторида бора [34]. Замена сильной кислоты Льюиса – трифторида бора на более слабую BF₃ · · 2AcOH приводит к получению смеси изомерных продуктов VII и VIII [29], которую трудно разделить методами фракционной кристаллизации и колоночной хроматографией.

Молекула нафталина имеет два реакционных центра: α- и β-положения. α-Положение являет-



Рис. 3. Схема О-ацилирования ацетона.

ся более выгодным и при кинетическом контроле реакции замещения идут по α-положению, при термодинамическом возможна реакция в β-положение [35]. Обе возможности могут реализоваться при ацилировании нафталина под действием хлорида алюминия: в дихлорэтане образуется αизомер, а в нитробензоле β-изомер [36]. Следовательно, при использовании газообразного BF₃ ацилирование нафталина идет по термодинамическому контролю, а при использовании BF₃·2AcOH по кинетическому. Единственная возможность получить 1-(α-нафтил)бутандионат-1,3 дифторида (7) это использовать α-ацетилнафталин. Также неоднозначно ацилируется антрацен: при использовании BF₃·2AcOH даже при длительном нагревании реакционной смеси остается сложная смесь продуктов. С газообразным BF₃ ацилирование проходит строго по положению 9 молекулы антрацена.

Для анизола, содержащего сильный π -донор метокси-группу, ацилирование с газообразным BF₃ проходит очень интенсивно, сопровождается выделением тепла и значительным осмолением реакционной смеси. При использовании BF₃·2AcOH осмоления не происходит, получается достаточно чистый продукт анизоилацетонат дифторида бора (VI). Для аренов, содержащих π -доноры средней силы (дифенил, флуорен, стильбен) реакция удовлетворительно проходит и с газообразным BF₃ и с BF₃·2AcOH.

β-Дикетонаты дифторида бора можно получить не только непосредственным С-ацилированием, но и косвенно – О-ацилированием кетона с последующим С-ацилированием полученного енола кетона (рис. 3). Некоторые эфиры енолов кетонов удалось выделить из реакционной смеси и превратить, обработав ангидридом кислоты и трифторидом бора, в эфир енола β-дикетона и, затем, в β-дикетонат дифторида бора [22].

В начальный период реакции, пока не образовалось большое количество карбоновой кислоты, преобладает С-ацилирование (рис. 1, верхний путь реакции). Кислота, образующаяся в качестве побочного продукта, является катализатором Оацилирования (рис. 3), следовательно возможно протекание реакции по косвенному пути (рис. 1, нижний путь реакции). С течением времени косвенный путь может даже преобладать. Прямой путь преобладает при быстром насыщении реакционной смеси трифторидом бора, а косвенный при медленном. Особенно быстро накопление кислоты происходит при использовании BF₃·2AcOH, высвобождающаяся в ходе реакции уксусная кислота способствует реакции по пути О-ацилирования.

Таким образом, выбор между газообразным трифторидом бора и его аддуктом с уксусной кислотой — это выбор между механизмами С- и Оацилирования, что объясняет образование смеси продуктов реакции при ацилировании антрацена и нафталина BF_3 ·2AcOH и образование индивидуальных веществ при использовании газообразного BF_3 . Как показано на примере ацилирования анизола (синтез комплекса VI), использование BF_3 ·2AcOH хорошо подходит для ацилирования активных соединений.

Строение всех полученных бензоилацетонатов дифторида бора подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. В инфракрасных спектрах ряда соединений I-XII появляются специфические для этого класса соединений полосы: в диапазоне 1380-1360 см⁻¹ сигналы валентно-симметричных колебаний связей В-О, полоса расщепляется из-за наличия изотопов ¹⁰В и ¹¹В; в области 1150-1000 см⁻¹ сигналы валентных колебаний образованных связью B-F и валентных асимметричных колебаний B-O. Стоит отметить наличие интенсивных сигналов связей С=О и С=С в хелатном цикле при 1560-1540 см⁻¹. в области 1450–1410 см⁻¹ появляется полоса деформационных асимметричных колебаний метильной группы.

Строение всех полученных β-дикетонатов дифторида бора подтверждено характерными сигналами в спектрах ЯМР ¹Н: при 6.4–6.7 м.д. (синглетный протон в гамма-положении хелатного цикла) и 2.3–2.5 м.д. (синглетная метильная группа) (табл. 1). В спектрах ЯМР ¹³С (табл. 2) отчетливо прослеживаются три группы сигналов: в области 24–25 м.д. сигнал метильной группы, в области 97–100 м.д. сигнал углерода в γ-положении хелатного цикла, сигналы 182–184 и 190– 193 м.д. С–О и С=О групп, соответственно. Когда в α -положении хелатного цикла сопряженная π -система увеличивается, идентификация всех фенильных сигналов становится проблематичной из-за стерических и ориентационных факторов.

В табл. 3 приведены спектральные характеристики растворов I-XII. Для комплексов I-IV максимумы спектров люминесценции находятся в голубой области спектра (390-395 нм), квантовый выход люминесценции I незначителен и составляет 0.001, для комплексов II-V, содержащих алкильные заместители (σ-доноры) в фенильном кольце, происходит увеличение квантового выхола до 0.12, что, по-видимому, связано с замедлением вращения фенильного кольца. Введение сильного π -донора метоксигруппы в VI не вызывает заметных спектральных изменений. Увеличение размера π -системы молекулы путем замены фенила на нафтил, антрацил, дифенил, стильбенил (комплексы VII–XII) приводит к значительному батохромному смещению спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции и заметному увеличению квантового выхода люминесценции до 0.53-0.75 (табл. 3). Максимальное батохромное смещение спектров наблюдается для IX ($\lambda_{abs} = 443$ нм, $\lambda_{lum} = 536$ нм), для которого из-за стерических затруднений и неплоского строения молекулы реализуется состояние с переносом заряда [31].

Для V наблюдается батохромный сдвиг спектров поглощения и люминесценции и значительно увеличивается величина стоксова сдвига по сравнению с остальными алкилбензоилацетонатами дифторида бора I–IV. Наличие метильной группы в *орто*-положении фенильного кольца в V не позволяет фенильному и дикетонатному кольцам лежать в одной плоскости и приводит образованию ротамеров (рис. 4).

Геометрия молекулы V оптимизирована методом TD DFT (6-311G(d, p)) (рис. 5). Обнаружено, что угол междуплоскостями фенильного и хелатного колец составляет 30°. При этом для V вероят-



Рис. 4. Схема образования ротамеров V, стрелками показаны стерические затруднения в молекуле, препятствующие свободному вращению фенильного кольца.

Таблица 3. Спектральные характеристики растворов замещенных бензоилацетонатов дифторида бора I-XII в хлороформе

№	λ _{abs} , нм	λ _{ex} , нм	λ _{lum} , нм	$\Delta v_{ST},$ см ⁻¹	φ	τ, нс
Ι	328	345	395	5171	0.001	0.54
Π	334	340	392	4585	0.01	1.40
III	335	360	390	2264	0.12	1.11
IV	323	325	419	2386	0.01	1.86
V	347	406	470	7542	0.001	1,66
VI	360	366	386	2403	0.04	2.91
VII	367	373	444	4725	0.61	9.2
VIII	343, 379	380	444	3862	0.53	7.1
IX	383	382	436	4270	0.86	1.85
Х	443	447	536	3917	0.09	0.85
XI	358	360	426	4459	0.75	1.13
XII	394	390	470	4104	0.70	2.00

но образование ротамеров, различающихся положением метильной группы относительно дикетонатного кольца (рис. 3). Батохромное смещение спектра люминесценции и увеличение стоксова сдвига V относительно комплексов I–IV (табл. 3), связано с переносом заряда в молекуле V при переходе в возбужденное состояние (ВЗМО–НСМО) (рис. 5а).

Как показал анализ данных РСА, для соединений I–III, VI, VIII, X, XI фенильное и хелатное кольца лежат в одной плоскости [36]. Расчет геометрии IV и XII методом TD DFT (6-311G(d, p)) также подтвердил плоское строение молекул (рис. 56, 5в). Среди исследованных двенадцати комплексов три (V, VII и IX) имеют значительный



Рис. 5. Строение граничных орбиталей молекулы V (а), оптимизированная геометрия молекулы IV (б), оптимизированная геометрия молекулы XII (в).

угол между плоскостями фенильного и дикетонатного колец (30°, 34° [29] и 77° [31] соответственно). Для этих комплексов переход ВЗМО– НСМО является переходом с переносом заряда, что приводит к значительному батохромному сдвигу спектров поглощения люминесценции относительно спектров других соединений и существенному снижению квантового выхода люминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ряд замещенных бензоилацетонатов дифторида бора получили конденсацией Меервейна (ацилирование ароматических соединений уксусным ангидридом под действием трифторида бора или его аддуктов). Показано, что реакция успешно проходит с ароматическими соединениями, имеющими донорные заместители в фенильном кольце, и с конденсированными ароматическими соединениями (нафталин или антрацен). При попытке ацилирования бензола преимущественно проходит самоконденсация уксусного ангидрида. Большое значение имеет выбор кислоты Льюиса нужной активности (трифторид бора и его аддукты). Для конденсированных ароматических соединений необходимо использовать газообразный трифторид бора для направления реакции по термодинамическому пути, а для соединений с активными донорными группами – его аддукт с уксусной кислотой для уменьшения количества побочных процессов, приводящих к осмолению смеси. Конденсацию Меервейна можно рекомендовать для получения замещенных бензоилацетонатов дифторида бора в препаративных количествах, с целью дальнейшего их использования, например, как прекурсоров при получении красителей.

Систематизированы данные по люминесцентным свойствам бензоилацетонатов I—XII. По сравнению с незамещенным бензоилацетонатом дифторида бора I введение алкильных заместителей в фенильное кольцо (комплексы II—V) не приводит к заметным спектральным изменим, при этом увеличивается квантовый выход с 0.001 (I) до 0.12 (III). Существенное увеличение квантового выхода люминесценции до 0.75 (X) и значительный батохромный сдвиг до 536 нм (IX) достигаются при увеличении π -системы молекулы: переход от фенила к нафтилу, антрацилу, дифенилу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0205-2021-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bumagina N.A., Kritskaya A.Y., Antina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1326. https://doi.org/10.1134/S0036023618100030
- 2. Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И. и др. // Журн. неорган. химии 2022. Т. 67. № 3. С. 342. https://doi.org/10.31857/S0044457X22030035
- Wang F, Song D.L., Dickie D.A. // J. Fluores. 2021. V. 31. P. 39. https://doi.org/10.1007/s10895-020-02626-8
- Lee S., Kwak S., Wan K.-K. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 110. P. 086007. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac1d60
- Zhang Q.-Z.H., Chen P.-Z., Niu L.-Y. et al. // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. P. 285. https://doi.org/10gbk.1039/C9QM00672A
- Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891. https://doi.org/10.1021/cr078381n
- 7. *Collot M.* // Mater. Horiz. 2021. V. 8. P. 50. https://doi.org/10.1039/d0mh01186j
- Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 77. https://doi.org/10.1039/C2CS35216H
- Nieto C.I., Cabildo M.P., Cornago M.P. et al. // Molecules. 2015. V. 20. P. 15643. https://doi.org/10.3390/molecules200915643
- Svistunova I.V., Shapkin N.P., Nikolaeva O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. P. 899. https://doi.org/10.1023/A:1020426105849
- 11. *Halik M., Hartmann H. //* Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 2511.
- 12. *Traven V.F., Chibisova T.A., Manaev A.V.* // Dyes Pigments. 2003. V. 58. № 1. P. 41 https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00022-6
- 13. Goel A., Kunnumakkara A.B., Aggarwal B.B. // Biochem. Pharmacol. 2008. V. 75. № 4. P. 787. https://doi.org/10.1016/j.bcp.2007.08.016
- Mayadevi M., Sherin D.R., Keerthi V.S et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. P. 6040. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.08.029
- Hatchera H., Planalp R., Chob J. et al. // Cell. Mol. Life Sci. 2008. V. 65. P. 1631. https://doi.org/10.1007/s00018-008-7452-4
- Benoit I., Asther M., Sulzenbacher G. et al. // FEBS Lett. 2006. V. 580. P. 5815. https://doi.org/10.1016/j.febslet.2006.09.039
- Hermoso J.A., Sanz-Aparicio J., Molina R. et al. // J. Mol. Biol. 2004. V. 338. P. 495. https://doi.org/10.1016/j.jmb.2004.03.003
- Liu K., Chen J., Chojnacki J. et al. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 2070. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.015

- Brown N.M.D., Bladon P. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 526. https://doi.org/10.1039/J19690000526
- Meerwein H., Vossen D. // J. Prakt. Chem. 1934. V. 141. P. 149. https://doi.org/10.1002/prac.19341410503
- Hauser C.R., Swamer F.W., Adams J.T. // The Acylation of Ketones to Form β-Diketones or β-Keto Aldehydes. Organic Reactions. 2011. https://doi.org/10.1002/0471264180.or008.03
- Hauser C.R., Frostik F.C., Man E.H. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3231. https://doi.org/10.1021/ja01133a0082
- 23. Gorlitz G., Hartmann H., Kossanyi J. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 10. P. 1449. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3897(199902)34-1:23.0.CO;2-A
- 24. Gorlitz G., Hartmann H., Nuber B. // J. Pract Chem. 1999. V. 341. № 2. P. 167/ https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3897(199902)34-1:23.0.CO;2-A
- Dromzee Y., Kossanyi J., Wintgens V. et al. // Z. Kristallographie. 1997. V. 212. P. 372. https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.5.372
- Demas J.N., Crosby G.A. // J. Phys. Chem. J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 8. P. 991. https://doi.org/10.1021/j100678a001

- 27. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purifiation. N.Y.: Interscience Publ., 1955. 552 p.
- Karasev V.E., Korotkich O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. V. 31. № 4. P. 869.
- Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2021. V. 412. P. 113220. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113220
- 30. Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 1. P. 221. https://doi.org/10.1134/s0022476611010331
- Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al. // J. Lumines. 2010. V. 130. № 5. P. 756. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.027
- 32. Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // J. Struct. Chem. 2010. V. 51. № 4. P. 785. https://doi.org/10.1007/s10947-010-0118-8
- 33. Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // Struct. Chem. 2010. V. 51. № 3. P. 545. https://doi.org/10.1007/s10947-010-0079-y
- Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Т. 2. / Пер. с англ. под ред. Белецкой И.П. и др. М.: Мир, 1987. 504 с.
- Donaldson N. // The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds / Ed. Arnold E. London, 1958.
- Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu. // J. Lumines. 2018. V. 196. P. 316. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.071

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.194

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА(III) И ЕГО γ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГРУППАМИ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ РФЭС И ТФП

© 2022 г. В. А. Яшин^{*a*}, И. С. Осьмушко^{*a*, *b*, *, В. И. Вовна^{*a*}, В. В. Короченцев^{*a*, *b*}, Н. П. Шапкин^{*a*}, М. В. Тутов^{*a*, *b*}}

^аДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия ^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

**e-mail: osmushko.is@dvfu.ru* Поступила в редакцию 17.02.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности исследовано электронное строение сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома(III) и его замещенных с одной, двумя и тремя группами винилтриметилсилана. Экспериментальные данные соответствуют расчетным значениям эффективных зарядов при включении в базис поляризационных функций. Учет плотности состояний и сечений ионизации позволил интерпретировать полосы валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров. Расчетные одноэлектронные состояния в валентной области модельных соединений коррелируют с положениями максимумов полос спектра для всех соединений. Установлена возможность определения количества заместителей в γ-положениях по потере атомов хлора. Результаты представляют интерсе в исследовании строения дендримеров и полимеров, построенных на базе силоксановых соединений и комплексов металлов.

Ключевые слова: комплексы металлов, валентная область, интерпретация фотоэлектронных спектров

DOI: 10.31857/S0044457X22090203

введение

Исследуемые в данной работе соединения являются удобными блоками для модификации кремнийорганических полимеров. Интерес, проявленный к исследованию кремнийорганических соединений, связан с их свойствами и разнообразием функциональных групп, присоединенных к атому кремния. Мономерные и полимерные кремнийорганические соединения играют важную роль в промышленности (металлургической, химической и т.д.), медицине и других областях. В последнее время большой интерес в науке вызывает получение и исследование соединений с заданной пространственной структурой, в том числе дендримеров на их основе. Преимущество дендримеров заключается в том, что их можно получать с точно заданными молекулярной массой и размерами. Имеющаяся возможность получения многофункциональных дендримеров с определенным количеством реакционноспособных (функциональных) концевых групп позволяет контролировать поверхностные свойства и морфологию получаемых материалов на их основе, поэтому они являются исключительно важными соединениями для получения различных пленок и мембран. Материалы на основе дендримеров также находят широкое применение в электрохимии, оптике, катализе и других наукоемких отраслях [1–6].

Ранее представлены результаты исследования по поливинилсилоксану и дендронам на основе октавинилсилсесквиоксана, а также октавинили октафенилсилсесквиоксанам [7–9]. Для исследования процесса присоединения комплекса хрома к поливинилсилоксану нами были взяты соединения сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома(III) с винилтриметилсиланом, полученные на кафедре общей и элементоорганической химии ДВФУ [10]. Имеется ряд других работ по смежным проблемам [11–13].

В настоящей работе представлены результаты исследования экспериментальным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования методом теории функционала плотности (ТФП) с функционалом B3LYP для сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома (Cr(acacSCl)₃) (II) и его комплексов с одной (Cr(acacSCl)₂(acacSViClSiMe₃))



Рис. 1. Оптимизированная структура соединений Cr(acacSCl)₃ и Cr(acacSViClSiMe₃)₃.

(III), двумя (Cr(acacSCl)(acacSViClSiMe₃)₂) (IV) и тремя (Cr(acacSViClSiMe₃)₃) (V) группами винилтриметилсилана (рис. 1). Для анализа приведены также расчетные данные по ацетилацетонату хрома (I).

Комплексы переходных металлов исследовали в работах [14–16] ввиду возможности получения большого количества соединений и варьирования свойств конечных материалов, а также методами фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования в работах [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Отсоп (Германия) с полусферическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения с энергией 1253.6 эВ (линия MgK_{α}).

Для получения РФЭ-спектров образцы наносили из раствора на алюминиевую подложку, частично окисленную на поверхности, затем высушивали на воздухе.

Участки спектров характеристических уровней атомов O1s, C1s, Si2p, Cr2p, S2p, и Cl2p записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи линий характеристических уровней атомов, определенная по контуру линии $Ag3d_{5/2}$, имела ширину на полувысоте 1.2 эВ. Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записывали при энергии пропускания анализатора 50 эВ.

Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы САЅАХРЅ [19]. Анализ химических состояний атомов выполняли с разложением линий на компоненты с контурами, составленными комбинацией типов Гаусса и Лоренца. Количественный анализ проводили по площадям компонент разложения с учетом сечений фотоионизации [19] и зависимости длины свободного пробега электронов в образце от их скорости [20]. Величины процентных содержаний округляли до целых значений. Для расчета использовали характеристические линии элементов: Cr2p, O1s, C1s, S2p, Cl2p, Si2p. Воспроизводимость значений E_{cB} по результатам трех измерений не хуже 0.1 эВ.

Расчеты проводили с помощью программного комплекса Firefly 7.1G [21]. Оптимизацию геометрии осуществляли в приближении ТФП с использованием функционала B3LYP и базисного набора def2-SVP. Для соединений Cr(acac)₃, Cr(acacSCl)₃, Cr(acacSViClSiMe₃)₃ модели строили с сохранением точечной группы симметрии C_3 . Моделирование электронной структуры проводили с использованием базисного набора def2-ТZVPP без симметрии (C_1) для всех соединений. Поскольку в представленных соединениях присутствуют три неспаренных электрона на *d*-уровнях хрома, было применено неограниченное приближение для расчета открытых оболочек. Таким образом матрицы волновых функций представлены α- и β-наборами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена относительная концентрация атомов кислорода, углерода, хрома, хлора, серы и кремния, рассчитанная по экспериментальным данным и брутто-формуле. Оценивая данные с учетом ошибки в определении концен-

Атом	II		III		IV		V	
AIOM	$K(\sigma, \lambda)$	<i>К</i> (бр)						
0	18	21	15	18	14	15	13	13
C (C–C)	52	32	48	41	47	48	48	52
C (C–O)	16	21	16	18	18	15	17	13
Cr	2	4	2	3	2	3	2	2
Cl	3	11	7	9	6	8	7	7
S	8	11	9	9	8	8	7	7
Si	_	_	4	3	5	5	7	7

Таблица 1. Концентрация элементов для исследуемых соединений по экспериментальным $K(\sigma, \lambda)$ и теоретическим $K(\delta p)$ (брутто-формула) данным, %

Таблица 2. Геометрия молекул по данным метода ТФП (def2-SVP)

Связь	Ι	II	III	IV	V					
Длина связи, Å										
Cr–O	1.97	1.96	1.97/1.94*	1.97/1.95*	1.96					
$O-C_{\beta}$	1.27	1.26	1.26/1.27*	1.28/1.30*	1.30					
S-Cl	_	2.16	2.17	2.38	_					
C–Cl	—	—	1.84	1.93	1.94					
S–C(Vi)	—	—	1.85	1.93	1.93					
$C_{\gamma}-R$	1.09	1.74	1.74/1.78*	1.76/1.84*	1.84					
Si-C(Vi)	—	—	1.93	1.95	1.95					
Si-C(Me)	—	—	1.89	1.91	1.91					
	<u>'</u>	Углы	, град	<u>1</u>						
$C_{\beta}-C_{\gamma}-C_{\beta}$	124	122	122	122	122					
O-Cr-O	90	88	87/88*	87/88*	88					
C _γ -S-X	—	105	105/103	105/102	102					
C(Vi)-C(Vi)-Si	—	—	115	115	115					
C(Vi)–Si–C(Me)	—	—	108	108	108					

* Значение для лиганда с – SCl/заместителем – SViClSiMe₃. Примечание. R = H, S; X = Cl, C, Vi – винил.

траций элементов по данным метода РФЭС, можно отметить, что в соединении сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома заметна увеличенная концентрация атомов алифатического углерода, что говорит о наличии примесей. Также для соединений Cr(acacSCl)₃, Cr(acacSCl)₂(acacS-ViClSiMe₃), Cr(acacSCl)(acacSViClSiMe₃)₂ наблюдаются заниженные концентрации для атома хлора. Учитывая тип γ -заместителя и воспроизводимость этого эффекта, такой результат можно отнести к частичному выходу атомов хлора из групп –S–Cl.

Геометрические параметры оптимизированных моделей соединений представлены в табл. 2. Учтено неэквивалентное положение атомов, что отмечено в таблице для длин связей Cr–O, C–O и C_y–R (R = H, S). Отметим, что геометрические

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022

параметры близки для всех соединений. Различия в соответствующих длинах связей и углов не приводят к заметным расхождениям в параметрах электронной структуры.

Параметры характеристических линий в РФЭспектрах исследуемых соединений приведены в табл. 3. Для 2*p*-линии хрома можно отметить заметный сдвиг (~3 эВ), сопутствующий сильному окислению и соответствующий данным [19, 22, 23]. Различные состояния атомов углерода (С–О, С–С) проявляются в уширении линии C1s до 2.6-2.7 эВ (рис. 2).

Значение $E_{\rm cB}$ (101.2 эВ) для электронов Si2*p*, определенное по положению максимума линии спин-орбитального дублета, хорошо согласуется с литературными данными для органических соединений кремния [19, 22, 23].

ЯШИН и др.

		II	III			IV	V		
Состояние	<i>Е</i> _{св} , эВ	полуширина, эВ							
O1s	532.0	1.9	532.0	1.7	532.0	1.7	532.0	1.7	
C1 <i>s</i> (C)	284.9	1.7	285.0	1.7	285.0	1.8	285.0	1.8	
C1 <i>s</i> (O)	287.1	1.8	287.1	1.6	287.1	1.6	287.1	1.6	
Cr2p3/2	577.4	2.5	577.3	2.3	577.4	2.4	577.4	2.5	
Cl2p3/2	199.9	2.0	200.4	1.7	200.4	1.5	200.3	1.5	
S2p3/2	163.4	1.2	163.6	1.5	163.6	1.4	163.6	1.4	
Si2p	_	_	101.2	1.8	101.2	1.7	101.2	1.8	

Таблица 3. Энергия связи и полуширина линий остовных уровней (РФЭС)

Таблица 4. Эффективные заряды, а.е.

		Ι	II	III	IV	V
Cr		0.83	0.85	0.85	0.85	0.87
0		-0.34	-0.29	-0.29/-0.32*	-0.29/-0.32*	-0.31
S		—	0.1	0.09/0.01*	0.08/0.01*	0
Cl		_	-0.2	-0.21/-0.15*	-0.21/-0.16*	-0.16
Si		—	—	0.46	0.46	0.46
С(хел)	1Me	-0.21	-0.21	-0.22/-0.20*	-0.21/-0.20*	-0.20
	1β	0.24	0.24	0.24/0.24*	0.24/0.23*	0.23
	γ	-0.35	-0.30	-0.30/-0.33*	-0.30/-0.33*	-0.33
	2β	0.24	0.25	0.24/0.23*	0.25/0.23*	0.23
	2Me	-0.21	-0.21	-0.21/-0.23*	-0.21/-0.23*	-0.23
$C_{(Vi)}$	CH ₂	—	—	-0.19	-0.19	-0.19
	CHCl	—	—	-0.11	-0.11	-0.10
$C_{(Si)}$	I	—	_	-0.39; -0.36	-0.39; -0.36	-0.39; -0.36

* Для лиганда с группой –SCl/–SViClSiMe₃.

Для линий Cl2p, S2p, Cr2p заметное спин-орбитальное расщепление позволяет различать состояния дублета. Для атомов Si и S, несмотря на уширение линии 2p-электронов вследствие спинорбитального расщепления энергии конечных состояний ${}^{2}P_{3/2}$ и ${}^{2}P_{1/2}$, ширина линий дублета сопоставима с шириной линий O и C. Разложение на две компоненты приводит к расщеплению в 0.8 эВ (сульфенилхлорид) и 1.2 эВ (соединения с винилтриметилсиланом) для S2p, близкому к теоретическому отношению площадей. Химические сдвиги остовных уровней соответствуют расчетным значениям эффективных зарядов (табл. 4).

Моделирование соединений позволило установить корреляцию расчетных валентных уровней с максимумами спектров в области от -3 до -30 эВ. На рис. 3 приведены спектры валентной области исследуемых соединений. Диаграммы расчетных значений электронных уровней (α , β) приведены под спектрами в том же масштабе со сдвинутой шкалой таким образом, чтобы наиболее ясно интерпретировать экспериментальные максимумы.

Большие абсолютные значения орбитальной энергии электронов свободных соединений по сравнению с положением максимумов в спектрах обусловлены двумя противоположными эффектами. Во-первых, при фотоионизации релаксация в конденсированных средах приводит к сильной переоценке (5–6 эВ) абсолютных значений расчетной энергии молекулярных орбиталей (**MO**) свободных молекул по сравнению с работой выхода. Во-вторых, дефект Купманса характеризует заниженные абсолютные значения энергии расчетных MO на величину ~2 эВ [18, 24–26].

В табл. 5 представлены данные по некоторым молекулярным орбиталям. Указанный характер МО относится к α-спин-орбиталям. Характер β-спин-орбиталей отличается отсутствием орбита-



Рис. 2. РФЭ-спектры остовных уровней Cr2p, O1s, C1s, C12p, S2p для соединений II–V.

лей, имеющих характер *d*-AO, и незначительным вкладом *d*-электронной плотности в лигандные орбитали.

Начало полосы в области меньших энергий связи для сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома (соединение II) связано с удалением электрона с антисвязывающей комбинации орбиталей 3p-уровней серы и хлора (рис. 4а, 4б) и комбинации π_3 -орбиталей ацетилацетоната с 3d-уровнем хрома (рис. 4в) (соединения II–V). Для комплексов с винилтриметилсиланом (III–V) 3pуровень атома хлора перестает давать вклад в верхние МО (рис. 4в, 4г).

Пик, находящийся в интервале 4—8 эВ, обусловлен ионизацией с МО 3*d*-уровней хрома (рис. 5) и его комбинаций с n_+ , n_- , π_2 -уровнями ацетилацетоната. Сюда же попадают МО, состоящие из 3*p*-уровней хлора и серы, а также 3*p*-уровней кремния (соединения III, IV, V). В интервале энергий ионизации 8—12 эВ находятся МО, представляющие собой комбинацию 2*p*-уровней кислорода и 2*p*-уровней углерода как хелатного со-



Рис. 3. Спектры валентной области исследуемых соединений.

Taoming 5. Onepring nekolopbix bepanna ypoblich basennion oosidern, basadbi a ypoblich apoma, 70	Таблица 5.	Энергия некотор	рых верхних	уровней ва	алентной о	области,	вклады <i>d</i> -у	ровней хрома,	%
---	------------	-----------------	-------------	------------	------------	----------	--------------------	---------------	---

-	II			III		IV				V	
МО (симм.)	- <i>ε</i> , эВ	Cr	МО	- <i>ε</i> , эВ	Cr	МО	- <i>ε</i> , эВ	Cr	МО	<i>–</i> ε, эВ	Cr
π ₃ (e)	6.96	23		6.56	11		6.32	10	π ₃ (e)	6.09	16
$\pi_3(a)$	7.24	2	π_3	6.87	21	π_3	6.44	8	$\pi_3(a)$	6.34	1
<i>d</i> (a)	7.66	61		7.07	7		6.80	11	<i>d</i> (a)	7.02	67
<i>n_</i> (a)	7.99	2		7.58	61		7.30	66	<i>d</i> (e)	7.27	42
<i>d</i> (e)	8.00	31	d	7.88	31	d	7.49	33	<i>n_</i> (a)	7.43	2
<i>n</i> _(e)	8.55	18		7.92	29		7.60	28	<i>n_</i> (e)	8.01	13
$n_{+}(a)$	9.50	12		7.93	6		7.66	9	$n_+(a)$	8.67	12
<i>n</i> ₊ (e)	9.56	18	<i>n</i> _	8.46	15	<i>n</i> _	8.23	13	<i>n</i> ₊ (e)	8.73	16
$\pi_2(e)$	10.19	2		8.48	15		8.26	14	$\pi_2(e)$	9.43	2
$\pi_2(a)$	10.32	1		9.11	12		8.90	13	$\pi_2(a)$	9.77	4
			<i>n</i> ₊	9.43	13	n_+	8.94	15			
				9.49	19		9.26	13			
				10.17	2		9.95	3			
			π_2	10.29	1	π_2	10.08	2			
				10.32	2		10.17	2			


Рис. 4. ВЗМО для $Cr(acacSCl)_3$ (a), $Cr(acacSCl)_2(acacSViClSiMe_3)$ (б), $Cr(acacSCl)(acacSViClSiMe_3)_2$ (в) и $Cr(acacSViClSiMe_3)_3$ (г).



Рис. 5. Уровни 3*d*-хрома для $Cr(acacSCl)_3$ (a), $Cr(acacSCl)_2(acacSViClSiMe_3)$ (б), $Cr(acacSCl)(acacSViClSiMe_3)_2$ (в) и $Cr(acacSViClSiMe_3)_3$ (г).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 6. Уровни 2*s*-кислорода для $Cr(acacSCl)_3$ (a), $Cr(acacSCl)_2(acacSViClSiMe_3)$ (б), $Cr(acacSCl)(acacSViClSiMe_3)_2$ (в) и $Cr(acacSViClSiMe_3)_3$ (г).

единения (II, III, IV, V), так и винилтриметилсилана (III, IV, V).

Следующий пик в интервале энергий 12–15 эВ соответствует комбинации 3*s*-уровней серы и 3*s*-уровней хлора. В промежутке энергий 15–22 эВ находятся уровни 2*s*-углерода и 3*s*-хлора, сюда же входят 3*s*-уровни кремния. Последний пик в интервале 22–30 эВ преимущественно вызван ионизацией с 2*s*-уровней кислорода (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены соответствия в результатах теоретических расчетов электронной структуры отдельных молекул с экспериментальными данными, полученными для поверхности образцов в конденсированном состоянии. Теоретические эффективные заряды соответствуют сдвигам линий в РФЭ-спектре. Установленная природа уровней в валентной области позволяет прояснить механизм взаимодействия исследуемых соединений с силоксановыми соединениями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта № 075-15-2021-607 (в форме субсидии, направленной на государственную поддержку научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых российских высших учебных заведений, научных фондов и государственных исследовательских центров Российской Федерации) и гранта Министерства науки и образования РФ № 0657-2020-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3559.
- Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 201. P. 225.
- Neumann D., Fisher M., Tran L., Matisons J.G. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13998.

- 4. *Hartmann-Thompson C*. (Ed.). Applications of Polyhedral OligomericSilsesquio-xanes. Advances in Silicon Science. 2011. V. 3.
- Lücke S., Stoppek-Langner K. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 713.
- Laine R.M., Sulaiman S., Brick C. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 3708.
- 7. Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В. и др. // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 5. С. 904.
- Осьмушко И.С., Вовна В.И., Короченцев В.В. и др. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 7. С. 148.
- 9. *Осьмушко И.С., Вовна В.И., Яшин В.А. и др. //* Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 3. С. 463.
- Svistunova I.V., Shapkin N.P., Tretyakova G.O., Saigak D.V. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2015. V. 190. P. 1632.
- Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Leont'ev A.L. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 10. C. 1509.
- Shapkin N.P., BalanovM.I., Razov V.I. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1155. P. 424. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.119
- 13. Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Makarov V.N. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 12. C. 1810.
- Gusarov V.S., Cheplakova A.M., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1374. https://doi.org/10.1134/S0036023621090035
- Sergienko V.S., Koksharova T.V., Churakov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1492. https://doi.org/10.1134/S0036023621100156

- Isaeva V.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1696. https://doi.org/10.1134/S0036023621110097
- Ivanova T.M., Kiskin M.A., Sidorov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 702. https://doi.org/10.1134/S1070328421100031
- 18. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 325.
- CasaXPS Version 2.3.12 Casa Software Ltd, 1999– 2006.
- 20. Карлссон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
- 21. Granovsky A.A. Firefly. version 8.2.0: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
- 22. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
- 23. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W. et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, 2012. Version 4.1. https://srdata.nist.gov/xps/
- 24. *Чижов Ю.В.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа, 2009. 337 с. http://www.issp.ac.ru/ebooks/diss-er/Chizhov_Yu_V.pdf
- 25. Вовна В.И., Короченцев В.В., Доценко А.А. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 12. С. 38.
- 26. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений. М.: Мир, 1991. 247 с.

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478:544.52:544.653.1

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ TiO₂–WO₃–ZnWO₄ ГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2022 г. М. С. Васильева^{*a*, *b*, *, И. В. Лукиянчук^{*b*}, Т. П. Яровая^{*b*}, А. А. Рыбалка^{*a*}}

^аДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия ^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: vasileva.ms@dvfu.ru Поступила в редакцию 27.02.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Zn-, W-содержащие оксидные гетероструктуры сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования титана в водных растворах, содержащих 0.1 M Na₂WO₄, 0.05 M Zn(CH₃COO)₂ с добавлением органических (0.05 M H₂C₂O₄ или 0.1 M CH₃COOH) и неорганической (0.05 M H₂SO₄) кислот. ПЭО-покрытия изучены методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии. В зависимости от используемой кислоты покрытия содержат WO₃ и/или Na_xWO₃, Zn_{0.3}WO₃. Отжиг на воздухе при 500–700°C приводит к кристаллизации WO₃ и ZnWO₄ в их составе. Многогранники WO₃ образуются на поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с щавелевой и серной кислотами. Вытянутые кристаллы ZnWO₄ покрывают поверхность покрытий, полученных в электролите с уксусной кислотой. Все сформированные покрытия проявляют фотоактивность в деградации индигокармина (10 мг/л, pH 5.9) при УФ-облучении. Степень деградации составляет 10, 38 и 35% для образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролитах с добавлением CH₃COOH, H₂C₂O₄ и H₂SO₄ соответственно. Регулируя форму, размеры и состав микрокристаллов, растущих на поверхности ПЭО-покрытий при отжиге, можно влиять на фотокаталитическую активность образцов.

Ключевые слова: триоксид вольфрама, вольфрамат цинка, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X22090173

введение

В последние годы загрязнение водных объектов различными органическими соединениями и красителями происходит нарастающими темпами, представляя серьезную экологическую проблему. Для очистки сточных вод от органических загрязнителей большой интерес представляют различные безреагентные методы, в том числе гетерогенный фотокатализ [1, 2]. Среди различных полупроводниковых материалов, используемых в фотокатализе, большое внимание привлекают вольфраматы переходных металлов с общей формулой MWO₄, способные работать под действием как ультрафиолетового, так и видимого света [3-8]. Одним из наиболее широко исследуемых вольфраматов данной структуры является вольфрамат цинка ZnWO₄ — уникальный полифункциональный полупроводниковый материал, обладающий комплексом важных физико-химических свойств [4-8].

Как правило, вольфрамат цинка получают в виде порошков, что затрудняет широкое практи-

ческое использование этого класса материалов из-за ряда проблем, связанных, в частности, с необходимостью отделения порошкового катализатора в конце технологического цикла. Решить эту проблему можно, нанеся фотоактивный материал на твердую подложку. Ранее показано, что вольфраматы переходных металлов можно наносить на поверхность титановых субстратов одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [9-11], суть которого заключается в электрохимическом формировании оксидных слоев на поверхности вентильных металлов в условиях электрических разрядов [12]. Для получения на титане ПЭО-слоев с вольфраматами переходных металлов были использованы водные электролиты, содержащие вольфрамат натрия, ацетат цинка и уксусную кислоту, которую добавляли для подкисления раствора. Согласно [13], подкисление водного раствора Na₂WO₄ путем добавления к нему H₃BO₃ приводит к стабилизации рН и улучшению воспроизводимости результатов. Однако систематических исследований по влиянию природы кислоты на состав и свойства формируемых методом ПЭО покрытий до сих пор не было проведено.

Для исследования влияния природы кислоты на свойства формируемых покрытий были использованы уксусная CH_3COOH , щавелевая $H_2C_2O_4$ и серная H_2SO_4 кислоты, которые отличаются не только по своей силе, но и по кислотному остатку. Следует отметить, что использование других сильных кислот, таких как соляная или азотная, при оксидировании титана невозможно вследствие сильного травящего действия хлориди нитрат-ионов соответственно.

Отметим, что $H_2C_2O_4$ – это не только более сильная (по сравнению с уксусной) органическая кислота, но и сильный восстановитель $(E_{2CO_2,2H^+/C_2O_4^{2-}}^0 = -0.49$ В) [14]. Кроме того, оксалат-ионы могут образовывать прочные комплексные соединения с различными металлами, включая цинк и вольфрам [14–16]. Согласно [16], в результате химического осаждения с использованием щавелевой кислоты образуется осадок, содержащий смесь WO₃·2H₂O и оксалата вольфрама, который после термообработки при 500°С разлагается с образованием наноразмерного WO₃. Серная кислота является сильной кислотой, вследствие чего ее добавление способно значительно снизить pH, что будет способствовать полимеризации вольфрамат-ионов и уменьшит степень гидролиза катионов цинка в растворе. Сульфат-ионы, как и ацетат-ионы, не образуют малорастворимых соединений или прочных комплексных ионов с катионами цинка, что может оказать влияние на его встраивание в покрытия.

В настоящей работе исследовано влияние природы кислоты на состав, морфологию и свойства покрытий, формируемых в подкисленных растворах, содержащих вольфрамат натрия и ацетат цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для плазменно-электролитического оксидирования использовали титановые пластинки из листового титана марки BT1-0 размером 2.0 × $\times 2.0 \times 0.05$ см. Образцы подвергали механическому шлифованию, при котором удаляли дефекты, образовавшиеся при резке металла. Затем образцы химически полировали в смеси кислот HF : HNO₃ = 1 : 3 при 60–80°C в течение 2–3 с, промывали проточной, ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

ПЭО-обработку осуществляли в течение 10 мин в гальваностатических условиях ($i = 0.2 \text{ A/cm}^2$) в водных электролитах, содержащих 0.1 M Na₂WO₄, 0.05 M Zn(CH₃COO)₂ с добавлением 0.1 M CH₃COOH (электролит I, pH 6–7), 0.05 M H₂C₂O₄ (электролит II, pH 5–6), или 0.05 М H_2SO_4 (электролит III, pH 2). В зависимости от состава электролита сформированные композиты обозначали Ti/W-Zn (I), Ti/W-Zn (II) и Ti/W-Zn (III) соответственно. Некоторые из образцов дополнительно прокаливали на воздухе при температурах 500 и 700°С.

Толщину ПЭО-покрытий определяли с помощью вихретокового толщиномера BT201 (Россия) как срелнее значение по результатам 10 измерений на обеих сторонах образца. Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями получали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK_{α} -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использовали программу поиска "EVA" с банком данных "PDF-2". Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснашенного приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа Thermo Scientific (США). Глубина проникновения зондирующего луча ~1 мкм.

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакции разложения водного раствора индигокармина (10 мг/л, рН 5.9) в условиях облучения видимым и УФ-светом. Концентрацию индигокармина определяли с помощью спектрофотометра Юнико-1200/1201 (США), основываясь на уравнении Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon l C, \tag{1}$$

где A — оптическая плотность раствора, ε — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны, l — толщина поглощающего слоя и C — концентрация раствора. Поскольку ε и l константы, то C прямо пропорциональна оптической плотности; следовательно, о концентрации можно судить на основании измерения параметра A.

Для проведения фотокаталитических исследований образец с ПЭО-покрытием помещали в кварцевую ячейку с 30 мл раствора индигокармина. В качестве источников излучения использовали УФ-лампу (SB-100P) с максимумом излучения при длине волны $\lambda = 365$ нм и ксеноновую лампу (35 Вт) с излучением в диапазоне 510-680 нм. В каждом эксперименте до начала облучения раствор с образцом оставляли в темноте на 30 мин для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, после чего измеряли оптическую плотность раствора, величину которой использовали как точку отсчета A_0 . Затем находящийся в растворе образец облучали в течение 3 ч. Измерение оптической плотности растворов индигокармина проводили при $\lambda = 610$ нм. Степень деградации индигокармина χ вычисляли по формуле

$$\chi = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%, \tag{2}$$

Образец	Кислота	Состоя	ние электролита	ΠB	h MVM	Прет образиа
	Кислота	до ПЭО	после ПЭО	$\mathbf{U}_{\mathrm{K}},\mathbf{D}$	<i>n</i> , mkm	Цвет образца Серо-зеленый Серый
Ti/W-Zn (I)	0.1 M CH ₃ COOH	Дисперсный	Истинный, синий	194 ± 17	14 ± 3	Серо-зеленый
Ti/W-Zn (II)	$0.05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Дисперсный	Дисперсный, голубой	185 ± 12	8 ± 2	Серый
Ti/W-Zn (III)	0.05 M H ₂ SO ₄	Дисперсный	Истинный, синий	318 ± 15	38 ± 3	Светло-зеленый

Таблица 1. Конечное напряжения формирования $U_{\rm k}$, состояние электролитов, содержащих 0.1 M Na₂WO₄ + 0.05 M Zn(CH₃COO)₂ с добавлением различных кислот, толщина *h* и цвет полученных ПЭО-покрытий

где A_0 и A — это оптическая плотность раствора до и после облучения соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сразу после приготовления все используемые электролиты, независимо от природы используемой кислоты, представляли собой дисперсные системы с осадком белого цвета, выпадение которого, очевидно, обусловлено гидролизом катионов цинка с образованием малорастворимого гидроксида цинка ($k_s = 7.1 \times 10^{-18}$). Во всех случаях после проработки электролитов в течение 10-20 мин наблюдалось посинение раствора и полное или частичное растворение осадка, что свидетельствует об изменении ионного состава растворов, происходящего под действием электрических разрядов и высоких температур в приэлектродной области. Интенсивность окраски раствора зависит от природы добавленной кислоты. Наиболее сильное посинение происходило в случае электролита III, чуть менее сильное – в электролите I, при этом в обоих случаях наблюдалось полное растворение осадка (табл. 1) Электролит II приобрел голубую окраску, при этом наблюдали заметное уменьшение количества осадка.

Наблюдаемые изменения электролитов, очевидно, связаны с образованием в подкисленных растворах гекса- и паравольфрамат-ионов $[H_2W_6O_{22}]^{2-}$ и $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, а также вольфрамоцинкатных гетерополианионов $[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}$, [ZnW₁₁Zn(H₂O)O₃₉]⁸⁻ [17-19]. Частичное восстановление вольфрама в составе этих изополи-и гетерополианионов (ИПА и ГПА) приводит к образованию вольфрамовых синей. Восстановителем может служить водород, выделяющийся как на катоде при электролизе молекул кислоты или воды, так и на аноде за счет термолиза воды. Учитывая более слабую интенсивность окраски электролита II, можно предположить, что концентрация ИПА и ГПА в нем меньше, чем в двух других электролитах, несмотря на промежуточное значение рН и восстановительные свойства щавелевой кислоты. Препятствовать формированию вольфрамоцинкатных ГПА в такой среде может образование устойчивых оксалатных комплексов цинка и вольфрама.

В табл. 1 представлены данные по конечному напряжению формирования, толщине и внешнему виду образцов, сформированных в различных электролитах. В электролите III (с H_2SO_4) формирование оксидных покрытий происходит при наибольшем напряжении. При этом формируются гладкие, светло-зеленые покрытия толщиной ~40 мкм. Наиболее тонкие серые покрытия образуются в электролите II (с $H_2C_2O_4$). Таким образом, прослеживается некоторая корреляция между pH электролитов, конечным напряжением формирования и толщиной покрытий.

Меньшие значения конечного напряжения и толщины ПЭО-покрытий свидетельствуют о повышенной растворяющей способности электролита II по отношению к титану и его оксиду за счет комплексообразования между оксалат-ионами и ионами титана, эжектируемых в электролит под действием электрических разрядов. На основании данных [20, 21] можно говорить о большей стабильности поверхностных комплексов диоксида титана с щавелевой кислотой, чем с уксусной кислотой. Образованию устойчивых комплексов может способствовать восстановление титана до более низких степеней окисления.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (табл. 2), все сформированные ПЭОслои содержат как компоненты электролитов – вольфрам, цинк и углерод, так и материал основы – титан. Отметим, что сера не обнаружена в составе ПЭО слоев, сформированных в электролите с серной кислотой, в то время углерод обнаружен во всех покрытиях. Значительным отличием элементного состава Ti/W-Zn (II) образца является очень низкое содержание цинка – не более 0.4 ат. %, тогда как содержание вольфрама и титана сопоставимо с другими образцами.

Объяснить различие в концентрациях цинка в составе ПЭО-покрытий (2.4—2.6 ат. % в образцах Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (III) и только 0.4 ат. % в образце Ti/W-Zn (II)) можно, если предположить, что встраивание цинка в состав ПЭО-покрытий происходит в результате термолиза ГПА $[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}$ или их лакунарных форм в условиях электрических разрядов на поверхности анода. Учитывая, что большая часть ионов цинка в электролите II находится в составе устойчивых окса-

Образец	Элементный состав, ат. %							
Образец	С	0	Ti	W	Zn	Na		
Ti/W-Zn (I)	26.3	59.2	3.3	8.5	2.6	_		
Ti/W-Zn (II)	25.7	57.8	5.4	10.6	0.4	0.6		
Ti/W-Zn (III)	24.8	59.3	4.3	9.1	2.4	—		

Таблица 2. Элементный состав полученных ПЭО-покрытий

латных комплексов, концентрация ГПА в нем будет ниже, чем в электролитах I и III, о чем свидетельствует наименьшая интенсивность окраски при образовании гетерополисиней. Больший отрицательный заряд ГПА будет способствовать их миграции к поверхности анода, и, следовательно, их повышенной концентрации в приэлектродном слое. За счет больших размеров, сконцентрированные в приэлектродном слое ГПА будут экранировать поверхность анода, препятствуя адсорбции других анионов, в том числе оксалатных комплексов цинка. На участие ГПА может указывать тот факт, что при ПЭО-обработке титана в электролите, аналогичном по составу электролиту I, но содержащем меньше Zn(CH₃COO)₂ (0.04 моль/л) [9], встраивание цинка и вольфрама в состав ПЭО-покрытий происходит в том же соотношении W : Zn = 3.3.

Высокое содержание вольфрама (8-10 ат. %) во всех ПЭО-покрытиях предполагает наличие кислородных соединений вольфрама в их составе, что подтверждается результатами РФА (рис. 1–3). Из анализа приведенных рентгенограмм видно, что фазовый состав покрытий зависит от природы добавленной кислоты. В результате одностадийного ПЭО титана в электролитах I и III образуются ПЭО-слои, содержащие диоксид титана в модификациях рутил или анатаз, соответственно, и натрий-вольфрамовые бронзы (рис. 1, 3). ПЭОслои, сформированные в электролите II, включают в состав оксид вольфрама WO₃ и цинк-вольфрамовую бронзу Zn_{0.3}WO₃ (рис. 2). Отсутствие кристаллического диоксида титана в составе ПЭО-покрытий в этом случае, по-видимому, связано с недостаточной мощностью электрических разрядов, развивающихся на поверхности более тонких покрытий, образующихся в электролите со щавелевой кислотой, обладающей повышенным растворяющим действием по отношению к титану и его оксиду. Можно предположить, что диоксид титана в составе ПЭО-покрытий находится в аморфном состоянии, что подтверждается наличием гало в области 20 20°-30° на рентгенограмме образца Ті/W-Zn (II) (рис. 2).

Принимая во внимание тот факт, что в покрытиях, полученных в электролитах I и III, обнаружено ~2 ат. % Zn, можно предположить, что Znсодержащие соединения в их составе находятся в



Рис. 1. Рентгенограммы образца Ti/W-Zn(I) до и после отжига при 500 и 700°С.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 2. Рентгенограммы образца Ti/W-Zn(II) до и после отжига при 500 и 700°С.



Рис. 3. Рентгенограммы образца Ті/W-Zn(III) до и после отжига при 500 и 700°С.

аморфном состоянии. Отжиг образцов должен способствовать их кристаллизации. Действительно, после отжига на воздухе в составе образцов с ПЭО-покрытиями обнаружен кристаллический вольфрамат цинка (рис. 1–3). В составе образцов Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (III) вольфрамат цинка ZnWO₄ кристаллизуется в результате отжига уже при 500°C, тогда как в случае образца Ti/W-Zn (II) –

Образец	Fee otware	Температура, °С				
образец	ысэ отжига	500 700				
Ti/W-Zn (I)	6.0	7.7	6.8			
Ti/W-Zn (II)	10.0	9.2	9.0			
Ti/W-Zn (III)	7.3	8.4	8.3			

Таблица 3. Поверхностная пористость (%) исходных и отожженных образцов

только после отжига при 700°С. Следует отметить, что вольфрамат цинка и цинквольфрамовые бронзы образуются также в результате термолиза вольфрамоцинкатных ГПА [22, 23].

Согласно СЭМ-изображениям ПЭО-покрытий, приведенным на рис. 4, морфология поверхности образцов также в значительной степени зависит от состава электролита. Наиболее неоднородная поверхность, на которой видны как крупные, так и мелкие поры, характерна для образца Ti/W-Zn (III) (рис. 4в). В электролите с добавлением щавелевой кислоты формируются однородные покрытия с большим количеством пор размером <10 мкм (рис. 4б). По сравнению с Ti/W-Zn (II), на поверхности образца Ti/W-Zn (I) (рис. 4а) число пор меньше, а их размеры заметно больше. Обработка изображений с помощью программы ImageJ позволила определить поверхностную пористость покрытий (табл. 3), которая согласуется с визуальными наблюдениями.

На поверхности всех ПЭО-покрытий, отожженных при 500°С (рис. 4г–4е), наблюдается образование кристаллов вблизи пор. При этом в случае образца Ti/W-Zn (II) заметный рост кристаллов происходит также внутри пор, что приводит к незначительному уменьшению поверхностной пористости покрытий (табл. 3). Рост пористости в результате отжига образцов Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (III), очевидно, связан с образованием трещин на поверхности покрытий (рис. 4г, 4е).

Еще более значительные изменения морфологии образцов Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (II) наблюдаются после их отжига при 700°С (рис. 4ж, 4з). На поверхности обоих образцов образуются кристаллы разной формы и размера, детальный анализ которых приведен на рис. 5. Поверхность образца Ti/W-Zn (I) плотно покрывается вытянутыми кристаллами толщиной ~200 нм и длиной не более 400 нм. Согласно данным энергодисперсионного анализа, атомное отношение вольфрама и цинка в кристаллах соответствует вольфрамату цинка. На поверхности Ti/W-Zn (II) наблюдаются преимущественно крупные кристаллы (диаметром 2–3 мкм). состав которых соответствует триоксиду вольфрама (рис. 5б). В меньшей степени рост кристаллов при 500-700°С выражен для ПЭО-покрытия, полученного в электролите с серной кислотой (рис. 4е, 4и). Образующиеся на



Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности исходных (а–в), отожженных при 500°С (г–е) и 700°С (ж–и) ПЭО-покрытий. (а, г, ж) – Ti/W-Zn (I); (б, д, з) – Ti/W-Zn (II); (в, е, и) – Ti/W-Zn (III).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 5. СЭМ-изображения и элементный состав кристаллов, образовавшихся на поверхности ПЭО-покрытий, отожженных при 700°С: (a) – Ti/W-Zn (I); (b) – Ti/W-Zn (II); (b) – Ti/W-Zn (III).

поверхности образцов Ti/W-Zn (III) отдельные кристаллы по форме и составу аналогичны кристаллам на поверхности Ti/W-Zn (II), однако значительно меньше по размерам — их диаметр не превышает 1 мкм (рис. 56, 5в). Пористость покрытий, отожженных при 700°С, мало отличается от их пористости после отжига при 500°С. Можно отметить определенную корреляцию между толщиной ПЭО-покрытий (табл. 1) и их термическим поведением — чем меньше толщина, тем более сильное изменение поверхности покрытий происходит после высокотемпературного отжига.

Результаты исследования фотокаталитических свойств композитов в реакции деградации анионного красителя индигокармина в условиях облучения видимым и УФ-светом приведены в табл. 4 и на рис. 6. Во всех случаях при облучении видимым светом степень деградации индигокармина не превышает 5%, что сопоставимо с результатами холостого опыта (1%). Следовательно, в условиях эксперимента (рН 5.9, видимый свет) все полученные покрытия проявляют очень слабую фотокаталитическую активность.

Образен	Без	Температура,°С		
Oopasei	отжига	500	500	
Холостой эксперимент	1	_	_	
Ti/W-Zn (I)	3.5	3.5	3.0	
Ti/W-Zn (II)	3.5	4.0	5.0	
Ti/W-Zn (III)	2.0	4.5	5.0	

Таблица 4. Степень деградации (%) индигокармина в условиях облучения видимым светом в отсутствие и в присутствии образцов до и после их отжига

В условиях УФ-облучения (рис. 6) все сформированные ПЭО-покрытия проявляют фотокаталитическую активность, которая зависит как от условий их получения, так и последующего отжига. Среди серии исходных образцов наибольшую активность проявили ПЭО-покрытия, полученные в электролитах II и III, т.е. с добавлением щавелевой и серной кислот соответственно. Степень деградации индигокармина в присутствии образцов Ti/W-Zn (I), Ti/W-Zn (II) и Ti/W-Zn (III) достигает ~10, 38 и 35% соответственно, тогда как при УФоблучении раствора индигокармина без какихлибо образцов она не превышает 5%. Наиболее активные образцы Ti/W-Zn (II) и Ti/W-Zn (III) имеют более развитую поверхность с пористостью 10.0 и 7.3% (табл. 3). Поскольку по фазовому и элементному составу эти покрытия имеют определенные отличия, в том числе по содержанию цинка, можно предположить, что именно



Рис. 6. Степень деградации индигокармина (10 мг/л) в условиях УФ-облучения в отсутствие и в присутствии образцов до и после их отжига.

развитая морфология поверхности является фактором, определяющим более высокую активность этих образцов. В этом случае может быть достигнута более высокая степень контакта молекул индигокармина с поверхностью фотокатализатора.

Высокотемпературный отжиг по-разному влияет на активность образцов. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W-Zn (II) зависит от температуры отжига: степень деградации индигокармина существенно снижается после отжига при 500°С и несколько повышается после отжига при 700°С. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W-Zn (III) практически не меняется после отжига, а активность образцов Ti/W-Zn (I) возрастает в три раза после отжига при 700°С.

Во всех случаях прослеживается корреляция между влиянием отжига на изменение морфологии поверхности образцов и на их фотокаталитическую активность. ПЭО-покрытия, полученные в электролите с серной кислотой, характеризуются наибольший толщиной. После высокотемпературного отжига морфология их поверхности меняется в меньшей степени – наблюдается рост отдельных кристаллов, равномерно распределенных по поверхности, и образование трещин. Незначительное изменение морфологии поверхности данных образцов Ті/W-Zn (III) соответствуют стабильности их фотокаталитических свойств. Поверхность Ti/W-Zn (I) образца после отжига покрывается кристаллами вольфрамата цинка, что приводит к увеличению их активности в деградации индигокармина. Напротив, образование крупных кристаллов триоксида вольфрама на поверхности Ti/W-Zn (II) образца заметно снижает его фотоактивность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние природы кислоты, добавляемой в водный электролит с Na_2WO_4 и Zn(CH₃COO)₂, а также высокотемпературной обработки на состав, морфологию поверхности и фотокаталитические свойства оксидных гетероструктур, формируемых на поверхности титана одностадийным методом ПЭО.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа, ПЭО-слои, сформированные в электролитах с серной и уксусной кислотами, содержат 2.4–2.6 ат. % Zn и 8.5–9.1 ат. % W. Одновременное встраивание цинка и вольфрама может быть связано с участием вольфрамовоцинкатных гетерополианионов в образовании ПЭО-покрытий. В электролите с щавелевой кислотой образуются устойчивые оксалатные комплексы цинка, вследствие чего концентрация ГПА меньше, в результате формируются ПЭО-слои, содержащие до 0.4 ат. % Zn. По данным РФА, в электролитах с уксусной и серной кислотами образуются ПЭО-слои, содержащие диоксид титана в модификациях рутил или анатаз соответственно, и натрий-вольфрамовые бронзы. В составе ПЭО-слоев, сформированных в электролите с щавелевой кислотой, обнаружены триоксид вольфрама и цинк-вольфрамовая бронза. Во всех случаях вольфрамат цинка ZnWO₄ кристаллизуется в составе ПЭО-слоев после отжига на воздухе при температурах 500 и/или 700°С.

Показано, что все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения индигокармина в условиях УФ-облучения. Полученные пленочные гетероструктуры перспективны в качестве фотокатализаторов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в том числе в проточных системах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН FWFN(0205)-2022-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Herrmann J.-M. // Top. Catal. 2005. V. 34. № 1–4. P. 49. https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2
- Zhu D., Zhou Q. // Environ. Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2019. V. 12. P. 100255. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255
- 3. *Montini T., Gombac V., Hameed A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 498. № 1–3. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.026
- Huang G., Zhu Y. // J. Mater. Sci. Eng. 2007. V. 139. P. 201. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.009
- Dodd A., McKinely A., Tsuzuki T. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.027
- Wu Q., Liu X., Hou S. et al. // Colloids Surf. A. 2021. V. 629. P. 127459. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127459
- Kumar G.M., Lee D.J., Jeon H.C. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 4332. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.228

- Geetha G.V., Keerthana S.P., Madhuri K. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 132. P. 108810. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108810
- Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 393. P. 125746. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125746
- Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. et al. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 262. [Bryzhin А.А., Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V. et al. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 2. Р. 283.] https://doi.org/10.1134/S0023158420020020
- 11. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукиянчук И.В. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 727. [Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 7. Р. 681.] https://doi.org/10.1134/S0020168519070148
- 12. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
- 13. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavyi V.G. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 446. № 1. P. 54. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01318-X
- 14. *Лурье Ю.Ю*. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- 15. *Dengel A.C., Griffith W.P., Powell R.D. et al.* // Dalton Trans. 1987. № 1. P. 17. https://doi.org/10.1039/DT9870000991
- Горобцов Ф.Ю., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1693. [Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. Р. 1811.] https://doi.org/10.1134/S0036023621120032
- Мохосоев М.В., Швецова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1977. 168 с.
- Nakajima K., Eda K., Himeno S. Effect of the central oxoanion size on the voltametric properties of Keggin-type [XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻ (n = 2-6) complexes // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 11. P. 5212. https://doi.org/10.1021/ic1003353
- 19. *Мороз Я.А.* // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92. http://donnu.ru/public/journals/files/VestnikDonNU_A_2017_N1_compr.pdf
- 20. *Weisz A.D., Regazzoni A.E., Blesa M.A.* // Croat. Chem. Acta. 2007. V. 80. № 3-4. P. 325.
- 21. *Roncaroli F., Blesa M.A.* // J. Coord. Chem. 2010. V. 63. № 14–16. P. 2488. https://doi.org/10.1080/00958972.2010.487561
- 22. Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. [Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. // Kinet. Catal. 2018. Т. 59. № 5. С. 572. https://doi.org/10.1134/S0023158418050038]
- 23. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А. и др. //* Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 1. С. 147. https://doi.org/10.31857/S0044460X22010164

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478:544.52:544.653.1

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zr- И/ИЛИ Се-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

© 2022 г. М. С. Васильева^{*a*, *b*, *, И. В. Лукиянчук^{*b*}, Е. В. Щитовская^{*a*, *b*}, А. Д. Голушко^{*a*}, Н. Б. Кондриков^{*a*}}

^аДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия ^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: vasileva.ms@dvfu.ru Поступила в редакцию 03.02.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Композиты Ti/TiO₂–ZrTiO₄–ZrO₂, Ti/TiO₂–CeO₂ и Ti/TiO₂–ZrTiO₄ сформированы одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в водных электролитах, содержащих 0.05 M Zr(SO₄)₂, 0.05 M Ce(SO₄)₂ или их смеси. Для изучения морфологии поверхности и состава композитов использованы методы сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа. Фотоэлектрохимические свойства композитов изучены в условиях УФ-облучения при изменении потенциала от 0.0 до 1.2 В. Высокую фотоэлектрохимическую активность проявляют Ti/TiO₂–ZrTiO₄–ZrO₂ композиты, которые генерируют фототоки величиной 73 мкА без наложения потенциала и 230 мкА при наложении потенциала от 0.2 до 1.2 В. Такие композиты перспективны в качестве активных фотоанодов для разложения воды. Добавки церия в состав ПЭО-покрытий приводят к резкому снижению фототоков (0.1–10 мкА).

Ключевые слова: оксиды церия, циркония и титана, фототоки, плазменно-электролитическое оксидирование

DOI: 10.31857/S0044457X22090185

введение

В настоящее время для решения экологических и энергетических проблем современного мира активно разрабатываются "зеленые технологии", основанные на использовании полупроводниковых материалов в качестве электро- и фотокатализаторов. Примером такой технологии является фотоэлектрохимическое разложение воды с целью экологически чистого получения водорода с использованием различных полупроводниковых материалов [1, 2], среди которых наиболее изучен диоксид титана [2–4]. Его преимушествами являются высокая химическая стабильность, безопасность для окружающей среды и низкая стоимость [4]. Однако широкое практическое применение электродов на основе диоксида титана ограничено поглощением только в УФ-диапазоне ($E_g \sim 3.2$ эВ), низкой кванто-вой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда и медленной скоростью окисления воды. Улучшить фотоэлектрохимические свойства диоксида титана можно путем его допирования или модифицирования различными элементами [5], среди которых особый интерес представляют церий и цирконий [6–11].

Использование циркония в качестве модификатора диоксида титана обусловлено тем, что титан и цирконий принадлежат к одной и той же группе элементов, а их четырехвалентные катионы имеют сопоставимые ионные радиусы [3]. Кроме того, оксиды обоих элементов (TiO_2 и ZrO₂) являются полупроводниками *n*-типа со схожими физико-химическими свойствами, что, вероятно, приводит к их взаимодействию при приготовлении катализатора [8].

Оксид церия эффективен в многочисленных реакциях фотокаталитической деградации различных органических веществ, и в ряде случаев модификация церием различных полупроводниковых материалов, в том числе оксидов титана и циркония, приводит к значительному увеличению их активности [6, 9, 11, 12].

Согласно [13–24], Се-, Zr-содержащие оксидные слои на титане с хорошей адгезией к металлической подложке можно получить одностадийным методом плазменно-электролитического ок-

Образец	Электролит	<i>U_f</i> , B	Внешний вид покрытий
Ti/Zr	0.05 M Zr(SO ₄) ₂	197	Однородные светло-серые
Ti/Ce	0.05 M Ce(SO ₄) ₂	93	Коричневые, муаровые
Ti/Zr + Ce	$0.05 \text{ M Zr}(\text{SO}_4)_2 + 0.05 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2$	121	Однородные серо-зеленые

Таблица 1. Обозначения образцов и значения конечного напряжения U_b В в зависимости от состава электролитов

силирования ($\Pi \Theta O$). $\Pi \Theta O$ – электрохимическое окисление поверхности металла или сплава под действием искровых и дуговых электрических разрядов [25]. В качестве электролитов для ПЭОформирования таких сложнооксидных систем используют растворы, содержащие наноразмерные частицы ZrO₂ [13, 14], CeO₂ [15, 16] или водорастворимые соли циркония и церия [17-24]. Большинство исследований посвящено изучению коррозионной стойкости и износостойкости [13, 15-17, 19, 21], твердости [13, 16] и жаропрочности [14] Се- и/или Zr-содержащих ПЭО-слоев. В ряде работ изучались биосовместимость [13] и каталитические свойства [22-25] таких покрытий. В то же время фото- и фотоэлектрохимические свойства подобных систем практически не изучены. Кроме того, для введения церия в состав ПЭО-слоев на титане, как правило, используют сульфат церия(III), в то время как применение сульфата церия(IV) мало изучено.

Цель работы состояла в ПЭО-формировании Се-и/или Zr-содержащих оксидных слоев на титане в водных электролитах, содержащих сульфаты церия(IV) и/или циркония(IV), исследовании их состава, морфологии поверхности и фотоэлектрохимической активности в условиях облучения УФ-светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды для ПЭО изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2.0 \times 2.0 \times 0.05 см. Предварительную обработку образцов, которая включала механическое шлифование, полирование в смеси концентрированных кислот (HF : HNO₃ = 1 : 3), промывание и сушку, проводили аналогично [22].

ПЭО-обработку проводили в гальваностатических условиях при плотности анодного тока i == 0.05 A/см² в течение 10 мин в водных электролитах, содержащих 0.05 M Ce(SO₄)₂, 0.05 M Zr(SO₄)₂ или их смеси. Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы Zr(SO₄)₂·4H₂O, Ce(SO₄)₂·4H₂O марки "х. ч." и дистиллированную воду. В качестве источника питания использовали тиристорный агрегат TEP4-63/460H с однополярной импульсной формой тока. Температура электролита в ходе ПЭО не превышала 26°C. После оксидирования образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Германия) в Си K_{α} -излучении с использованием программы поиска "EVA" с банком данных "PDF-2". Морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенном приставкой Thermo Scientific (США) для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Глубина проникновения зондирующего луча ~1 мкм.

Для исследования фотоэлектрохимических свойств образцов применяли потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT302N (Великобритания), в качестве источника УФ-облучения использовали лампу Labino Duo UV S135 Midlight (35 BT) с максимумом излучения при длине волны $\lambda = 365$ нм. В качестве рабочих электродов использовали ПЭО-образцы S = 4 см², противоэлектродом служила платиновая проволока, электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод. Измерения проводили в фосфатном буфере (pH 6.86) при наложении потенциала от 0.0 до 1.2 В с шагом 0.2 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены обозначения образцов, составы электролитов для ПЭО, значения конечного напряжения формирования. Как показывает анализ табл. 1, конечное напряжение формирования U_f зависит от состава электролита. В электролите, содержащем 0.05 M Zr(SO₄)₂, его значение приближается к 200 B, а в электролите, содержащем 0.05 M Ce(SO₄)₂, $U_f = 93$ B. В смешанном электролите конечное напряжение формирования имеет промежуточное значение (~121 B). Бо́льшая величина U_f может свидетельствовать о большем сопротивлении образующихся покрытий.

От состава электролита зависит и цвет покрытий. Покрытия, сформированные в электролите, содержащем 0.05 M $Zr(SO_4)_2$, являются однородными и имеют светло-серую окраску. Покрытия, полученные в электролите, содержащем 0.05 M



Рис. 1. Рентгенограммы образцов: (a) Ti/Zr, (б) Ti/Ce и (в) Ti/Zr + Ce.

 $Ce(SO_4)_2$, коричневые со светлыми вкраплениями по всей площади. Образцы Ti/Zr + Ce однородные и имеют серо-зеленую окраску.

На рис. 1 приведены рентгенограммы покрытий, сформированных в различных электролитах. На рентгенограммах образцов Ti/Zr (рис. 1a), присутствуют рефлексы, отнесенные к диоксиду титана в модификации рутил, ZrO₂ и ZrTiO₄. В электролите, содержащем 0.05 M сульфат церия(IV), образуются покрытия, содержащие TiO₂ в модификациях рутил и анатаз, и CeO₂ (рис. 16). На рентгенограммах образцов Ti/Zr + Ce видны пики TiO₂ со структурой рутила и ZrTiO₄ (рис. 1в).

Согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 2), все полученные ПЭО-покрытия

содержат высокое количество углерода, элементы, входящие в состав компонентов электролита (за исключением серы), и титан. Наибольшие концентрации циркония и церия наблюдаются в составе образцов Ti/Zr и Ti/Ce, сформированных в индивидуальных электролитах. Концентрации тех же элементов в образце Ti/Zr + Ce, полученном в смешанном электролите, значительно ниже, несмотря на использование тех же концентраций сульфатов церия и циркония. При этом более высокое соотношение Zr/Ti (~2) в Ti/Zr образце, по сравнению с Ti/Zr + Ce образцом (0.4), предполагает в первом случае преобладание цирконийсодержащих фаз, а во втором – титансодержащих фаз. При более низких концентрациях циркония в покрытиях Zr(IV) включается в решетку TiO₂ с образованием ZrTiO₄. При более высоких концентрациях циркония, наряду с титанатом циркония, возможно образование ZrO₂. Эти данные согласуются с результатами РФА (рис. 1).

Таким образом, при ПЭО-обработке титана в смешанном электролите, содержащем сульфаты церия и циркония в тех же концентрациях, что и в индивидуальных электролитах, формируются покрытия с меньшим содержанием каждого из активных компонентов.

Согласно СЭМ-изображениям, приведенным на рис. 2, все покрытия имеют структурированную и пористую поверхность. При этом на поверхности Zr-содержащих ПЭО-покрытий преобладают поры диаметром 500 нм, в то время как на поверхности Се-содержащих ПЭО-покрытий доминируют поры диаметром 1 мкм.

Фотоэлектрохимическую активность сформированных композитов оценивали путем измерения интенсивности фототоков при изменении потенциалов от 0 до 1.0–1.2 В. Профили фототоков во времени при разных потенциалах приведены на рис. 3, значения фототоков – в табл. 3. Без наложения потенциала заметные по величине фототоки в условиях УФ-облучения возникают только для Zr-содержащих ПЭО-слоев (Ti/Zr и



Рис. 2. СЭМ-снимки поверхности образцов: (а) Ti/Zr, (б) Ti/Ce и (в) Ti/Zr + Ce.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 3. Значения фототоков, генерируемых образцами: (a) Ti/Zr, (б) Ti/Ce и (в) Ti/Zr + Ce без наложения (*I*) и с наложением потенциалов: 2 - 0.2; 3 - 1.0; 4 - 0.6; 5 - 1.2 B.

Ti/Zr + Ce). В случае Ti/Ce образца наблюдается очень слабый отклик ~0.1 мкА. При этом наибольшие по величине (до 73 мкА) и устойчивые во времени фототоки генерируются на Ti/Zr образце. В случае Ti/Zr + Ce образца значения токов не только намного ниже (10 мкА), но они постепенно затухают с течением времени и ростом циклов облучений. Наложение потенциала на электроды, которое способствует транспорту электронов к проводящей подложке, во всех случаях приводит к увеличению интенсивностей генерируемых фототоков. Резкое увеличение фототоков от 73 до 230 мкА наблюдается при наложении потенциала 0.2 В на Ti/Zr электрод, при этом дальнейшее повышение потенциала вплоть до 1.2 В приводит к незначительному росту интенсивности фототоков. В случае двух других образцов увеличение фототоков с ростом потенциала незначительно.

Таким образом, Ti/Zr образец обладает наибольшей фотоэлектрохимической активностью. Согласно результатам рентгенофазового анализа, на поверхности этого образца имеются сложнооксидные гетероструктуры TiO₂-ZrO₂-ZrTiO₄, представляющие собой смесь разных полупроводниковых фаз. По мнению авторов [26, 27], высокая фотоэлектрохимическая активность сложнооксидных систем TiO_2 -ZrO₂ и TiO_2 -ZrTiO₄ обусловлена эффективным разделением фотогенерированных электронов и дырок и лучшим переносом электронов за счет гетероперехода между двумя полупроводниками. Эти предположения подтверждаются также фотоэлектрохимическими исследованиями ПЭО-покрытий, сформированных в тетраборатном электролите и содержащих диоксид титана преимущественно в модификации рутил. Согласно экспериментальным данным, значения фототоков, измеренных на этих ПЭО-электродах в тех же самых условиях, не превышают 2 мкА.

Низкая фотоэлектрохимическая активность образцов Ті/Се и Ті/Zr + Се может быть связана с присутствием в их составе церия, оксиды которого в ряде случаев обладают низкой фотокаталитической активностью [12, 28, 29] и УФ-протекторными свойствами [30]. Отметим, что в обоих процессах ключевую роль играет образование фотогенерированных зарядов. Низкая фотокаталитическая активность частиц диоксида церия, по мнению авторов [28], объясняется как их способностью поглощать кванты света, приобретая свойства УФ-фильтра, так и нестехиометричностью их состава. При взаимодействии с гидроксильными и супероксидными радикалами нестехиометричные частицы СеО2 - x способны окисляться до СеО₂, препятствуя протеканию процесса фотоокисления органических ионов. Нанесение смешанных оксидов церия Ce(III) и Ce(IV) на поверхность частиц диоксида титана приводит к значительному снижению его фотокаталитической активности [29], что может быть обусловлено способностью оксида церия захватывать электроны и дырки, фотогенерированные в TiO₂.

Таблица 2. Фазовый и элементный состав ПЭО-слоев

Образец	Элементный состав, ат. %							
ооразец	С	0	Ti	Zr	Ce			
Ti/Zr	26.0	55.2	5.8	12.9	_			
Ti/Ce	25.8	58.5	10.8	—	3.8			
Ti/Zr + Ce	14.0	65.3	13.8	6.1	0.8			

Таблица 3. Значения фототоков *I* при разных потенциалах на Ti/Zr, Ti/Ce и Ti/Zr + Ce образцах в фосфатном буфере (pH 6.86) при освещении УФ-светом

FB	<i>I</i> , мкА						
Е, Б	Ti/Zr	Ti/Ce	Ti/Zr + Ce				
0.0	73	0.1	10.0				
0.2	230	0.4	6.0				
0.4	230	0.4	8.5				
0.6	230	0.5	9.0				
0.8	230	1.0	8.0				
1.0	230	2.4	8.0				
1.2	230	9.5	8.0				

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности формирования, состав и фотоэлектрохимические свойства Се- и/или Zr-содержащих оксидных покрытий на титане, полученных одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах, содержащих 0.05 М Zr(SO₄)₂ и/или 0.05 M Ce(SO₄)₂. Наибольшие концентрации циркония или церия обнаружены в составе покрытий. сформированных в индивидуальных электролитах, в то время как использование смешанного электролита ведет к уменьшению встраивания этих элементов. Наилучшими фотоэлектрохимическими свойствами обладают композиты, на поверхности которых находятся гетероструктуры TiO₂-ZrTiO₄-ZrO₂. Введение церия в состав ПЭО-покрытий приводит к значительному снижению фотоэлектрохимической активности композитов (Ti/TiO₂- CeO_2 и Ti/TiO₂-ZrTiO₄), что может быть связано со способностью оксида церия поглощать кванты света и захватывать электроны и дырки, фотогенерированные в ТіО₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Maeda K., Domen K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 18. P. 2655. https://doi.org/10.1021/jz1007966
- Hisatomi T., Kubota J., Domen K. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 22. P. 7520. https://doi.org/10.1039/c3cs60378d
- 3. *Vasić M.B., Randjelović M.S., Momćilović M.Z. et al.* // Process. Appl. Ceram. 2016. V. 10. № 3. P. 189. https://doi.org/10.2298/PAC1603189V
- 4. *Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Уголков В.Л. и др. //* Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 427.
- 5. *Chawla P., Tripathi M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 19. P. 7987. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.118
- Duan P.Z., Gao S.H., Lia X. et al. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 841. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.061
- Contreras-García M.E., García-Benjume M.L., Macías-Andrés V.I. et al. // Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol. 2014. V. 183. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.01.007
- Lukáč J., Klementová M., Bezdička P. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2007. V. 74. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.014
- 9. *Kusmierek E.A.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1435. https://doi.org/10.3390/catal10121435
- 10. *Singh K.P., Shin C.H., Lee H.Y. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3634. https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00346
- 11. *Kumar V., Chen W.F., Zhang X.C. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 22085. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.225
- 12. *Jiang B.T., Zhang S.Y., Guo X.Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 11. P. 5975. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.049
- Molaei M., Nouri M., Babaei K. et al. // Surf. Interfaces 2021. V. 22. P. 100888. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100888
- 14. *Zhou K., Xie F.Q., Wu X.Q. et al.* // Materials. 2020.
 V. 13. № 1. P. 11. https://doi.org/10.3390/ma13010011
- Aliofkhazraei M., Gharabagh R.S., Teimouri M. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.315
- 16. Di S.C., Guo Y.P., Lv H.W. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 5. P. 6178. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.134
- Yang C., Cui S.H., Wu Z.C. et al. // Tribol. Int. 2021. V. 160. P. 107018. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107018
- 18. *Руднев В.С., Килин К.Н., Яровая Т.П. и др.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 69.

- Малышев И.В., Руднев В.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 2. С. 192. https://doi.org/10.31857/S0044185620020163
- Руднев В.С., Малышев И.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 391. https://doi.org/10.1134/S207020511203015X
- Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 517.
- Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A, Gantman M.G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 362. P. 132. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101
- Штефан В.В., Смирнова А.Ю. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 12. С. 1309. https://doi.org/10.7868/S0424857015120105
- 24. Liu X.Y., Wang K., Zhou Y. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 644. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.057

- 25. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М. и др. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Т. I: Микродуговое оксидирование. М.–СПб.: Реноме, 2017. 648 с.
- Guerrero-Araque D., Ramírez-Ortega D., Acevedo-Peña P. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 335. P. 276. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.030
- 27. *Liu C.Q., Li X., Wu Y.T. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 17163.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.271

- Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 2. С. 308. https://doi.org/10.31857/S0044460X20020183
- 29. Gao H., Qiao B., Wang T.J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 1. P. 189. https://doi.org/10.1021/ie402539n
- 30. Колесник И.В., Щербаков А.Б., Козлова Т.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 872.

1324

УДК 546.863

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Sb³⁺ БИОГЕННЫМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2022 г. А. Н. Холомейдик^{а, *}, А. Е. Панасенко^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159д, Владивосток, 690002 Россия *e-mail: anik@ich.dvo.ru

> Поступила в редакцию 27.12.2021 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 21.03.2022 г.

Из сельскохозяйственных отходов (шелухи и соломы риса) получены функциональные кремнийсодержащие материалы: кремнеуглеродный продукт, высокочистый аморфный диоксид кремния, алюмосиликат натрия и железосодержащий магнитоактивный композиционный материал с удельной поверхностью от 56.7 до 470 м²/г. Определены химический и фазовый составы полученных образцов, методом сканирующей электронной микроскопии установлена морфология частиц, измерена удельная поверхность, записаны ИК-спектры. Исследована возможность использования полученных материалов для удаления ионов сурьмы из водных растворов. Установлено, что алюмосиликаты натрия и железосодержащие композитные материалы на основе биогенного кремнезема обладают высокой емкостью по отношению к ионам сурьмы, которая составляет 596 и 386 мг/г соответственно. Использованный подход позволяет, во-первых, безопасно утилизировать солому и шелуху риса, а также сократить выбросы в атмосферу микродисперсного аморфного кремнезема SiO₂, который образуется при ее открытом сжигании и вызывает заболевания дыхательных путей. Во-вторых, исследование позволяет решить проблему очистки природных и техногенных вод, загрязненных сурьмой(III), которые образуются в районе сурьмяных месторождений при процессах выветривания и разработке.

Ключевые слова: отходы производства риса, биогенный кремнезем, алюмосиликаты, железосодержащие композиты, сурьма(III)

DOI: 10.31857/S0044457X22090069

введение

Соединения сурьмы распространены в окружающей среде за счет как естественных процессов (выветривание горных пород, вулканической активности), так и антропогенной деятельности [1]. Сурьма и ее соединения используются при производстве керамики, аккумуляторов, антипиренов, катализаторов и пигментов [2]. Мировые запасы сурьмы составляют более 2 млн т и расположены в Боливии, Китае, России, Южной Африке и Мексике [3]. Особенно остро проблема загрязнения сурьмой окружающей среды стоит в регионах ее добычи из месторождений, в частности, повышенное содержание сурьмы в грунтовых и поверхностных водах (до 6.38 мг/л [4], при нормативе содержания Sb в воде 0.005 мг/л (Сан-ПиН 1.2.3685-21)) наблюдается в Китае, который, согласно докладу Геологического общества США за 2021 г., продолжает оставаться лидером по ее производству, на долю которого приходится более 52% мировой добычи руды [5].

Известно, что избыточное содержание сурьмы в окружающей среде приводит к гибели живот-

ных, почвенных организмов и бактерий, а также вызывает заболевания кроветворной, сердечнососудистой и дыхательной систем человека [6]. В связи с этим остро стоит вопрос об извлечении ионов сурьмы из сточных, грунтовых и поверхностных вод.

Очистку водных сред от ионов сурьмы проводят разными методами, включая такие, как коагуляция, флокуляция [7], мембранный метод [8], ионный обмен [9], сорбция [10]. Благодаря эффективности, простоте и низкой стоимости, сорбционный метод очистки является наиболее распространенным. В качестве сорбентов часто используют материалы минерального происхождения [6, 11], наиболее высокие показатели проявляют материалы, содержащие кремний и/или железо [12]. Модифицированные кремнеземы прочно заняли нишу в сорбции различных поллютантов [13].

Для получения кремнийсодержащих материалов, в том числе высокочистого кремнезема, которые находят применение в различных отраслях промышленности, в качестве источника широко используются отходы производства риса: шелуху и солому [14, 15]. Кремнезем, силикаты, алюмосиликаты, композиционные материалы биогенного происхождения представляют интерес в качестве сорбционноактивных материалов, так как в отличие от минеральных аналогов имеют постоянный состав и в них значительно меньше примесей сторонних элементов.

С другой стороны, существует проблема утилизации сельскохозяйственных отходов производства риса. Солому и шелуху риса преимущественно запахивают на полях или сжигают [16]. Однако эти методы неудовлетворительны с экологической точки зрения из-за низкой скорости биодеградации и выделении при сжигании микрочастиц диоксида кремния, вызывающих легочные заболевания у населения в районах, где выращивается рис [17]. Использование соломы и шелухи риса в качестве источника кремния и сырья для синтеза силикатных материалов позволяет решить экологическую проблему утилизации этих сельскохозяйственных отходов.

В настоящей работе из шелухи и соломы риса получены оксидные кремнийсодержащие материалы различного состава и исследована возможность извлечения с их помощью ионов сурьмы из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны кремнийсодержащие материалы, полученные по разным методикам из шелухи и соломы риса. Образец 1: шелуху риса подвергали двухстадийному обжигу при 300 и 500°C, аналогично [18]. Образец 2: шелуху риса обрабатывали 0.1 М раствором соляной кислоты при 90°С в течение 1 ч, отфильтровывали, промывали водой, сушили и обжигали при 600°С, аналогично [19]. Образец 3: солому риса обрабатывали 1 М раствором NaOH (соотношение т : x = 1 : 13) при температуре 90°C в течение 1 ч. Полученный гидролизат отделяли фильтрованием от твердого целлюлозного остатка, добавляли к нему разбавленный водный раствор сульфата алюминия, рН раствора доводили до 7. Выпавший осадок декантировали, промывали и сушили при 105°C, аналогично [20]. Образец 4: аморфный диоксид кремния (образец 2) пропитывали 6%-ным водным раствором оксалата железа(III) с последующим прокаливанием при 400°С, аналогично [21, 22].

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония). ИК-спектры поглощения регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ в вазелиновом масле на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 (Германия). Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в Си K_{α} -излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA по базе данных PDF-2. Микрофотографии получали на сканирующих электронных микроскопах Hitachi S-5500 (Япония) и Thermo scientific Phenom ProX (США). Значение pH водной суспензии определяли при соотношении т : ж = 1 : 10, согласно [23], на pH-метре Hanna Edge HI2020 (США). Удельную поверхность образцов (S_{ya} , м²/г) определяли по стандартной методике [24] по формуле:

$$S_{\rm va} = A_{\rm max} 6.022 \omega_0,$$

где A_{max} — емкость монослоя адсорбированного метиленового голубого, ммоль/г, ω_0 — площадь, занимаемая молекулой адсорбированного метиленового голубого в плотном монослое на поверхности образца.

Эксперимент по извлечению ионов Sb³⁺ проводили в статических условиях из водных растворов SbF₃ и NaSbF₄ с концентрацией металла 20– 1000 мг/л, в соотношении твердой и жидкой фаз (τ : ж) 1:1000, при комнатной температуре. В процессе эксперимента значение pH растворов не корректировали.

Концентрацию ионов сурьмы в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрофотометре AA-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен—воздух.

Одним из параметров, определяющих эффективность материала для извлечения сурьмы, является емкость (A, мг/г) которую рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{\rm ucx} - C_{\rm p})}{m \times 1000} V,$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{р}}$ – исходная и равновесная концентрация (мг/мл); V – объем раствора (мл); m – масса навески (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и свойства образцов представлены в табл. 1. Несмотря на то, что для получения исследуемых образцов в качестве прекурсора выступают отходы производства риса, разные схемы позволяют получить ряд материалов, отличных по составу и свойствам, включая высокочистый аморфный кремнезем (SiO₂ – 99.9%), кремнеуглеродный продукт (имеющий в своем составе SiO₂ и C), алюмосиликат натрия и железосодержащий композит.

Синтезированные образцы рентгеноаморфны, о чем свидетельствует размытый максимум на рентгенограммах образцов в области 22°-27° (рис. 1). Величина удельной поверхности изменя-

Образец	Сырье	Состав, %	$S_{ m yg}$, м 2 /г	рН водной суспензии	<i>А</i> *, мг/г
1	Шелуха риса	SiO ₂ – 53.9; C – 39.1	300	5.5	6.1
2	Шелуха риса	SiO ₂ – 99.9	295	6.5	13.7
3	Солома риса	$SiO_2 - 51.1$; $Al_2O_3 - 39.8$; $Na_2O - 13.5$	470	7.0	596
4	Шелуха риса	$SiO_2 - 92.5$; $Fe_2O_3 - 3.1$	56.7	7.0	386

Таблица 1. Характеристика образцов

* *А* – емкость материалов по отношению к ионам сурьмы(III).

ется в интервале 56.7—470 м²/г, наибольшей удельной поверхностью обладает алюмосиликат натрия (образец 3).

ИК-спектры аморфного кремнезема, полученного из шелухи риса путем термообработки (образец 1) и термической обработкой после кислотного гидролиза (образец 2), согласно [25], аналогичны друг другу (рис. 2а). Как видно из данных на рис. 2, спектры образцов, исследуемых в данной работе, сходны между собой и содержат полосы поглощения в области 3385-3381 и 1641-1639 см⁻¹, соответствующие деформационным и валентным колебаниям ОН-групп воды. Также в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 467-461, 800-797 и 1099-1014 см⁻¹, отвечающие деформационным и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям силоксановых связей Si-O. В спектре железосодержащего композитного материала (образец 4) наблюдаются полосы в области 952 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии силанольных групп Si-OH (рис. 2в). В спектре образца 3 (рис. 2б) специфическим является наличие полосы, характерной для алюмосиликатов, в области 700 см⁻¹, которая отвечает колебаниям связи Al-O-Si, а также положение полосы поглошения 1014 см⁻¹. которая соответствует ассиметричным валентным колебаниям связи Si-O.

Строение полученных образцов определяется способом их получения и структурой биогенного кремнезема, которая, в свою очередь, зависит от клеточного строения растительных тканей шелухи и соломы риса. Результаты исследований, представленные на микрофотографиях (рис. 3), свидетельствуют, что кремнеуглеродистый материал (образец 1) сохраняет структуру растительных тканей, поверхность его частиц образована рядами соединенных между собой конусов (рис. 3а). Частицы чистого аморфного кремнезема (образец 2) также в некоторой степени сохраняют структуру растительных тканей, но они более раздроблены (рис. 3б). Частицы алюмосиликата (образец 3) имеют неупорядоченную структуру, развитую поверхность и сложную систему пор диаметром порядка 0.5 мкм, что обусловливает высокую удельную поверхность данного образца (рис. 3в). В образце 4 (рис. 3г) частицы представляют собой глобулы размером 55—80 нм, каждая из которых включает несколько железосодержащих ядер размером 5—15 нм, рассредоточенных в матрице из диоксида кремния.

Для оценки возможности извлечения соединений сурьмы исследуемыми образцами построены кривые извлечения ионов Sb^{3+} из водных растворов SbF_3 с концентрацией металла 20—1000 мг/л в статических условиях (рис. 4а).

Анализ кривых, представленных на рис. 4а, показал, что наиболее эффективным для извлечения сурьмы является алюмосиликат натрия (образец 3), полученный из соломы риса, его емкость составляет 596 мг/г. Среди известных сорбентов для извлечения сурьмы в исследованном диапазоне концентраций большинство демонстрируют сорбционную емкость порядка 100–250 мг/г, и наилучший известный материал – бернессит – показывает емкость 759 мг/г [12]. Образцы диоксида кремния, выделенные разными методами из



Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1, 2 (*a*), 3 (*б*), 4 (*в*) (нумерация по табл. 1).



Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1, 2 (*a*), 3 (*б*), 4 (*в*); * обозначены полосы поглощения вазелинового масла.



Рис. 3. Микрофотографии кремнийсодержащих образцов 1 (а), 2 (б), 3(в), 4 (г).



Рис. 4. Кривые извлечения ионов Sb³⁺ кремнийсодержащими образцами 1-4: (а) из раствора SbF₃; (в) из раствора NaSbF₄. C_p , мг/мл – равновесная концентрация ионов свинца; A, мг/г – емкость.

шелухи риса, как высокочистый (образец 2), так и углеродсодержащий (образец 1), обладают наименьшей емкостью по отношению к ионам сурьмы. Железосодержаший композитный материал (образец 4), синтезированный на основе высокочистого аморфного кремнезема (образец 2), является более эффективным по сравнению с ними. Емкость данного образца составляет 386 мг/г и превосходит в 1.5-2 раза значение максимальной емкости глинистых железосодержащих материалов минерального происхождения изученных в [6]. Возможно, благодаря наличию парамагнитных свойств [21], подобные материалы могут использоваться для лечения онкологических заболеваний путем целевой локальной доставки [26, 27] с помощью магнитного поля фторидных соединений сурьмы, обладающих противоопухолевыми свойствами [28].

Исследовано взаимодействие насколько ионов Sb(III) с поверхностью материала зависит от формы нахождения сурьмы в растворе. Известно, что присутствии таких комплексообразователей, как анионы винной и лимонной кислоты и ЭДТА влияют на степень извлечения сурьмы [29]. Разные фторидные соединения сурьмы(III) образуют в растворе ряд различных устойчивых комплексных анионов [30]. Чтобы оценить влияние форм нахождения ионов сурьмы в растворе, проведен эксперимент, аналогичный описанному выше, по извлечению Sb из раствора NaSbF₄. Для этого использовали диоксид кремния (образец 1) и алюмосиликат натрия (образец 3), которые показали наименьшую и максимальную емкось соответственно. Кривые извлечения (рис. 4) демонстрируют, что в исследованных условиях извлечение ионов Sb³⁺ из растворов SbF₃ и NaSbF₄ имеет одинаковый характер.

Отличие значений емкости материалов различного состава на два порядка связано с природой поверхности образцов. Так, водные вытяжки кремнеуглеродного материала и диоксида кремния (образцы 1 и 2) имеют слабокислую реакцию (табл. 1), а водные суспензии алюмосиликата и железосодержащего композитного материала нейтральную. Так как фторидные растворы комлексных соединеий сурьмы имеют кислую реакцию [30], то ее извлечение проходит более эффективно на материалах, имеющих нейтральную или слабощелочеую среду, что подтвеждается экспериментальными данными. При этом важно отметить, что не наблюдается корреляции между величиной удельной поверхности и емкостью исследованных образцов.

Исходя из характера кривых (рис. 4а), извлечение сурьмы из водных растворов на образцах 3 и 4 происходит по смешанному механизму, несмотря на то, что во многих литературных источниках [12] такое извлечение описывается как сорбция. В области низких концентраций основными процессами являются сорбция ионов Sb³⁺ на поверхности исследуемых материалов и катионный обмен [31]. При повышении концентрации извлечение скачкообразно увеличивается. Причиной этого в случае алюмосиликата натрия является гидролиз сурьмы на поверхности материала, что подтверждается данными о процессах гидролиза фторидов сурьмы в водных растворах [30]. В случае железосодержащего композита извлечение повышается за счет процессов хемосорбции, что согласуется с широким использованием оксидов железа в качестве высокоэффективных материалов для очистки вод от сурьмы [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из отходов производсва риса (соломы и шелухи) путем различных методов термической и химической обработки получены кремнийсодержащие материалы с удельной поверхностью 56.7-470 м²/г. Изучена способность ланных материалов извлекать ионы сурьмы из водных растворов. Показано, что кремнийуглеродные материалы, полученные при утилизации шелухи риса по методике окислительного обжига, малопригодны для этих целей так же, как высокочистый биогенный аморфный кремнезем. Химический синтез с использованием рисовой соломы в качестве источника кремния позволяет получить алюмосиликаты, обладающие высокой эффективностью для извлечения сурьмы(III) из водных растворов, близкой к наилучшим известным материалам: емкость исследованных образцов алюмосиликата натрия по сурьме достигает 596 мг/г. Также высокую емкость по сурьме (386 мг/г) показывает железосодержащий композит на основе биогенного кремнезема, обладающий парамагнитными свойствами и пригодный для магнитной сепарации и целевой доставки под действием внешнего магнитного поля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN(0205)-2022-0003, тема 3, раздел 3. Атомно-адсорбционный анализ и энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия проведены на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *He M., Wang N., Long X.* // J. Environ. Sci. 2019. V. 75. P. 14.

https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.05.023

- Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. // Earth-Sci. Rev. 2002 V. 57. P. 125. https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8
- 3. Butterman W.C., Carlin J.F. // U.S. Geological Survey Mineral. 2004. 35 p. https://doi.org/10.3133/ofr0319
- Wang X., He M., Xi J. et al. // Microchem. J. V. 97. № 1. 2011. P. 4. https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.011
- Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey. 2021. 200 p. https://doi.org/10.3133/mcs2021

- Wang N., Deng N., Qiu Y. et al. // Environ. Chem. 2020. V. 17. P. 332. https://doi.org/10.1071/EN20002
- 7. Guo X., Wu Z., He M. // Water Res. 2009. V. 43. P. 4327. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.033
- Ma B., Wang X., Liu R. et al. // J. Membr. Sci. 2017. V. 537. P. 93. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.022
- Awe S.A., Sandstrom A. // Hydrometallurgy. 2013. V. 137. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.04.006
- Yang K., Liu Y., Li Y. et al. // Chemosphere. 2019. V. 232. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124494
- 11. Anjum A., Datta M. // J. Analytical Sciences, Methods and Instrumentation. 2012. № 2. C. 167. https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.23027
- Zhang X., Xie N., Guo Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 418. P. 126345. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126345
- 13. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 794. [Lisichkin G.V., Olenin A.Y. // Russ. J. Gen. Chem 2021. V. 91. № 5. Р. 870.] https://doi.org/10.1134/S1070363221050182
- 14. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M.I. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 264. P. 899. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056
- 15. Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Зотов А.С. др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 8. С. 1284. [Samonin V.V., Spiridonova E.A., Zotov A.S. et al. // Russ. J. Gen Chem. 2021. V. 91. № 8. Р. 1546.] https://doi.org/10.1134/S107036322108017X
- Ueasin N., Liao S-Y., Wongchai A. // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 2757. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.518
- Liu S., Liu N., Li J. // J. Occupational Health. 1996.
 V. 38 № 2. P. 57. https://doi.org/10.1539/joh.38.57
- Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 324. [Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G. et al. // Russ. J. Appl. Chem. V. 78. № 2. Р. 319.] https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2
- 19. Ладатко А.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. и др. // Рисоводство. 2005. № 7. С. 100.
- 20. Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д. и др. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 291. https://doi.org/10.14258/jcprm.2021017521
- Панасенко А.Е., Ткаченко И.А., Квач А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 972. [Panasenko A.E., Tkachenko I.A., Kvach A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62 № 7. Р. 971.] https://doi.org/10.1134/S0036023617070166
- 22. Шапкин Н.П., Панасенко А.Е., Хальченко И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1416 [Shapkin N.P., Khal'chenko I.G., Pechnikov V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. Р. 1614.] https://doi.org/10.1134/S0036023620100186
- 23. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С. и др. Теория и практика рн-метрического опреде-

ления кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Национальный исследовательский Томский политех. ун-т, 2011. 85 с.

- 24. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
- 25. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82. [Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Tsoi E.A. et al. Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 1. Р. 75.] https://doi.org/10.1134/S0020168514010208
- 26. Zasonska B.A., Liskova A., Kuricova M. et al. // Croatinmedical J. 2016. № 57. P. 165. https://doi.org/10.3325/cmj.2016.57.165
- 27. *Mourdikoudis S., Kostopoulou A., LaGrow A.P.* // Adv. Sci. 2021. № 8. P. 2004951. https://doi.org/10.1002/advs.202004951

- 28. *Земнухова Л.А.* Пат. РФ 2298407 // Бюл. изобр. 2004. № 13.
- Bolan N., Kumar M., Singh E., et al. // Environ. Int. 2022. V. 158. P. 106908. https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106908
- Лапташ Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.Ю. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 5. С. 907. [Laptash N.M, Kovaleva E.V., Mashkovskii А.А. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. № 5. Р. 848.] https://doi.org/10.1007/s10947-007-0126-5
- 31. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2019. № 2. С. 278. [Yarusova S.B., Gordienko P.S., Panasenko A.E. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 2. Р. 333.] https://doi.org/10.1134/S003602441902033

УДК 546.06

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, ЦИРКОНИЯ

© 2022 г. А. Л. Шкуратов^{а, *}, Н. П. Шапкин^а, В. И. Разов^а, И. Г. Хальченко^а, Е. К. Папынов^а

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

**e-mail: anton_hq@mail.ru* Поступила в редакцию 05.03.2022 г. После доработки 31.03.2022 г. Принята к публикации 04.04.2022 г.

Получены керамические мембраны на основе природных алюмосиликатов с использованием отожженной рисовой шелухи и солей железа, марганца, циркония. Показано, что при небольших количествах солей по сравнению с вермикулитом, цеолитом, рисовой шелухой и силикатом натрия значительную роль в формировании керамики и влиянии на ее свойства играют добавки солей железа, марганца и циркония. Исследовано влияние соотношения марганца и циркония на твердость и производительность мембран. Показано, что высокое содержание рисовой шелухи в керамике приводит к увеличению удельной поверхности и удельного внутреннего объема, в то же время резко снижается твердость. Данные позитронной аннигиляционной спектроскопии позволили выявить зависимости между механической прочностью, производительностью и размерами "ловушек", временами жизни позитрония, которые связаны с пористостью и интенсивностью аннигиляции позитрония.

Ключевые слова: природные алюмосиликаты, керамические мембраны, пористость, твердость, позитронная аннигиляционная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X22090136

введение

Разработка новых высокоэффективных мембранных материалов и внедрение их в различные химические и технологические производства в последние несколько десятилетий представляют большой интерес для исследователей по всему миру. Это связано с невысокой энергозатратностью мембранных технологий, их высокой эффективностью, значительной компактностью и относительной простотой оборудования. При этом в некоторых областях, таких как обратноосмотическое опреснение морской воды [1], фильтрация поверхностных и сточных вод [2], разделение и очистка веществ в фармацевтической отрасли, гемодиализ, производство батарей и топливных элементов и др., мембраны играют ключевую роль уже многие годы [3].

Одной из наиболее значимых и определяющих характеристик мембраны является материал для ее изготовления, в качестве которого могут быть использованы как неорганические (металлические шарики, стекло- и графитопласты, керамика и металлокерамика), так и органические материалы и вещества [4]. При этом в экстремальных условиях (при высоких или низких температурах и давлении, в агрессивных средах и органических растворителях) применение полимерных органических мембран сильно ограничено; главным недостатком большинства керамических мембран является их хрупкость. Таким образом, перспективной представляется разработка мембранных материалов с высокой прочностью и твердостью, проницаемостью, химической инертностью, изготовленных на основе материалов с невысокой рыночной стоимостью.

Одним из основных компонентов при создании неорганических керамических мембран являются различные природные минералы, такие как каолинит, цеолит, доломит, перовскит [5] и др. Это объясняется их невысокой стоимостью и широкой доступностью, повышенной термо- и химической стойкостью и упорядоченной структурой пор. Использование каолинита в качестве структурообразующего компонента керамических мембран обеспечивает таким материалам высокую механическую и термическую стабильность, низкую пластичность [6, 7]. Мембраны, созданные на основе цеолитов, имеют трехмерную упорядоченную систему однородных пор молекулярного размера, благодаря чему проявляют молекулярно-ситовые свойства; такие материалы могут быть использованы, например, для обратноосмотического обессоливания воды [8] или в процессах газоразделения [9].

Материалы на основе различных сельскохозяйственных отходов также все чаще используются при создании различных мембран [10, 11], что обусловлено их невысокой стоимостью. четкой структурой скелета и высокой пористостью получаемых материалов за счет выгорания органической части при термической обработке. Одним из таких материалов является рисовая шелуха, отожженная при определенной температуре. На основе данного компонента возможно получение муллитовой керамики [12], а мембраны, полученные из смеси такой шелухи и различных органических веществ, могут быть использованы для очистки вод от различных ионов металлов как по сорбционному, так и по молекулярно-ситовому механизму [13].

Добавление соединений металлов позволяет получать различные металлокерамические мембраны, соединяющие в себе полезные свойства керамики (устойчивость к агрессивным средам, высоким температурам и коррозии) и полимерных мембран (гибкость и высокую производительность) [14]. Добавление наночастиц меди к смеси оксида алюминия и рисовой шелухи в значительной степени повышает прочность получаемой керамики [15]; мембраны на основе оксидов марганца и кремния обладают повышенной гибкостью [16], на основе соединений висмута и редкоземельных металлов – стабильностью при высоких температурах [17]. Распространено использование соединений циркония для получения прочных микро- и ультрафильтрационных мембран с высокой удельной поверхностью, термической стабильностью [18, 19] и ионной проводимостью [20].

Получаемые керамические мембраны могут служить подложкой для нанесения дополнительного слоя какого-либо органического или неорганического компонента. Нанесение такого слоя придает получаемым композитным мембранам необходимые свойства для повышения удерживающей способности за счет пор строго определенного размера, изменения гидрофильно-гидрофобного баланса или заряда поверхности, ее адсорбционных свойств. Процесс нанесения может быть осуществлен различными способами: путем осаждения из раствора взвешенных мелкодисперсных частиц органического [21] или неорганического [22] соединения, золь—гель методом [23], газофазным осаждением атомных слоев [24] и др.

Керамические мембраны на основе описанных выше природных минералов, отходов про-

мышленности и сельского хозяйства, соединений распространенных металлов имеют относительно невысокую себестоимость и поэтому могут быть использованы в тех сферах, где необходимы большие их количества и площади фильтрующих поверхностей. Наиболее распространенной областью применения такого типа мембран является очистка различных типов вод от всевозможных загрязняющих веществ: ионов тяжелых металлов [25], хлорида натрия из высокосолевых растворов [26], масляных эмульсий [27, 28], бактерий [29]. Поскольку в большинстве таких случаев необходимо очишение больших объемов воды и применение высоких давлений, такие мембраны должны обладать повышенной прочностью, проницаемостью и удерживающей способностью, в связи с чем при создании новых их видов внимание исследователей должно быть обращено на улучшение данных характеристик.

Цель исследования — получение керамических мембранных материалов на основе природных силикатов, связующего вещества и добавок различных соединений металлов, исследование физико-химических характеристик полученных изделий и возможности их применения для очистки вод от различных загрязнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления керамических мембранных материалов были использованы различные природные алюмосиликаты: цеолит Чугуевского месторождения Приморского края, вермикулит Ковдорского месторождения Мурманской области, а также каолинит различного происхождения. Рисовая шелуха была отожжена в муфельной печи в токе воздуха при температурах 300 и 900°С. Данные материалы перед смешиванием были измельчены и просеяны через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. В качестве связующего вещества был использован технический силикат натрия. К различным смесям описанных исходных компонентов прибавляли некоторые соединения металлов (все марки "х. ч.") производства "Реахим": хлорид железа шестиводный (образцы 1, 2), оксихлорид циркония восьмиводный (образцы 4-8), перманганат калия (образцы 3, 6–9). Смеси подвергали размолу на кавитаторе, высушивали, размалывали и просеивали через сито с диаметром отверстий 0.2 мм. Полученный порошок прессовали при давлении 10 МПа и обжигали в муфельной печи при температурах 600-900°С.

Определение элементного состава керамических мембран выполняли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония). Минеральный состав определяли на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Cu K_{α} -излучение) с

ШКУРАТОВ и др.

N⁰		Содержание элементов в пересчете на оксидную форму, мас. %								
мембраны	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Cl	CaO	ZrO ₂	C	следы
1	71.7	9.5	2.4	6.3	_	1.8	1.7	_	2.9	3.1
2	69.7	4.0	0.9	21.6	_	1.2	1.4	_	2.3	0.5
3	60.9	11.7	9.8	2.1	7.5	2.3	2.4	_	2.4	0.4
4	55.8	15.7	3.2	6.5	—	4.1	2.9	7.5	3.8	0.7

Таблица 1. Элементный состав керамических мембран 1-4

Таблица 2. Состав мембран, минеральные компоненты, мас. %

№ мембраны	Каолинит	Цеолит	SiO ₂ (рисовая шелуха)	Вермику- лит	FeCl ₃	Na ₂ SiO ₃	ZrCl ₂	KMnO ₄
1	25.8	25.9	7.8	2.5	3.8	33.8	—	—
2	15.3	15.2	4.5	1.5	17.5	17.5	_	_
3	10.1	13.6	9.2	9.4	_	20.2	_	25.1
4	_	16.8	16.8	25.3	—	33.7	7.5	_

Таблица 3. Физико-химические характеристики мембран 1-4

№ мембраны	$S_{\rm yg},{ m m}^2/{ m r}$	$V_{ m yg},{ m cm}^3/{ m r}$	Твердость, кг/см ²	τ ₃ , нс	I ₃ , %	<i>K</i> , 1/c	Производи- тельность, дм ³ /(ч м ²)
1	2.7	0.028	260.0	0.802	8.0	37.7	2530
2	2.5	0.018	285.0	0.685	6.7	25.7	1600
3	1.3	0.010	525.0	0.432	4.6	18.3	1090
4	1.9	0.013	450.0	1.161	4.0	13.5	3120

0.02 (θ) разрешением в диапазоне углов 2° < 2 θ < < 90°. Удельную поверхность образцов определяли по сорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, CIIIA). Изображения микрообластей поверхностей мембран получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Cross-Beam 1540 XB (Carl Zeiss, Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС). Измерения времени жизни и интенсивности аннигиляций позитронов проводили на спектрометре быстро-быстрых задержанных совпадений при помощи сцинтилляционных пластических детекторов размером 25×15 мм и ФЭУ 87 на базе анализатора NOKIA-LP-4840; расчеты на основе полученных данных выполнены согласно модели, описанной в работе [30]. Размеры и содержание коллоидных частиц в растворе определяли на анализаторе Mastersizer 3000 (Malvern, Великобритания).

Твердость по Бринеллю определяли согласно ГОСТ 9012-59, в соответствии с которым закрепленный стальной шарик диаметром 2.0 мм упирали в поверхность испытуемого твердого образца. К наконечнику применяли нагрузку, равную воздействию массы 5 кг. Исходя из диаметра полученного углубления вычисляли твердость образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При одинаковых условиях ($T_{\text{обжига}} = 900^{\circ}$ С, $P_{\text{прессования}} = 10 \text{ МПа}, d_{\text{зерна}} < 0.20 \text{ мм}$) были получены образцы керамических мембран, элементный и минеральный состав которых приведен в табл. 1, 2.

Мембраны 1–4, полученные при одинаковых условиях, были исследованы с помощью адсорбции азота и метиленового голубого, определена производительность по воде при избыточном давлении 0.15 атм, плотность пикнометрическим методом в гексане, твердость по Бринеллю и исследованы структурные параметры с помощью позитронной аннигиляционной спектроскопии, данные приведены в табл. 3.

Из представленных данных можно заключить, что введение в состав соли циркония (мембрана 4) приводит к повышению твердости, а увеличение количества SiO_2 за счет рисовой шелухи — к повышению производительности, что коррелирует с диаметром пор. Введение в состав перманганата калия (мембрана 3) приводит к повышению твердости и, соответственно, к уменьшению производительности.

По данным позитронной аннигиляционной спектроскопии (τ_3 и I_3) можно проследить тенденции изменения времени жизни третьей ком-



Рис. 1. Зависимость удельной поверхности от твердости по Бринеллю.

поненты (τ_3), интенсивности (I_3) и константы скорости аннигиляции в зависимости от количества и природы изменяющих структуру мембран добавок, в частности, увеличение содержания оксидов железа приводит к уменьшению всех параметров аннигиляции и одновременно к увеличению плотности и, соответственно, к уменьшению производительности. Необходимо отметить, что третья компонента спектра аннигиляции отвечает образованию позитрония (*Ps*) в неупорядоченных областях мембраны [30, 31]. Кроме того, наблюдается обратно пропорциональная зависимость удельной поверхности мембран от твердости (рис. 1).

Поскольку время жизни (τ_3) обычно коррелирует с размерами пор, а интенсивность (I_3) — с их количеством, по зависимости времени жизни (τ_3) от удельного объема пор можно судить об увеличении или уменьшении размеров и количества свободных полостей вследствие добавления того или иного вещества: соли железа, циркония или перманганата [32] (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость интенсивности аннигиляции позитрония от удельной поверхности.

Таким образом, при увеличении времени жизни третьей компоненты снижается удельный объем пор мембраны, что, по-видимому, связано с наличием оксида циркония, который увеличивает размер пор, уменьшая при этом их количество, что видно по уменьшению интенсивности аннигиляции. Исходя из полученных данных, можно заключить, что введение марганца увеличивает твердость, но понижает другие параметры (S_{va}, V_{vn}), в то же время введение циркония незначительно снижает твердость мембраны, увеличивая при этом ее произволительность. В связи с этим было исследовано влияние соотношения количеств оксида марганца, оксида циркония и рисовой шелухи на характеристики получаемых керамических материалов. Рисовая шелуха была термически обработана при 350°С и содержала ~44% углерода при $S_{\rm va} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$, ее структура имела регулярное строение согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3).



Рис. 3. Морфология рисовой шелухи, обработанной при 350°С.

N⁰			Содерж	кание элем	ментов в п	ересчете н	а оксиды,	мас. %		
мембраны	SiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O	Al_2O_3	Cl	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO ₂	С
5	62.4	12.9	4.8	3.1	2.4	2.2	1.9	1.7	_	8.8
6	54.1	7.2	13.6	4.2	2.5	4.1	2.2	2.1	4.2	6.1
7	54.8	5.3	8.4	5.6	1.8	6.5	2.1	1.7	9.4	3.7
8	54.2	2.4	6.4	6.5	1.5	6.8	1.5	1.7	11.1	2.8
9	61.3	—	9.1	6.6	_	8.4	_	2.2	12.7	2.1

Таблица 4. Элементный состав мембран 5-9, мас. %

Таблица 5. Физико-химические характеристики мембран 5-9

№ мембраны	$S_{ m yg},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	d _{пор} , НМ	<i>V</i> _{уд} , Å ³ (согласно ПАС)	Ne ⁺ × 10 ²⁰ , $1/cm^3$	$S_{\rm пор},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	$V_{ m yg}$, см $^3/\Gamma$	Производи- тельность, дм ³ /(ч м ²)	Твердость, кг/см ²
5	48.9	8.0	268.9	63.3	12.8	0.045	2140	30
6	16.4	9.0	189.6	50.1	9.2	0.016	1600	150
7	7.4	16.6	137.7	71.4	6.7	0.028	1400	400
8	5.1	10.9	296.4	30.8	1.3	0.005	23.4	600
9	1.5	10.8	248.5	53.8	1.6	0.005	0.011	1300

Содержание рисовой шелухи изменяли в пределах от 30 до 5% для определения оптимальных параметров мембранных материалов. Химический состав данных образцов приведен в табл. 4.

Образцы, содержащие соединения марганца, были сформованы при различных давлениях прессования. Увеличение давления выше 20 МПа не имеет практического смысла, так как при этом не наблюдается значительного возрастания твердости образцов. Удельный объем неупорядоченных областей различных вариантов образца 9, полученных при разных давлениях прессования, коррелирует со значениями твердости: увеличение давления при формовании образца с 5 до 20 МПа приводит к повышению твердости обожженных композитов с 1100 до 1400 кг/см². т.е. на 27.3%; при этом наблюдается уменьшение объема неупорядоченных областей на 29.8% (с 325 до 228 Å³), что говорит об уплотнении структуры образца с увеличением давления прессования. Несмотря на достаточно низкую производительность, данный тип мембран обладает сопоставимой с образцами 1-4 удельной площадью поверхности: вычисленная по методу БЭТ она составляет 1.54 м²/г. Это можно объяснить меньшим размером пор по сравнению с более производительными образцами 1-4. Вычисления, сделанные по десорбшии азота с использованием метода БДХ, показывают значительное преобладание пор с диаметром 4 ± 0.5 нм (рис. 4). Большинство пор, по всей видимости, являются глухими, что не позволяет жидкости проходить через мембрану и вызывает столь низкую производительность.

При высоком содержании углерода в образце за счет рисовой шелухи и отсутствии оксида марганца прочность мембраны 5 равна 25-30 кг/см², что не позволяет ее использовать в дальнейшем. Плавное повышение содержания соединений марганца приводит к резкому возрастанию твердости, однако при этом резко снижается удельная поверхность и, как следствие, производительность (табл. 5). Наблюдается прямая зависимость между площадью пор (S_{пор}) и производительностью мембран 5-9. Рассчитанный удельный объем неупорядоченных областей (V_{ул} согласно ПАС) и количество аннигиляций позитрона (Ne⁺), отвечающее за число таких неупорядоченных областей, не находятся в прямой зависимости от содержания соединений марганца в образцах.

Исходя из представленных зависимостей, можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания оксида марганца образуются более легкоплавкие компоненты, появление которых приводит к закрытым порам с одного конца [33]. Об этом свидетельствует низкая производительность образца 9 и в то же время большее количество и размер пор согласно данным позитронной спектроскопии.

Исследована возможность применения описанных мембран, полученных с добавлением солей циркония, для очистки коллоидных растворов на примере полимагнийфенилсилоксана со средним размером частиц в области 350 нм. Рас-



Рис. 4. Изменение суммарного объема пор образца 9 в зависимости от их диаметра.



Рис. 5. Распределение по размеру коллоидных частиц полимагнийфенилсилоксана в растворе до очистки.

пределение таких частиц в исходном растворе по размерам приближено к распределению Гаусса с минимальным размером в области 130 нм (рис. 5). После прохождения через мембрану исследуемый раствор не содержит коллоидных частиц любых размеров, которые полностью задерживаются на поверхности мембраны, что можно отчетливо наблюдать на СЭМ-снимках этой поверхности после фильтрации (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены керамические мембраны с использованием природных алюмосиликатов, частично отожженной рисовой шелухи. силиката натрия и солей железа, ширкония и марганца. При относительно близких соотношениях цеолита, вермикулита, рисовой шелухи значительную роль в формировании свойств мембран определяют оксиды железа, марганца и циркония. С использованием данных позитронной аннигиляционной спектроскопии, механической прочности, производительности по воде было показано, что твердость и производительность находятся в прямо пропорциональной взаимозависимости от размеров "ловушек" позитрония, времени жизни позитрония, а количество пор (т.е. интенсивность аннигиляции позитрония) связано с производительностью мембран. Показано, что мембраны, полученные добавлением соединений марганца, обладают твердостью, сравнимой с твердостью металлических мембран, и могут быть использованы при высоких давлениях. Мембраны, полученные с использованием природного цеолита, рисовой шелухи и оксихлорида циркония, обладают хорошим соотношением прочностных характеристик и производительности, данные материалы подходят для очистки растворов от различных загрязнителей, в частности, коллоидных частиц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006). В работе использовано оборудование объединенного ЦКП ДВФУ и междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ФГАОУ ВО "ДВФУ", Владивосток, Россия)



Рис. 6. Поверхность мембраны после фильтрации коллоидного раствора полимагнийфенилсилоксана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Dzyubenko V.G.* // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. № 4. Р. 217. [*Дзюбенко В.Г.* // Мембр. и мембр. технол. 2020. Т. 10. № 4. С. 232.] https://doi.org/10.1134/S2517751620040034
- 2. *Pervov A.G., Shirkova T.N., Tikhonov K.V.* Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. № 5. Р.296. [*Первов А.Г., Ширкова Т.Н., Тихонов К.В.* // Мембр. и мембр. технол. 2020. Т. 2. № 5. С. 309.] https://doi.org/10.1134/S2517751620050054
- 3. *Thangarasu S., Hwan Oh T.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 77. P. 38381. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.081
- Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V. et al. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. № 2. Р. 45. [Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В. и др. // Мембр. и мембр. технол. 2019. Т. 1. № 2. С. 59.] https://doi.org/10.1134/S2517751619020021
- Shubnikova E.V., Nemudry A.P. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. № 6. Р. 377. [Шубникова Е.В., Немудрый А.П. // Мембр. и мембр. технол. 2020. Т. 11. № 6. С. 422.] https://doi.org/10.1134/S251775162106007X
- 6. Das B., Chakrabarty B., Barkakati P. // Ceram. Int. 2016. № 42. P. 14326. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.125
- 7. *Tatar I., Ediz N., Aydin A.* // J. Aust. Ceram. Soc. 2017. № 53. P. 253. https://doi.org/10.1007/s41779-017-0031-0
- 8. *Setiawan H., Khairani R., Rahman M.A. et al.* // J. Aust. Ceram. Soc. 2017. № 53. P. 531. https://doi.org/10.1007/s41779-017-0064-4
- Li L., Wang C., Wang N. et al. // J. Mater. Sci. 2015. № 50. P. 2561. https://doi.org/10.1007/s10853-015-8819-1
- 10. Ali M.S., Azmahhanim M.A., Tahir S.M. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2017. № 8. P. 1. https://doi.org/10.1155/2017/2586026
- Nkayem D.N., Mbey J., Diffo B.K. et al. // J. Build. Eng. 2016. № 5. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2016.01.006
- 12. Singhapong W., Srinophakun P., Jaroenworaluck A. // J. Aust. Ceram. Soc. 2017. № 53. P. 811. https://doi.org/10.1007/s41779-017-0094-y
- 13. *Hubadillah S.K., Othman M.H.D., Harun Z. et al.* // Ceram. Int. 2017. № 43. P. 4716. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.122
- 14. Novikov V.I., Kryachko V.V., Tarasov Yu.I. et al. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. № 3. Р. 127. [Новиков В.И., Крячко В.В., Тарасов Ю.И. и др. // Мембр. и мембр. технол. 2019. Т. 1. № 3. С. 155.] https://doi.org/10.1134/S251775161903003X

- 15. *Ali M.S., Hanim M.A.A., Tahir S.M. et al.* // J. Aust. Ceram. Soc. 2017. № 53. P. 963. https://doi.org/10.1007/s41779-017-0112-0
- Wang X., Dou L., Yang L. et al. // J. Hazard. Mater. 2017. № 324. P. 203. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.050
- 17. Dergacheva P.E., Kul'bakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. Р. 1229. [Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Ашмарин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1126.] https://doi.org/10.1134/S0036023621080040
- Lu Y., Chen T., Chen X. et al. // J. Membr. Sci. 2016. № 514. P. 476. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.074
- 19. Zielińska M., Cydzik-Kwiatkowska A., Bułkowska K. et al. // Water, Air, Soil Pollut. 2017. № 228. P. 282. https://doi.org/10.1007/s11270-017-3450-1
- Karavanova Yu.A., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. № 4. Р. 251. [Kараванова Ю.А., Голубенко Д.В., Ярославцев А.Б. // Мембр. и мембр. технол. 2020. Т. 10. № 4. С. 257.] https://doi.org/10.1134/S2517751620040071
- Fazullin D.D., Mavrin G.V., Salakhova A.N. // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. № 2. Р. 115. [Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Салахова А.Н. // Мембр. и мембр. технол. 2020. Т. 10. № 2. С. 131.] https://doi.org/10.1134/S2517751620020067
- 22. *Meng X., Liu Z., Deng C. et al.* // J. Hazard. Mater. 2016. № 320. P. 495. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.068
- 23. *Wang F., Lee J., Ha J.H. et al.* // Mater. Lett. 2017. № 191. P. 200. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.063
- 24. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. № 110. P. 111. https://doi.org/10.1021/cr900056b
- 25. *Kumar R.V., Pugazhenthi G.* // J. Water Reuse Desal. 2017. V. 7. № 3. P. 365. https://doi.org/10.2166/wrd.2016.096
- Liu T., Lei L., Gu J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. № 37. P. 2431. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.001
- 27. Das B., Chakrabarty B., Barkakati P. // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. № 10. P. 2559. https://doi.org/10.1007/s11814-017-0185-z
- 28. *Zhu L., Chen M., Dong Y. et al.* // Water Res. 2016. № 90. P. 277.
- https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.035
- 29. *Novikov V.I., Muradova A.G., Sharapaev A.I.* // Pet. Chem. 2017. V. 57. № 11. P. 929. https://doi.org/10.1134/S0965544117090079
- 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
- 31. Brand F. // Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1.
- 32. Goldanskiy A.V., Onischuk V.A., Shantarovich V.P. // Phys. Status Solidi A. 1987. V. 102. P. 559.
- 33. *Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W. et al.* // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 8. P. 1739. https://doi.org/10.1351/pac199466081739

= НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ = И НАНОМАТЕРИАЛЫ =

УДК 546.05:546.02:544.016.2:54.052

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ K-Ni и K-Zn ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

© 2022 г. А. Н. Драньков^{а, *}, В. А. Балыбина^{*a*}, И. Ю. Буравлев^{*a*}, О. О. Шичалин^{*a*}, А. Н. Федорец^{*a*}, С. Г. Красицкая^{*a*}, Д. А. Саланин^{*a*}, И. Г. Тананаев^{*a*}, Е. К. Папынов^{*a*}

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

*e-mail: artur.drankov@gmail.com Поступила в редакцию 22.02.2022 г. После доработки 22.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Представлен оригинальный способ получения композитных сорбционных материалов на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Оригинальность способа заключается в гидрофобизации материала путем внедрения в структуру ферроцианидов волокон полиэтилена. Исследована морфология поверхности и структура полученных сорбентов с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Изучены особенности извлечения микро- и макроконцентраций катионов Cs⁺, а также радионуклидов ¹³⁷Сs из морской воды в статических условиях. Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G_{max} и константы адсорбционного равновесия K_{I} . Показано, что лучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, синтезированные с использованием полиэтилена, с достижением степени очистки морской воды от ионов цезия до 99%. Среднее значение коэффициента распределения цезия в морской воде составляет 3.7 × 10⁴ мл/г при соотношении т : ж = 1000 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия.

Ключевые слова: сорбция, темплатный синтез, радионуклиды, полиэтилен, очистка морской воды **DOI:** 10.31857/S0044457X22090033

введение

Одним из наиболее опасных радионуклидов антропогенного происхождения, входящих в состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО), является ¹³⁷Сs [1]. Данный радионуклид характеризуется высокими показателями проникающей радиации и миграционной способности в объектах окружающей среды и живых организмах [2-6]. Поэтому важной задачей радиохимии является очистка радиационно загрязненных вод от радионуклидов цезия. Большинство ЖРО низкого и среднего уровня активности имеют нейтральную или слабощелочную среду, pH варьируется в диапазоне от 6 до 9 [7]. При выборе метода очистки радиоактивных растворов определяющим фактором является форма нахождения радиоактивных элементов в их составе. Качественное и количественное распределение указанных форм зависит от природы элемента и состава жидкой фазы. Цезий в широком диапазоне рН находится в виде однозарядных катионов Cs⁺. В случае присутствия в растворах взвесей и коллоидов гидроксидов или алюмосиликатов (глин) цезий переходит в псевдоколлоидное и грубодисперсное состояние, однако образование комплексных соединений для цезия нехарактерно [8]. В том случае. когда цезий находится в растворе в ионном виде, целесообразно применять для извлечения радионуклида сорбционные методы очистки. В качестве альтернативных и более перспективных сорбционных систем могут выступать материалы на основе смешанных ферроцианидов [9, 10]. Известными сорбционными материалами для очистки морской воды от цезия являются хитозан-ферроцианидные сорбенты (ХФС) на основе ферроцианидов (ФЦ) K-Ni, K-Cu и K-Zn [11]. В динамических условиях эффективность сорбции ¹³⁷Сs и элюирования ХФС К-Zn превышает 95%. Предложена двухступенчатая схема концентрирования ¹³⁷Сs из морской воды. Первый этап – это удаление радионуклида из морской воды с помощью ХФС К-Zn, второй этап — сорбция ¹³⁷Сs из элюата с использованием XФC Ni-K [12]. В работе [13] доказана эффективность применения целлюлозно-неорга-

нического сорбента на основе ферроцианида железа-калия "АНФЕЖ" для сорбционного извлечения природных и техногенных радионуклидов из ЖРО, в состав которых входит морская вода. В ходе исследования сорбционных характеристик полученного в данной работе материала в динамических условиях (пропускание 1000 л воды со скоростью 150 мл/(см² мин)) было выявлено, что он обладает высокими показателями селективности по отношению к радионуклиду ¹³⁷Cs (степень извлечения достигает 95%) и способен извлекать его даже из больших количеств морской воды (до 1000 л). В другой работе [14] показано, что для извлечения ¹³⁷Сs с применением фосфоромолиблата аммония и сорбентов на его основе в динамических условиях морскую воду необходимо подкислять до рН 1-2 азотной кислотой для повышения эффективности сорбции. Однако это накладывает ряд ограничений на использование данных сорбентов, связанных с их использованием, например, в экспедиционных условиях.

Известно, что наряду с указанными сорбентами малорастворимые ФЦ переходных металлов Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ti, а также сорбенты на их основе обладают высоким сродством к цезию [15]. В отличие от фосфоромолибдата аммония сорбционные свойства ферроцианидов в диапазоне рН 3-11 [16] практически не изменяются, поэтому они широко используются для извлечения ¹³⁷Сѕ из высокоминерализованных жилких сред. в том числе из морской воды. Селективность ФЦ по отношению к цезию связана с наличием вакансий в позициях Fe(CN)₆ кристаллической решетки. При этом способность ионов щелочных элементов входить в состав ФЦ определяется кристаллохимическим соответствием их кристаллической решетки и поглощаемых катионов. В процессе сорбции ФЦ могут поглощать ионы щелочных металлов как по ионообменному механизму, так и в результате молекулярной сорбции. В чистом виде ФЦ практически не используются, так как представляют собой высокодисперсные порошки с низкой гидромеханической прочностью. Использование ФЦ в составе композитных сорбентов повышает их гидромеханическую прочность и делает возможным применение в динамических условиях [17]. В качестве матрицы в композитных сорбентах на основе ФЦ, пригодных для извлечения ¹³⁷Сs из морской воды, могут выступать углеродные волокна [18], целлюлоза [19], хитозан [20], эмульсии [21, 22].

Из анализа литературных данных следует, что для извлечения ¹³⁷Cs из морской воды наиболее подходят ферроцианиды переходных металлов, сорбционно-селективные характеристики которых не зависят от pH жидкой фазы. Предпочтительным является использование сорбентов на

основе ферроцианидов K-Ni и K-Zn, так как они позволяют извлекать радиоцезий с эффективностью более 95%.

В настоящей работе представлен новый оригинальный способ получения сорбционных материалов композитного типа на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Сорбционные свойства в отношении синтезированных материалов исследованы сорбцией стабильного изотопа цезия Cs⁺ из растворов дистиллированной и морской воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для синтеза сорбционных материалов использовали следующие прекурсоры: хлорид никеля (NiCl₂), хлорид цинка (ZnCl₂) и ферроцианид калия K_4 [Fe(CN)₆] (OOO "НеваРеактив", Россия). В качестве темплата применяли силоксан-акрилатную эмульсию марки "rilluxSilicon-916" (содержание твердой фазы 50%, производитель Brillux (Польша)) [23] и полиэтилен высокого давления (ПЭВД, ПАО "Казаньоргсинтез", Россия). Все химические вещества были аналитической чистоты и использовались без дополнительной очистки.

Синтез сорбента на основе смешанного ФЦ Ni-К в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом

Синтез проводили медленным добавлением 100 мл смеси 0.18 M раствора $NiCl_2$ и 10 мл эмульсии к 100 мл 0.08 M раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ при интенсивном перемешивании в течение 60 мин. По окончании сформировавшийся осадок промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в сушильном шкафу в атмосфере воздуха. Полученный материал представлял собой гранулы неправильной формы зеленого цвета.

Следующей стадией являлось получение композита с использованием полимерной матрицы на основе ПЭВД путем интегрирования полученных частиц смешанных ферроцианидов на поверхность органического темплата по следующей схеме: в плоскодонную колбу объемом 250 мл с обратным холодильником помещали 1 г волокон полиэтилена и добавляли 150 мл толуола при интенсивном перемешивании и нагревании до 120°С на магнитной мешалке до полного растворения компонентов с образованием гомогенной смеси. Затем в полученный раствор вносили ФЦ Ni-K (фракция 0.2–0.3 мм) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин.

В ходе постепенного остывания гетерогенного раствора происходил процесс агломерации, в ходе которого молекулы полиэтилена, затвердевая вследствие кристаллизации, скрепляли между собой твердые частицы ФЦ Ni-K. Полученный композит отфильтровывали и сушили в течение 24 ч при комнатной температуре в сушильном шкафу в атмосфере воздуха. Полученный сорбент представлял собой пористый полимер, в объеме которого находились интегрированные частицы ФЦ Ni-K светло-зеленого цвета.

Методика синтеза сорбента на основе смешанного ФЦ Zn-К в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом

Синтез данного сорбента проводили аналогично описанной выше методике с учетом получения смеси компонентов на основе 100 мл 0.18 M раствора $ZnCl_2$, 10 мл эмульсии и 100 мл 0.08 M раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, в том числе с последующей стадией темплатного синтеза.

Полученный сорбент представлял собой пористый полимер, в объеме которого находились интегрированные частицы ФЦ Zn-К белого цвета.

Методы исследования. Идентификацию фаз полученных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, СиK_a-излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å. диапазон углов съемки 10°-80°, шаг сканирования 0.02° , скорость регистрации спектров 5 град/мин) на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker-AXS (Германия). Определение удельной поверхности осуществляли на приборе ASAP 2020 MP Micromeritics GmbH (США) методом физической адсорбции азота при температуре 77 К, данные обсчитывали по методу БЭТ. Анализ остаточного содержания Cs⁺ в пробах выполняли методом атомно-адсорбционной спектрометрии (AAC) на приборе AA-7000 Shimadzu (Япония). Изображения поверхности образцов были получены с использованием растровой электронной микроскопией ($\mathbf{P}\mathcal{F}\mathbf{M}$) на приборе Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) Bruke (Германия).

Исследование сорбции стабильного изотопа цезия (¹³³Cs) из растворов в статических условиях

Исследование сорбционных свойств материалов на основе смешанных ФЦ Ni-K и Zn-K осуществляли путем сорбции стабильного изотопа цезия (¹³³Cs) из растворов в статических условиях.

В качестве растворов в данном эксперименте использовали дистиллированную и морскую воду. Концентрация введенного стабильного цезия в каждом растворе составляла ~150 мг/л. Навеску сорбента (10 мг) помещали в пробирку Эппендорфа и приливали 10 мл раствора стабильного цезия (т : ж = 1000 мл/г). Серию пробирок закрепляли на вертикальном шейкере и перемешивали со скоростью 20 об/мин. Сорбция проходила в течение 48 ч. Далее сорбент отделяли от раствора на фильтре "синяя лента" и определяли остаточное содержание ионов Cs⁺ методом AAC.

Расчет степени очистки (RE, %) проводили по формуле:

$$RE = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%,$$
 (1)

где C_0 – исходная концентрация Cs^+ в растворе, мг/л; C_1 – концентрация Cs^+ в растворе после сорбции, мг/л.

Для математической обработки экспериментальных данных изотерм сорбции использовали общеизвестные модели сорбции на границе тв/ж.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_f C^m, \tag{2}$$

где C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_f – константа Фрейндлиха, характеризующая относительную адсорбционную способность и представляющая собой величину адсорбции при равновесной концентрации, равной единице; m – показатель неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения.

Уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = G_{\max} \frac{K_l C}{1 + K_l C},\tag{3}$$

где G_{max} — значение предельной сорбции (мг/г); C — равновесная концентрация Cs⁺ (мг/л); K_l — константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент—адсорбат.

Комбинированное уравнение Ленгмюра– Фрейндлиха:

$$\Gamma = G_{\max} \frac{K_{lf} C^m}{1 + K_{lf} C^m},\tag{4}$$

где G_{max} — значение предельной сорбции (мг/г); C — равновесная концентрация Cs⁺ (мг/л); K_{lf} константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент—адсорбат; m — показатель неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения. Аппроксимацию экспериментальных данных указанными уравнениями в нелинейной форме проводили с использованием программы "SciDavis".

Испытания сорбционных характеристик образцов по отношению к радионуклиду ¹³⁷Cs

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклида ¹³⁷Cs. Эксперименты проводили в

ДРАНЬКОВ и др.

Обозначение образцов	Состав сорбционного материала					
ФЦ К-Ni	Смешанный ферроцианид калия-никеля					
ФЦ K-Zn	Смешанный ферроцианид калия-цинка					
ФЦ K-Ni-Pe	ФЦ К-Ni с добавлением полиэтилена					
ФЦ К-Zn-Ре	ФЦ К-Zn с добавлением полиэтилена					
ФЦ K-Ni-Pe-Em	ФЦ К-Ni с полиэтиленом и силоксан-акрилатной эмульсией					
ФЦ K-Zn-Pe-Em	ФЦ К-Zn с полиэтиленом и силоксан-акрилатной эмульсией					

Таблица 1. Обозначение образцов и состав сорбционных материалов

статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой ~0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г, с 20 мл раствора в течение 48 ч [24]. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр "белая лента" и определяли в фильтрате удельную активность ¹³⁷Cs прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва). По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) соответствующего радионуклида по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \frac{V_p}{m_c},\tag{5}$$

где A_0 и A_p – удельная активность радионуклида в исходном растворе и фильтрате соответственно, Бк/л; V_p – объем жидкой фазы, мл; m_c – масса сорбента, г.

В качестве жидкой фазы использовали раствор NaNO₃ с концентрацией 1 моль/л и морскую воду, отобранную в Севастопольской бухте Черного моря, соленость 18.1, pH 7.75–8.25. Перед началом



Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов: *1* – ФЦ К-Ni; *2* – ФЦ К-Ni-Ре, *3* – ФЦ К-Ni-Ре-Ет, состав образцов представлен табл. 1.

экспериментов в растворы вносили индикаторные количества радионуклида $^{137}\mathrm{Cs}~(\sim 10^5~\mathrm{Бк/л}).$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены полученные материалы на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом, которые представляют собой пористые композиты с интегрированными частицами ФЦ.

Согласно данным РФА (рис. 1), полученные материалы имеют высокоорганизованную кристаллическую структуру, о чем свидетельствует высокая интенсивность их дифракционных максимумов на рентгенограммах анализируемых материалов. Следует также отметить, что степень кристалличности исходного образца (ФЦ K-Ni) ниже, чем композитных материалов, полученных с использованием органических темплатов. Особенно велик прирост степени кристалличности образцов при введении волокон полиэтилена, что может быть связано с более равномерным распределением центров кристаллизации по объему образца и увеличением их количества за счет дезагрегации частиц ФЦ. Не исключен также процесс формирования кристаллической структуры в присутствии ФЦ из-за большей гибкости и подвижности макромолекул полиэтилена, в связи с этим возможно образование более крупных кристаллитов по сравнению с исходным образцом.

На всех дифрактограммах композитов на основе $\Phi \amalg K$ -Zn (рис. 2) присутствуют пики, которые могут быть отнесены к кристаллической фазе $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Аморфных гало на дифрактограммах не наблюдается, что говорит о высокой степени кристалличности исследованных материалов.

С целью визуализации кристаллических структур полученных смешанных ФЦ были построены их структурные 3D-модели (рис. 3) с использованием программного обеспечения VESTA [25]. Параметры элементарной ячейки синтезированных ферроцианидов совпадают с расчетными и соответствуют кубической форме a = b = c == 9.96000 Å [26]. Исходя из модели Кеггина, основу структуры ФЦ составляет полианионный кар-


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов: *1* – ФЦ К-Zn; *2* – ФЦ К-Zn-Ре, *3* – ФЦ К-Zn-Ре-Ет.

кас, химический состав которого можно выразить формулой $M_{2n}^{x}M_{(2-n)}^{y}$ [Fe(CN)₆], где $M^{x} = K^{+}$, Cs⁺; $M^{y} = Co^{2+}$, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ и др. [27], которые обладают повышенной избирательностью к ионам Cs, о чем свидетельствует увеличение селективности в ряду Na⁺ < K⁺ < NH₄⁺ \ll Rb⁺ < Cs⁺ [28]. Высокая избирательность ФЦ к цезию объясняется ионно-ситовым эффектом, обеспечивающим предпочтительную адсорбцию конкретных катионов [29]. Поэтому подобная модель объясняет возможность у ФЦ как ионного обмена, так и молекулярной сорбции.

Микроскопические исследования позволили установить, что поверхность исходного ФЦ К-Ni (рис. 4а) имеет монолитную структуру, на поверхности которой присутствуют мелкие частицы, вероятно, образовавшиеся в процессе пробоподготовки. Образцы, полученные с силоксан-акрилатной эмульсией (рис. 4б), имеют более развитую поверхность. Видно, что поверхность материала изменяется с монолитной на рыхлую. характеризующейся присутствием частиц ферроцианидов, размер которых не превышает 100 нм. При использовании полиэтилена происходит образование пористой структуры материала, состоящей из мелких кристаллитов неправильной формы, которые связывают между собой волокна полиэтилена (рис. 4в, 4г).

На рис. 5 приведены РЭМ-изображения поверхности материалов на основе смешанных ФЦ К-Zn. Можно заметить, что исходный образец (рис. 5а) имеет структурированную поверхность в виде хорошо ограненных кубических кристаллитов. Образцы, полученные с эмульсией, характеризуются мелкозернистой пористой структурой, размер кристаллитов намного меньше размера исходного ФЦ (рис. 5б). Введение полиэтилена и эмульсии (аналогично выше представленному образцу ФЦ К-Ni) также приводит к формированию более рыхлой структуры в виде полимера с интегрированными частицами ФЦ К-Zn (рис. 5в) и увеличению пористости в присутствии эмульсии (рис. 5г).

По данным ЭДС (табл. 2) было установлено, что количественное отношение вводимых металлов Ni/Zn к K варьируется в пределах 1.9–2.21, со-



Рис. 3. Модельные изображения кристаллических структур смешанных ФЦ.



Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности смешанных ФЦ К-Ni: а – исходный, б – с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии, в – с добавлением полиэтилена, г – с добавлением полиэтилена и силоксан-акрилатной эмульсии.



Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности смешанных ФЦ К-Zn: а – исходный, б – с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии, в – с добавлением полиэтилена, г – с добавлением полиэтилена и силоксан-акрилатной эмульсии.

держание К остается на одном уровне и не зависит от способа получения материалов. Наличие хлора в образцах, вероятно, связано с его частичным захватом формирующимся осадком в процессе синтеза. Соотношение Ni : Zn и ферроцианидной составляющей сохраняется в пределах 1 : 2.

В результате увеличения числа контактов между частицами ферроцианидов и волокон полиэтилена формируются более крупные агломераты, за счет чего структура и поверхность материала становятся более развитыми и пористыми (рис. 5а–5с). На рис. ба показано, что изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для образца ФЦ К-Zn-Pe относится к типу I, по классификации IUPAC, характерному для микропористых тел с относительно малой долей внешней поверхности (20.5 м²/г). Адсорбция в микропорах описывается изотермой типа H1, для которой характерно наличие почти горизонтального плато. Методом DFT (рис. 6а) установлено, что полное заполнение пор происходит при очень низком относительном давлении, которое подтверждается идентичным диапазоном размера микропор (0.5-2 нм). Очевидное отличие имеет образец (ФЦ К-Ni-Pe), величина S_{БЭТ} увеличивается до 72.8 м²/г, и переход формы петли гистерезиса изотермы адсорбции-десорбции азота от типа Н1 к типу Н2 указывает на формирование мезопор в составе образца (рис. 6б). Это подтверждается расчетом по методу DFT, где на графике распределения пор по размерам видно, что в объеме образца формируются мезопоры размером 4-8 нм (рис. 6б).

Определение сорбционных характеристик к стабильному изотопу цезия (¹³³Cs)

Исследованы сорбционные свойства композитных сорбентов на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-

Таблица 2. Содержание оксидных фаз магнитных композитов, полученных гидротермальным методом при различных температурах

Образец	Содержание элементов, мас. %						
	Ni	Zn	Fe	K	Cl	0	Ν
Ц K-Ni	24.02	_	13.32	12.73	5.41	10.84	33.67
Ц K-Ni-Pe	27.09	—	13.18	12.46	3.60	18.18	25.19
ФЦ K-Zn	_	25.14	12.94	13.38	0.32	12.39	35.82
ФЦ К-ZN-Ре	—	30.74	13.25	13.33	2.82	10.41	28.89

Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом путем сорбции стабильного изотопа цезия из растворов дистиллированной и морской воды, концентрация введенного стабильного цезия в каждом растворе равна ~150 мг/л. На основании остаточного содержания цезия в анализируемых пробах с помощью метода ААС были рассчитаны сорбционные показатели исследуемых материалов. Согласно классификации [30], изотермы сорбции ионов цезия (рис. 7) можно отнести к Н-типу, который отличается вертикальным начальным участком, что обусловлено высоким сродством сорбционных центров к ионам цезия. Полученные изотермы характеризуются четко выраженным плато, что свидетельствует о достижении адсорбционного равновесия и заполнении всех сорбционных центров. Экспериментальные данные изотерм сорбции ионов



Рис. 6. Изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота и гистограммы распределения пор по размеру, рассчитанному по методу DFT, для ФЦ: а, а* – ФЦ К-ZN + Pe; б, б* – ФЦ К-Ni + Pe.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 9 2022



Рис. 7. Изотермы сорбции: а – ФЦ К-Ni-Pe, б – ФЦ К-Ni-Pe-Em, в – ФЦ К-Zn-Pe, г – ФЦ К-Zn-Pe-Em; *1* – аппроксимация экспериментальных значений (о), *2* – с использованием уравнения Ленгмюра, *3* – с использованием уравнения Фрейндлиха.

Cs⁺ были обработаны с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 7).

В табл. 3 приведены соответствующие значения константы адсорбционного равновесия (K_l) и предельной сорбции (G_{max}). На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) можно сделать вывод, что полученные значения описываются уравнением Ленгмюра. Показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладает образец ФЦ К-Zn-Pe-Em, что, вероятно, связано с повышенным количеством активных центров сорбции допированных частиц ферроцианида цинка на поверхности полиэтилена и силаксанакрилатной эмульсии в процессе получения композиционных материалов. Степень очистки исследуемых растворов от цезия с применением в качестве сорбентов композитных материалов на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом может достигать 99% практически для всех исследуемых образцов, исключение составляет образец ФЦ К-Zn-Pe, который способен извлекать цезий из растворов с эффективностью до 96%.

На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) и соответствия рассчитанных и экспериментальных значений сорбционной емкости можно сделать вывод, что экспериментальные данные достоверно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Это свидетельствует о протекании преимущественно мономолекулярной адсорбции на начальной стадии, что характерно для ионообменного механизма сорбции. Показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладают образцы, полученные с использованием полиэтилена, что, вероятно, связано с

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Уравнение	Параметр	ФЦ К-Ni-Ре	ФЦ К-Ni-Pe-Em	ФЦ K-Zn-Pe	ФЦ K-Zn-Pe-Em
Ленгмюра	G_{\max}	249.34 ± 32.3	172 ± 10.8	246 ± 10.6	253 ± 35.8
	K_l	0.010 ± 0.004	0.73 ± 0.31	0.009 ± 0.003	0.181 ± 0.002
	R_2	0.96	0.95	0.96	0.99
Фрейндлиха	K_{f}	27.8 ± 5.16	53.98 ± 5.48	24.17 ± 11.54	37.82 ± 10.36
	m	0.236 ± 0.047	0.266 ± 0.024	0.448 ± 0.11	0.299 ± 0.064
	R_2	0.91	0.98	0.88	0.89

Таблица 3. Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных

Таблица 4.	Описание и ха	рактеристики	известных	используемых	сорбентов д	іля сорбции	137	Cs
------------	---------------	--------------	-----------	--------------	-------------	-------------	-----	----

Сорбент	Производитель	Состав	Размер частиц, мм	Техническое условие
NaA	Ишимбайский химико- катализаторный завод, Республика Башкирия, Россия	Натриевая форма цеолита типа А	0.2-0.5	2163-003-15285215-2006
NaFeA	ДВФУ, Владивосток	Магнитный цеолит типа А	0.2–0.5	_
Клиноптилолит	Месторождение "Сокирница", Украина	Цеолит	0.2–0.5	14.5-00292540.001-2001
Термоксид 35	ООО "ТЕРМОКСИД" (Заречный, Свердловск область)	Гидроксид циркония, никель-калий ферроцианид	0.4–1.5	2641-019-57983206-2012
ФТ-1	ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты	Фосфат титана	0.3-0.5	_
TC-1	ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты	Титаносиликат калия-натрия	0.3–0.5	_
ФНС-10	НПП Эктос-Атом, ОАО, Москва	Никель-калий ферроцианид	0.2-0.5	2641-012-57989206-2012
МДМ	Промышленная партия, производитель ИФХЭ РАН	Сорбент на основе модифицированного диоксида марганца	0.2-0.5	2641-001-51255813-2007

его химическими свойствами и образованием дополнительных активных ионообменных центров.

Определение сорбционных характеристик к радионуклиду ¹³⁷Cs

В работе изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ¹³⁷Cs, извлекаемому из модельных растворов, состав которых представлен в табл. 4. В табл. 5 представлены значения коэффициентов распределения (K_d) ¹³⁷Cs при сорбции из модельных растворов с использованием различных сорбентов, применяемых на практике, а их описание и производители приведены в табл. 4.

Результаты исследования показывают, что наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к ¹³⁷Cs обладает образец ФЦ К-Ni-Pe, значение K_d для которого превышает значения для промышленно используемых сорбентов на два порядка (табл. 5).

Сорбент	<i>K_d</i> ¹³⁷ Cs (мл/г) на сорбентах					
Соросні	0.1 ммоль/л NaNO ₃	1.0 ммоль/л NaNO ₃	морская вода			
NaFeA	2.5×10^{3}	0.2×10^{3}	1.7×10^{3}			
NaA	8.9×10^{3}	0.7×10^{3}	0.2×10^{3}			
Клиноптилолит	1.6×10^{3}	0.1×10^{3}	1.5×10^{3}			
ΦT-1	7.3×10^{3}	0.8×10^{3}	8.8×10^{3}			
TC-1	5.7×10^{4}	2.9×10^{4}	1.8×10^{4}			
ФНС-10	8.4×10^{4}	6.0×10^{4}	1.1×10^{4}			
Термоксид 35	1.2×10^{5}	8.1×10^{4}	3.1×10^{4}			
ФЦ K-Zn-Pe	2.7×10^{3}	2.2×10^{3}	4.2×10^{3}			
ФЦ К-Ni-Ре	5.2×10^{5}	1.8×10^{5}	3.7×10^{4}			

Таблица 5. Значения коэффициентов распределения $(K_d)^{137}$ Сs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез композитных материалов на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Установлено, что фазовый состав материалов характеризуется высокоорганизованной кристаллической структурой, однако ФЦ К-Ni представлен смешанным составом твердой фазы в виде Ni(ClO₃)₂ и K₂Ni[Fe(CN)₆]. Полученные материалы имеют пористую структуру с размером пор в диапазоне 0.5-8 нм и удельной поверхностью 20.5-72.8 м²/г. Изучены особенности извлечения микро- и макроконцентраций катионов Cs⁺, а также радионуклидов ¹³⁷Cs из морской воды в статических условиях. Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G_{max} и константы адсорбционного равновесия *К*₁. Показано, что лучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, синтезированные с использованием полиэтилена, с достижением степени очистки морской воды от ионов цезия до 99%. Среднее значение коэффициента распределения цезия в морской воде составляет 3.7 × 10⁴ мл/г при соотношении т : ж = 1000 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия. Результаты исследования представляют перспективу для синтеза эффективных и практически востребованных селективных сорбентов, получаемых простым и дешевым способом.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН докт. хим. наук В.В. Милютину за проведенные испытания сорбционных характеристик сорбентов по отношению к радионуклиду ¹³⁷Cs.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Оценка сорбционных свойств выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90150).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю. и др. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5.
- Alshuraiaan B., Pushkin S., Kurilova A. et al. // Energies. 2021. V. 14. № 12. P. 3079. https://doi.org/10.3390/en14123709
- 3. *Diaz-Maurin F., Sun H.C., Yu J. et al.* // Mater. Res. Soc. 2019. № 4. P. 959. https://doi.org/10.1557/adv.2018.636
- 4. *Gupta N.K., Sengupta A., Gupta A. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 2. P. 2159. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.021
- 5. *Avramenko V.A., Burkov I.S., Zheleznov V.V. et al.* // At. Energ. 2002. V. 92. № 6. P.488.
- 6. Avramenko V.A., Egorin A.M., Papynov E.K. et al. // Radiochem. 2017. V. 59. № 4. P. 407. https://doi.org/10.1134/S1066362217040142
- 7. Милютин В.В., Гелис В.М., Козлитин Е.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 4. С. 23.

chem. 2006. V. 48. P. 589. https://doi.org/10.1134/S1066362206060099

- 8. Тананаев И.Г., Авраменко В.А. // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2017. № 4. С. 33.
- 9. Tananaev I.V., Seifer G.B., Kharitonov Yu, Ya, et al. Ferrocyanide Chemistry. M.: Nauka, 1971.
- 10. Sharygin L.M., Borovkova O.L., Kalyagina M.L. et al. // Radiochem. 2013. V. 55. № 1. P. 91. https://doi.org/10.1134/S1066362213010177
- 11. Zemskova L.A., Egorin A.M., Tokar E.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1268. https://doi.org/10.1134/S0036023621090175
- 12. Tokar' E., Zemskova L., Tutov M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 325. P. 567. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07248-9
- 13. Remez, V.P., Zelenin V.I., Smirnov A.L. et al. // Sorbts. Khromatogr. Prots. 2009. V. 9. P. 739.
- 14. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Milyutin V.V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. V. 327. P. 1095. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07588-6
- 15. Han F., Zhang G.H., Gu P.J. et al. // Radioanal. Nucl. Chem. 2013. V. 295. P. 369. https://doi.org/10.1007/s10967-012-1854-3
- 16. Prout W.E., Russell E.R., Groh H.J. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 473. https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80367-0
- 17. Vincent C., Hertz A., Vincent T. et al. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 202. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.087
- 18. Zheleznov V.V., Vysotskii V.L. // At. Energ. 2002. V. 92. P. 493.
- 19. Kosyakov V.N., Veleshko A.N., Veleshk I.E. // Radio-

- 20. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. et al. // Radiochim. Acta. 2016. V. 104. P. 657. https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1321669
- 21. Papynov E.K., Dran'kov A.N., Tkachenko I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 820. https://doi.org/10.1134/S0036023620060157
- 22. Balybina V., Dran'kov A., Tananaev I. et al. // Mater. Sci. Forum. 2021. V.1045. P. 141. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1045.141
- 23. Papynov E.K., Mayorov V.Y., Palamarchuk M.S. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V. 68. P. 374. https://doi.org/10.1007/s10971-013-3039-0
- 24. Dran'kov A., Shichalin O., Papynov E. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2022. https://doi.org/10.1016/j.net.2021.12.010
- 25. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970
- 26. Watanabe S., Sawada Y., Nakaya M. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. № 23. https://doi.org/10.1063/1.4954070
- 27. Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 54.
- 28. Valsala T.P., Joseph A., Shah J.G. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 384. № 2. P. 146.
- 29. Loos-Neskovic C., Ayrault S., Badillo V. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 6. P. 1817.
- 30. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. // J. Chem. Soc. 1960. V. 14. P. 3973. https://doi.org/10.1039/jr9600003973

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 66.017

МАТЕРИАЛЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ОЛОВА

© 2022 г. Д. Чжоу^{а, *}, А. А. Чеканников^а, Д. А. Семененко^а, О. А. Брылев^{а, b}

^аУниверситет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Факультет наук о материалах, Даюньсиньчэн, ул. Гоцзидасюеюань, 1, район Лунган, Шэньчжэнь, 518172 Китай ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: 296608310@qq.com Поступила в редакцию 03.03.2022 г. После доработки 23.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Среди ряда высокоемких материалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора Sn выделяется за счет высокой теоретической удельной емкости 994 мА ч/г и наличия разрядного плато с низким потенциалом. Однако существенное увеличение объема в процессе интеркаляции лития в олово приводит к деградации и серьезному снижению емкости. Эффективным методом преодоления этого недостатка является создание композитов с никелем или углеродом для предотвращения возникновения микронапряжений. Порошки образцов Sn–Ni получены методом восстановления металлов в жидкой фазе и проанализированы методом рентгенофазового анализа. Порошок Sn/углеродные нанотрубки получен методом термообработки в вакууме и исследован с помощью сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические свойства материала изучены методом хронопотенциометрии в трехэлектродной электрохимической ячейке. Композиционный материал Sn/углеродные нанотрубки обладает гораздо большей емкостью, чем нанопорошки олова, при циклировании с плотностью тока ~0.1 А/г. Из этого следует, что первый обладает лучшими электрохимическими свойствами и может быть использован в качестве материала отрицательного электрода.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, анодные материалы на основе олова, наноматериалы, наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X22090021

введение

Первый литий-ионный перезаряжаемый аккумулятор был разработан в 1991 г. Японская корпорация Sonv использовала углеродный материал в качестве отрицательного электрода и сложный оксид лития и кобальта в качестве положительного электрода. Впоследствии литий-ионные аккумуляторы произвели революцию в бытовой электронике. С момента создания первого аккумулятора их энергоемкость выросла с 90 до 250 Вт ч/кг [1]. Данный тип аккумуляторов широко используется в портативных электронных устройствах [2], электромобилях и т.д. благодаря своим преимушествам: отсутствию эффекта памяти. высокому рабочего напряжению и высокой плотности энергии [3]. Например, этот тип аккумулятора в настоящее время считается очень многообещающей системой питания для электромобилей с нулевым уровнем выбросов, тем самым помогая контролировать глобальное потепление и качество воздуха в больших городских агломерациях.

Однако у электромобилей часто возникает проблема малого запаса хода, помимо этого, их безопасность всегда вызывала споры. С развитием науки и техники и увеличением спроса на устройства хранения энергии общество выдвинуло более высокие требования к характеристикам литий-ионных аккумуляторов. Поэтому их успешное использование требует дальнейшего увеличения удельной энергии и циклических характеристик, а также снижения затрат на производство и воздействия на окружающую среду и улучшения безопасности. Именно проблема улучшения характеристик литий-ионных аккумуляторов — одна из наиболее острых и актуальных задач.

Современные литий-ионные аккумуляторы состоят более чем из 10 различных материалов, каждый из которых влияет на функциональные свойства устройств. Наибольшее влияние оказывают электрохимически активные материалы электродов. В повсеместно используемых аккумуляторах отрицательным электродом служит

площадью поверхности по сравнению с аналогами [16, 20]. Поэтому одним из перспективных подходов, который ослабляет влияние объемного расширения олова, считается синтез наночастиц и изготовление композитов на их основе [5]. Наночастицы сплавов на основе Sn можно синтезировать с помощью восстановления солей металлов в жидкой фазе [19]. Кроме того, граница раз-

чество анодных материалов с более высокой теоретической емкостью, которые могут заменить графит в будущем. Поэтому многие исследования сосредоточены на замене коммерческих графитовых анодов другими материалами [4], например, в качестве отрицательных электродов было предложено использовать кремний, олово и германий [5]. Кроме того, заслуживают внимания сплав Sn-Sb [6], наночастицы сплава Sn/антимонида олова в углеродных волокнах [7], Sn/SnO₂/углеродные композитные нановолокна [8], наноструктурированный композит Sn-C [9] и другие композитные анодные материалы. Среди множества анодных материалов, заменяющих графит, анодные материалы на основе олова выделяются теоретической удельной емкостью 994 мАч/г, что почти в три раза больше, чем у графита [10]. Такие материалы обладают относительно невысокой стоимостью и нетоксичны. Поэтому они считаются одними из возможных анодных материалов для нового поколения литий-ионных аккумуляторов. Материалам на основе олова посвящено много работ, показано достижение улучшенных характеристик по удельной емкости и энергии [11]. В настоящей работе уделено значительное внимание анодным материалам литий-ионных аккумуляторов на основе олова, а также методам их получения и улучшения для создания устройств накопления энергии следующего поколения.

графит с удельной электрохимической емкостью

370 мА ч/г и средним рабочим потенциалом 0.1 В

относительно Li/Li⁺. Существует большое коли-

Олово образует несколько аллотропных модификаций, стабильно существует в виде белого олова (В-модификация) при температуре выше 13.2°С и имеет тетрагональную решеточную структуру. Исследования показали, что на один атом олова теоретически может приходиться до 4.4 атомов лития, образуется сплав состава Li_{4.4}Sn, что сопровождается объемным расширением на ~300% [12]. Таким образом, во время реакций внедрения и извлечения Li в Sn-аноде происходит большое изменение объема, что приводит к разрушению материала электрода и быстрому снижению емкости [13]. Следовательно, сохранение механической целостности электрода во время циклирования является наиболее важным фактором в решении проблемы. В исследованиях [14, 15] показано, что размер частиц и зерен внутри этих частиц играет решающую роль в электрохимических характеристиках материала. Важным методом улучшения электрохимических характеристик материалов на основе Sn является уменьшение размера частиц до субмикронных или даже наноразмерных [9, 14, 16-19]. Наноструктурированные материалы обладают улучшенной кинетикой процессов внедрения-экстракции лития, что можно объяснить улучшенимассопереноса и чрезвычайно высокой ем

лов в жидкой фазе [19]. Кроме того, граница раздела между активным материалом и неактивным токосъемником также влияет на рабочие характеристики электродов. Циклические характеристики Sn могут быть улучшены при легировании элементами, которые неактивны по отношению к Li и, следовательно, действуют как матрица, которая сдерживает объемное расширение [21, 22]. Следовательно, чтобы улучшить электрохимические характеристики анодов из чистого Sn, многие исследования были сосредоточены на наноинтерметаллических соединениях на основе олова, таких как SnNi [2], SnCo [23], SnSb [6] и др. Эти материалы могут обеспечивать более длительную работу аккумулятора, чем чистое олово [24].

Для улучшения его электрохимических характеристик и срока службы предложено несколько электродов на основе углеродного нанокомпозитного олова [16, 25]. Поскольку растрескивание углеродных материалов при применении в качестве отрицательных электродов в литиевых аккумуляторах очень мало, можно использовать несколько аллотропных модификаций углерода, включая аморфный углерод, твердый углерод, графит, углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки (MWNT) и графен [26]. Известно, что материалы на основе углерода эффективны с точки зрения амортизации напряжений во время электрохимического циклирования вместе с их специфическим электрохимическим вкладом и чрезвычайно высокой проводимостью. Учитывая превосходную гибкость, чрезвычайно высокий модуль упругости и морфологию волокна, ожидается, что буферные эффекты будут выше в MWNT по сравнению со слоистыми материалами, нановолокнами и другими типами частиц углеродистых материалов. Согласно правилам механики композитов, при сохранении напряжения в матрице несущая способность полого волокна более выгодна, чем слоистая геометрия [27, 281. Многостенные углеродные нанотрубки (MWNT) с их большой внутренней полостью, высокой электропроводностью, большой площадью поверхности и гибкостью должны быть хорошими буферными материалами для изготовления композитных анодных материалов лучшего качества [29]. Авторы [13] синтезировали композит SnNi/MWNT путем химического восстановления прекурсоров SnCl₂ и NiCl₂. Они предположили, что композитный анод SnNi/MWNT обеспечивает более длительную циклируемость, чем сплав SnNi.

(M-Sn (M-Sn) (M-Sn) (M-Sn (M) (Sn (M

Рис. 1. Схема необратимой реакции активации сплава, содержащего инертные металлические компоненты.

Как показано на рис. 1, в сплавах серии Sn–Ni, Ni эквивалентен инертному металлическому компоненту, который обозначается буквой М. Необратимая реакция активации этого сплава происходит во время первого внедрения лития [16, 30, 31]. Формула реакции активации выглядит следующим образом:

$$M-Sn + xLi^+ + xe^- \rightarrow M + Li_xSn.$$

Для сплава Sn₄Ni₃ реакция активации приобретает вид:

$$\text{Sn}_4\text{Ni}_3 + 17.6\text{Li}^+ + 17.6\text{e}^- \rightarrow 4\text{Li}_{4.4}\text{Sn} + 3\text{Ni},$$

далее следует основной обратимый электрохимический процесс:

$$Li_{4,4}Sn \rightarrow Sn + 4.4Li^+ + 4.4e^-(заряд),$$

 $Sn + 4.4Li^+ + 4.4e^- \rightarrow Li_{44}Sn$ (разряд).

Для сплава SnNi также существует необратимый этап активации:

 $\text{SnNi} + 4.4\text{Li}^+ + 4.4\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{44}\text{Sn} + \text{Ni}.$

Многостенные углеродные нанотрубки в композиционном материале Sn/MWNT образуют матрицу в виде полых волокон и удерживают материал электрода от разрушения в течение многих зарядно-разрядных циклов аккумулятора.

Очевидно, что вышеупомянутый материал отрицательного электрода обладает высокой теоретической емкостью, стабильной циклируемостью, нетоксичностью, отсутствием самопроизвольного окисления или разложения и низкой стоимостью производства. Это идеальный материал для изготовления отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов нового поколения. В настоящей работе предполагается улучшить емкость и циклические характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов путем подготовки сплавов SnNi, Sn₄Ni₃ с помощью восстановления солей металлов в жидкой фазе [32] и композиционных материалов Sn/MWNT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез активных материалов. Для получения активных материалов использовали метод восстановления металлов в жидкой фазе [33]. Так, для получения активного материала Sn применяли дигидрат хлорида олова (SnCl₂ · 2H₂O, CAS:10025-69-1, Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd., Китай) и боргидрид натрия (NaBH₄, CAS:16940-66-2, Beijing InnoChem Science & Technology Co., Ltd., Китай). Сначала хлорид олова растворяли в воде для получения разбавленного раствора, затем к нему по каплям добавляли избыток боргидрида натрия для восстановления ионов олова с получением металлического олова в виде мелкодисперсного золя. Препарат мелкодисперсного порошка олова получали фильтрацией на вакуумном водоструйном насосе, промыванием спиртом и высушиванием в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°С (Метmert UF 160 Manuals, Memmert GmbH + Co., KG., Германия). Для получения активных материалов SnNi и Ni₃Sn₄ использовали дигидрат хлорида олова (SnCl₂·2H₂O, CAS:10025-69-1, Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd., Китай), гексагидрат хлорида никеля (NiCl₂·6H₂O, CAS:7791-20-0, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Китай) и боргидрид натрия (NaBH₄, CAS:16940-66-2, Beijing InnoChem Science & Technology Co., Ltd., Китай). Сначала хлорид олова и хлорид никеля растворяли в воде в молярном соотношении 1:1 и 4:3 для получения разбавленных растворов, затем к ним по каплям добавляли избыток боргидрида натрия для восстановления ионов металлов с получением металлических мелкодисперсных частиц в виде золя. Порошок сплава олово-никель получали фильтрацией на вакуумном водоструйном насосе, промыванием спиртом и высушиванием в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200°C (GSL-1400X, Hefei Kejing Material Technology Co., Ltd., Китай).

Уравнения химических реакций восстановления выглядят следующим образом. Используемые peareнты: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaBH_4$.

Синтез Sn:
$$4\text{Sn}^{2+} + \text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} =$$

= $4\text{Sn} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 7\text{H}^+$. (1)

Синтез SnNi:
$$2Sn^{2+} + 2Ni^{2+} + BH_4^- + 3H_2O =$$

= $2Sn + 2Ni + H_3BO_3 + 7H^+$. (2)

Синтез
$$Sn_4Ni_3$$
: $12Ni^{2+} + 16Sn^{2+} + 7BH_4^- +$
+ $21H_2O = 16Sn + 12Ni + 7H_3BO_3 + 49H^+$. (3)

Стандартный электродный потенциал Sn²⁺-Sn:

$$\operatorname{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \operatorname{Sn}, \quad E^{0}_{\operatorname{Sn}^{2+}/\operatorname{Sn}} = -0.138 \text{ B}.$$

Стандартный электродный потенциал Ni²⁺-Ni:

$$Ni^{2+} + 2e^- = Ni, \quad E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0.257 \text{ B}.$$

Стандартный электродный потенциал H⁺– H₂–H⁻:

$$2H^{+} + 2e^{-} = H_2, \quad E^{0}_{H^{+}/H_2} = 0 \text{ B},$$

 $H_2 + 2e^{-} = 2H^{-}, \quad E^{0}_{H_2/H^{-}} = -2.25 \text{ B}$

$$E_{\mathrm{H}^{+}/\mathrm{H}^{-}}^{0} = 2 \times 0 + 2 \times (-2.25) / (2 + 2) = -1.125 \mathrm{B}.$$

Электродвижущая сила химической реакции (1):

$$E_{(1)}^{0} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{0} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}^{-}}^{0} =$$

= -0.138 - (-1.125) = 0.987 B

Электродвижущая сила химической реакции (4):

$$E_{(4)}^{0} = E_{\text{Ni}^{2^{+}}/\text{Ni}}^{0} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}^{-}}^{0} =$$

= -0.257 - (-1.125) = 0.868 B. (4)

 $4Ni^{2+} + BH_4^- + 4H_2O = 4Ni + H_3BO_3 + 7H^+.$

Таким образом, с точки зрения термодинамики обе реакции могут протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

Для получения композитов MWNT/Sn = 1 : 10 (мас.) частицы Sn и MWNT (MWNT, CAS: 308068-56-6, Shenzhen Kejing Star Technology Co., Ltd., Китай) тщательно перемешивали в соответствии с указанным соотношением.

Исследование физико-химических свойств материалов. После анализа порошки материалов исследовали с помощью рентгенофазового анализа (XRD) (TDM-10 desktop X-ray diffractometer, Dandong Tongda Science and Technology Co., Ltd, Китай) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) (КҮКҮ-ЕМ6200, КҮКҮ Technology Co., Ltd., Китай).

ном N-метил-2-пирролидоне (CAS: 872-50-4, Xilong Scientific Co., Ltd., Китай) для получения раствора связующего. Для изготовления электродов смесь, содержащую синтезированный активный материал, электропроводящую добавку (сажа) и раствор связующего вещества, перемешивали в агатовой ступке при комнатной температуре. Массовое соотношение компонентов составляло 80% активного материала, 10% связующего и 10% электропроводящей добавки. После этого вязкую массу наносили на металлическую сетку из нержавеющей стали с приваренным токовыводом (нержавеющая сталь), высушивали ее в сушильном шкафу и прессовали с помощью валкового пресса (Shenzhen Kejing Star Technology Co., Ltd., Китай). Готовые электроды для сборки ячейки высушивали в сушильном шкафу (Memmert UF 160 Manuals, Memmert GmbH + Co. KG, Германия) при температуре 80°С в течение 8 ч и вносили в перчаточный мешок с атмосферой сухого аргона. Сборка и исследование электрохимических яче-

Изготовление электродов. На первой стадии PVDF (CAS: 24937-79-9, Shenzhen Kejing Star

Technology Co., Ltd., Китай) растворяли в безвод-

ек. Исследование электрохимических свойств электродов проводили в герметичной трехэлектродной тефлоновой ячейке с рабочим электродом на основе исследуемого материала, литиевым противоэлектродом, электродом сравнения и электролитом на основе 1 М раствора гексафторфосфата лития (LiPF₆) в смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC) (Shanghai YueCi Electronic Technology Co., Ltd., Китай). Нетканый полипропилен толщиной 25 мкм (НПО "Уфим", Москва) использовали в качестве сепаратора. Сборку ячеек осуществляли в перчаточном мешке с атмосферой аргона. Схема электрохимической ячейки показана на рис. 2. Исследование электрохимических характеристик проводили с помощью электрохимической станции (СНІ600Е series electrochemical analyzer/workstation, CH Instruments, Ins., Китай) в потенциометрическом гальваностатическом режиме с плотностями тока, соответствующими заряду-разряду, за 10 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктурная характеристика

На рис. 3 представлены рентгенограммы нанокомпозитов. Сравнивая XRD-изображение образца с карточкой стандартной базы данных PDF 4-673 (кристаллического чистого олова), можно сделать следующие выводы. 1) Рентгенограмма наночастиц Sn согласуется с известными данными, это свидетельствует о том, что олово, полученное методом жидкофазного восстановления, является полностью кристаллическим. На рент-





Рис. 2. Фото и схема трехэлектродной тефлоновой ячейки. W – рабочий электрод, R – электрод сравнения, C – вспомогательный электрод.

генограмме отсутствуют пики, соответствующие оксиду олова(IV). 2) Рентгенограммы наночастиц SnNi и Sn₄Ni₃ сильно отличаются от карточек PDF 26-1289 (кристаллического сплава SnNi) и PDF 4-845 (кристаллического сплава Sn₄Ni₃) из базы данных, что указывает на их аморфную структуру.

Микрофотографии SEM образцов Sn и нанокомпозитов на основе Sn/MWNT представлены на рис. 4. С помощью растровой электронной микроскопии показано, что частицы металла очень маленькие (~200–300 нм), но имеется определенная агломерация (рис. 4а). Размер агломератов в среднем составляет ~1 мкм. Хорошо видно, что MWNT равномерно распределены по поверхности частиц Sn (рис. 4б, 4в). Упомянутая выше проблема увеличения объема частиц при зарядке аккумулятора может быть решена при таком маленьком размере частиц активного материала.

Электрохимические испытания нанокомпозитных электродов

В разделе микроструктурной характеристики кристаллические структуры трех образцов были подробно проанализированы. Очевидно, что аморфные формы полученных образцов SnNi и Sn_4Ni_3 не соответствуют поставленным задачам, в отличие от полученных кристаллических образцов Sn, которые им отвечают. Поэтому в электрохимическом испытании нанокомпозитного электрода проверяли только электрохимические характеристики образца Sn.

Чтобы получить оценку электрохимического поведения нанокомпозитов, собранные ячейки были проциклированы с помощью электрохими-



Рис. 3. Дифрактограммы полученных образцов Sn (a), Sn_4Ni_3 (б) и SnNi (в).

ческой станции в гальваностатическом режиме с плотностью тока, соответствующей скорости разряда за 10 ч (рис. 5). Такой малоточный режим выбран для обеспечения полного прохождения каждого цикла заряда-разряда ячейки, а также



Рис. 4. Микрофотографии SEM полученных образцов Sn (а) и Sn/MWNT (б и в).

для уменьшения протекания побочных процессов во время циклирования. Таким образом, можно заключить, что наибольшей электрохимической емкостью обладает композиционный материал олово-углеродные нанотрубки, его удельная электрохимическая емкость составляет 624 мА ч/г, это значение более чем в 1.7 раза выше, чем для стандартного материала в аккумуляторах. По сравнению с образцом чистого олова образец Sn/MWNT имеет лучшие циклические характеристики. Тем не менее проблема стремительного спада емкости при циклировании для образца Sn/MWNT полностью не решена.



Рис. 5. Кривые заряда и разряда Sn и Sn/MWNT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сравнению с Sn лучшими характеристиками по емкости обладает композиционный материал на основе Sn/MWNT, для которого получено значение электрохимической емкости 624 мА ч/г, что в 1.7 раза больше значения для стандартного материала в аккумуляторах. Полученная удельная емкость композита Sn/MWNT составляет ~63% от теоретической, вероятно, из-за того, что добавление связующего и электропроводящих добавок снижает емкость, а агломерация наночастиц Sn в процессе синтеза методом жидкофазного восстановления также оказывает отрицательное влияние на емкость.

По сравнению с Sn циклические характеристики композитного материала на основе Sn/MWNT были улучшены, но все еще наблюдается значительное необратимое снижение в процессе длительного циклирования. Данная проблема требует дополнительного изучения.

Необходимо получить кристаллическую фазу образцов SnNi и Sn₄Ni₃ и изучить их электрохимические характеристики. Для этого требуется оптимизация метода их синтеза.

Согласно модели, предложенной в [13], синтез тройного композитного материала Sn-Ni/MWNT заслуживает дальнейшего изучения для получения более высоких циклических характеристик.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность университету МГУ-ППИ в Шэньчжэне, преподавателям факультета за проведение анализов материалов и руководителям работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 89. P. 292. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002
- Zhang W.J. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020
- Ma R., Lu Z., Yang S. et al. // J. Solid State Chem. 2012.
 V. 196. P. 536. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.015
- Xue L., Xu G., Li Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 1. P. 21. https://doi.org/10.1021/am3027597
- Armstrong M.J., O'Dwyer C., Macklin W.J. et al. // Nano Res. 2014. V. 7. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1007/s12274-013-0375-x
- *Zhao H., Yin C., Guo H. et al.* // J. Power Sources. 2007.
 V. 174. № 2. P. 916. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.143
- Li Z., Yin Q., Hu W. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 12. P. 9025. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03539-z
- Hu Y., Yang Q.R., Ma J. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 186. P. 271. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.185
- 9. Derrien G., Hassoun J., Panero S. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 17. P. 2336. https://doi.org/10.1002/adma.200700748
- Liang S., Zhu X., Lian P. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. № 6. P. 1400. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.052
- Kamali A.R., Fray D.J. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 27. № 1. P. 14.
- 12. *Park J.W., Eom J.Y., Kwon H.S.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 3. P. 596. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.022
- Guo Z.P., Zhao Z.W., Liu H.K. et al. // Carbon. 2005. V. 43. № 7. P. 1392. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.008
- 14. Li N., Martin C.R., Scrosati B. // 2001. V. 98. P. 240.
- Besenhard J.O., Yang J., Winter M. // J. Power Sources. 1997. V. 68. № 1. P. 87. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02547-5
- Hassoun J., Panero S., Simon P. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 12. P. 1632. https://doi.org/10.1002/adma.200602035

- 17. *Liu S., Li Q., Chen Y. et al.* // 2009. V. 478. P. 694. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.159
- Kim C., Noh M., Choi M. et al. // Chem. Mater. 2005.
 V. 17. № 12. P. 3297. https://doi.org/10.1021/cm0480030
- Hassoun J., Derrien G., Panero S. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 16. P. 3169. https://doi.org/10.1002/adma.200702928
- 20. *Ke F. Sheng, Huang L., Jiang H. Hong et al.* // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. № 2. P. 228. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.040
- Wang Y.X., Huang L., Chang Y.Q. et al. // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. № 9. P. 1226. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.025
- Shin N.R., Kang Y.M., Song M.S. et al. // J. Power Sources. 2009. V. 186. № 1. P. 201. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.095
- Tan C., Qi G., Li Y. et al. // J. Alloys Compd. 2013.
 V. 574. P. 206. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.291
- 24. *Huang L., Wei H.B., Ke F.S. et al.* // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. № 10. P. 2693. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.044
- 25. *Huang L., Cai J.S., He Y. et al.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 5. P. 950. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.02.032
- Thomas R., Rao K.Y., Rao G.M. // Electrochim. Acta. 2013. V. 108. P. 458. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.109
- Wang J., Wang C.Y., Too C.O. et al. // J. Power Sources. 2006. V. 161. № 2. P. 1458. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.038
- Jabbour L., Destro M., Chaussy D. et al. // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 87. P. 232. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.029
- Du G., Zhong C., Zhang P. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 7. P. 2582. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.031
- Liu J., Wen Y., Van Aken P.A. et al. // Nano Lett. 2014.
 V. 14. № 11. P. 6387. https://doi.org/10.1021/n15028606
- Dong X., Liu W., Chen X. et al. // Chem. Eng. J. 2018.
 V. 350. P. 791. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.031
- Hassoun J., Panero S., Scrosati B. // J. Power Sources. 2006. V. 160. № 2. P. 1336. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.068
- 33. Yang Min-Ge, Wang Jun-Bo, Liu Ying, Zhu Wen-Qing Y.L. // Appl. Chem. Ind. 2007. V. 36. № 1671-3206(2007)09-0848-0.