

Том 69, Номер 8

ISSN 0044-457X
Август 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 69 № 8 2024 Август

Основан в январе 1956 г.

Выходит 12 раз в год

ISSN: 0044-457X

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор

Н. Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Заместитель главного редактора

К. Ю. Жижин

Ответственный секретарь

Е. П. Симоненко

Редакционная коллегия:

А.В. Агафонов, Е.В. Антипов, М.Б. Бабанлы (Азербайджан),
В.В. Болдырев, К.С. Гавричев, Ю.Г. Горбунова, И.Л. Еременко,
В.К. Иванов, В.М. Иевлев, В.Ю. Кукушкин, В. Линерт (Австрия),
Н.Ф. Степанов, В.Л. Столярова, В.П. Федин, А.Ю. Цивадзе,
А.В. Шевельков, М. Шеер (Германия), В.Ф. Шульгин

Заведующая редакцией **Е.В. Манахова**

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31,

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН,

e-mail: rusjinorgchem@yandex.ru

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

© Российская академия наук, 2024

© Редколлегия журнала «Журнала неорганической химии» (составитель), 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 8, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Особенности синтеза InGaMgO_4 из нитрат-органических прекурсоров и исследование его физических свойств

М. Н. Смирнова, О. Н. Кондратьева, Г. Е. Никифорова, А. Д. Япрынцев, А. А. Аверин, А. В. Хорошилов 1095

Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5$)

Е. С. Романова, М. Н. Смирнова, Г. Е. Никифорова, В. А. Кецко, К. И. Янушкевич 1104

Низкотемпературный синтез высокодисперсного алюмината кальция

Л. О. Козлова, И. Л. Ворошилов, Ю. В. Иони, А. Г. Сон, А. С. Попова, И. В. Козерожец 1109

Гидротермальный синтез и фотокаталитические свойства оксида вольфрама, допированного железом

Г. С. Захарова, Н. В. Подвальная, Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, А. Н. Еняшин 1117

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Би- и октаэдрные иодоантимонаты(III) с 1,2-диметилпиридинием и 3-бром-1-этилпиридинием: кристаллическая структура и физико-химические свойства

И. А. Шенцева, К. А. Тагильцев, А. Н. Усольцев, Н. А. Коробейников, В. Р. Шаяпов, М. Н. Соколов, С. А. Адонин 1128

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамические свойства станната лютетия $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в области 0–1871 К

М. А. Рюмин, А. В. Тюрин, А. В. Хорошилов, Г. Е. Никифорова, К. С. Гавричев 1135

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Система $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

Э. Н. Оруджлу, Т. М. Алекперова, М. Б. Бабанлы 1144

Анализ химических и фазовых превращений при синтезе стеклокерамики на основе висмут-барий-боратного стекла и $\text{Er} : \text{YAG}$

А. Д. Плехович, А. М. Кутын, К. В. Балужева, Е. Е. Ростоккина, М. Е. Комшина, К. Ф. Шумовская 1155

Фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni/Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области

А. В. Егорышева, С. В. Голодухина, К. Р. Плукчи, Л. С. Разворотнева, А. В. Хорошилов, О. Г. Эллерт 1163

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние ионной жидкости на экстракцию актинидов и лантанидов(III) фосфорилмочевинами из азотнокислых растворов

А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Е. И. Горюнов, И. Б. Горюнова, В. К. Брель 1174

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Дисперсные металлические сплавы: методы синтеза и каталитические свойства (обзор)

Ю. В. Руднева, С. В. Корнев

1181

Микроструктурная эволюция серебряных нанопроволок при их формировании полиольным методом

Н. П. Симоненко, Т. Л. Симоненко, Ф. Ю. Горобцов, П. В. Арсенов, И. А. Волков, Е. П. Симоненко

1201

УДК 54.057+54.03+536.462

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА InGaMgO_4 ИЗ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2024 г. М. Н. Смирнова^{a,*}, О. Н. Кондратьева^a, Г. Е. Никифорова^a,
А. Д. Япрынцев^a, А. А. Аверин^b, А. В. Хорошилов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 08.04.2024 г.

Продemonстрирована возможность синтеза оксида InGaMgO_4 путем двухстадийной термообработки глицин-, крахмал- и ПВС-нитратного прекурсоров. Продукты, полученные в результате нагревания прекурсоров при невысоких температурах ($\sim 90^\circ\text{C}$), изучены методом порошковой рентгеновской дифракции. Установлено, что порошок, образующийся из глицин-нитратного прекурсора, содержит нанокристаллический In_2O_3 , а высушивание полимер-нитратных композиций приводит к получению термически устойчивого рентгеноаморфного продукта. Его отжиг при температурах выше 800°C позволяет синтезировать однофазный порошок InGaMgO_4 . Высокотемпературная обработка порошка, образовавшегося из глицин-нитратного прекурсора, также приводит к получению InGaMgO_4 , но не позволяет избавиться от примеси In_2O_3 . Методом растровой электронной микроскопии установлено, что однофазные порошки InGaMgO_4 , синтезированные из полимер-нитратных прекурсоров, обладают похожим строением зерен, однако отличаются по гранулометрическому составу. По-видимому, это различие связано с особенностями строения макромолекул крахмала и ПВС, используемых в составе прекурсора. Синтезированный оксид InGaMgO_4 исследован с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и диффузного отражения. Методом Тауца определено значение его энергии ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: оксид индия-галлия-магния, ромбоэдрическая сингония, слоистая структура, нитрат-органические прекурсоры, полимеры, глицин, горение, теплоемкость, энергия ширины запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0044457X24080012, EDN: XKZION

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды RAMO_4 ($\text{R}^{3+} = \text{In, Sc}$; $\text{A}^{3+} = \text{Al, Ga}$; $\text{M}^{2+} = \text{Cd, Mg, Zn}$) относятся к соединениям со слоистой структурой, привлекающим внимание исследователей интересными, электрофизическими и оптическими свойствами [1–4]. Авторами [5] установлено, что при комнатной температуре эти оксиды имеют ромбоэдрическую решетку, образованную чередующимися слоями октаэдров $[\text{RO}_6]$ и тригональных бипирамид $[\text{A}^{3+}/\text{M}^{2+}\text{O}_5]$. Согласно [6, 7], оксиды RAMO_4 характеризуются высокими температурами плавления, например для InGaZnO_4 $T_{\text{пл}} = 1650^\circ\text{C}$ [7], что позволяет рассматривать их как основу для материалов, пригодных для высокотемпературного применения. К наиболее хорошо изученным оксидам этого ряда можно отнести InGaZnO_4 [6–8]. Материалы на его основе уже

нашли применение в производстве энергосберегающих и высокочувствительных сенсорных дисплеев, матриц для экранов смартфонов и гибких приборных панелей [6, 9]. Как показывает анализ литературных данных, химические и физические свойства изоструктурного ему InGaMgO_4 изучены в меньшей степени. Известно, что под воздействием ультрафиолетового излучения при низких температурах ($< 250\text{ K}$) InGaMgO_4 обладает оранжевой люминесценцией [10]. По данным [11], модифицирование состава этого оксида катионами Sr^{3+} и Al^{3+} позволяет получить ряд люминофоров красного свечения, которые могут найти применение в биомедицинских приложениях. С другой стороны, результаты исследования электрофизических свойств [1, 2] InGaMgO_4 показали, что он относится к прозрачным проводящим оксидам, служащим

в качестве материалов для электродов. Поиск простых и малозатратных с точки зрения энергопотребления способов синтеза таких материалов является актуальным и востребованным направлением исследований. В большинстве работ, посвященных изучению свойств InGaMgO_4 , применяется твердофазный метод [1, 2, 5, 11]. Варианты экспериментальных условий, используемых для получения этого оксида, представлены в табл. 1. Анализируя приведенные данные, можно отметить, что независимо от выбора исходных компонентов для осуществления твердофазной реакции между ними потребуется многочасовой отжиг при температурах 1300–1500°C. Температур такого порядка ($T_{\text{ad}} \sim 1500^\circ\text{C}$) можно достичь в реакциях горения гелей, приготовленных из нитрат-органических прекурсоров (НОП) [12–15].

Для получения высоких температур горения, как правило, применяются азотсодержащие соединения, такие как карбамид, глицин и др. Основным недостатком этой группы соединений заключается в том, что реакции их взаимодействия с нитратами металлов при нагревании могут протекать в трудно управляемом взрывном режиме [12, 15]. Интерес к этим соединениям сохраняется благодаря их способности образовывать комплексные соединения со множеством металлов [15–17]. Термическое разложение образующихся комплексов снижает вероятность образования индивидуальных фаз оксидов металлов на стадии горения. Например, глицин, содержащий как карбоксильные, так и аминогруппы, способен вступать в реакции комплексообразования с ионами щелочноземельных и переходных металлов [16, 17]. Как показывают результаты исследований [16], его применение позволяет получать порошки сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов уже в результате реакции горения. С другой стороны, в качестве компонента НОП могут быть использованы такие хорошо известные полимеры, как поливиниловый спирт (ПВС) или крахмал [17–20]. Они относятся к длинноцепочечным соединениям, содержащим большое количество гидроксильных групп, способных эффективно связывать ионы металлов в рамках единого полимерного комплекса [21]. Преимущество использования полимер-нитратных прекурсоров состоит в том, что их нагревание при невысоких температурах, как правило, не сопровождается возгоранием реакционной смеси [20, 21]. В работах, посвященных синтезу сложных оксидов индия, галлия и железа [22–24], было показано, что конечным результатом нагревания ПВС-нитратного пре-

Таблица 1. Условия, используемые для твердофазного синтеза InGaMgO_4

Исходные компоненты	Режим отжига на каждой стадии		Ссылка
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{MgCO}_3$	1000	5	[1]
	1400	2	
	900	24	[2]
	1400	48	
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	1300	144	[5]
	1500	6	[11]

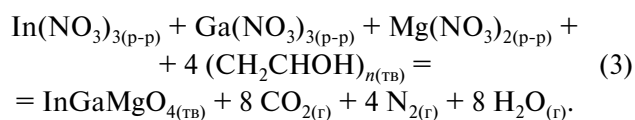
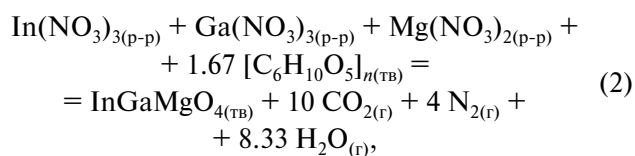
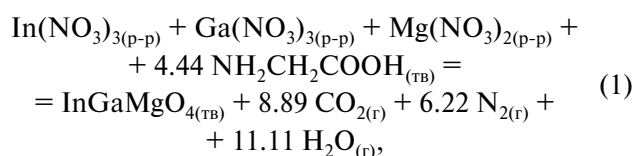
курсора является рентгеноаморфный продукт, а его кратковременный отжиг позволяет получить необходимую фазу уже при температурах порядка 700–800°C.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности синтеза однофазного InGaMgO_4 путем высокотемпературного отжига продуктов высушивания глицин-, крахмал- и ПВС-нитратных прекурсоров. Отметим, что упоминаний о получении InGaMgO_4 из предлагаемых прекурсоров в литературе не найдено. В работе мы приводим новые данные о структуре и фазовом составе порошков, образовавшихся до и после отжига продуктов термической обработки НОП при разных температурах. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) удалось выявить связь между составом используемого прекурсора и гранулометрическим составом порошка InGaMgO_4 , полученного в результате финального отжига. В рамках проведенных исследований впервые получен и описан спектр комбинационного рассеяния InGaMgO_4 . Такие важные физические характеристики соединения, как его теплоемкость и энергия ширины запрещенной зоны, были определены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и спектроскопии диффузного отражения (СДО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований получали высушиванием нитрат-органических прекурсоров с последующим отжигом образовавшихся продуктов. Для приготовления водных растворов нитратов металлов использовали азотную кислоту (ос. ч. 18–4, $\omega(\text{HNO}_3) = 70\%$), индий (марка “Ин0”, $\omega(\text{In}) = 99.998\%$), галлий (марка “Гл0”, $\omega(\text{Ga}) = 99.99\%$) и магний (марка “Мг-90”, $\omega(\text{Mg}) = 99.90\%$). Концентрированную HNO_3 предварительно

разбавляли дистиллированной водой из расчета $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$. Для получения фазы InGaMgO_4 растворы нитратов металлов смешивали в мольном соотношении $\text{In} : \text{Ga} : \text{Mg} = 1 : 1 : 1$. Полученную смесь делили на три части, к каждой из которых добавляли глицин (х. ч., $\omega(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = 99.8\%$), крахмал ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, ч.) или поливиниловый спирт (ПВС, $(-\text{CH}_2\text{CHON})_n$, высший сорт). Количество глицина, крахмала и ПВС, добавляемых к смеси растворов нитратов металлов, было рассчитано в соответствии с уравнениями реакций (1)–(3):



Полученные глицин-, крахмал- и ПВС-нитратный прекурсоры были обозначены как ГНП, КНП и ПНП соответственно. Нагревание каждого из них при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$ приводило к формированию плотной вязкой массы (рис. 1а–1в) и сопровождалось активным выделением газообразных продуктов. По мере удаления растворителя из КНП и ПНП образовывался желтоватый порошок (рис. 1б, 1в). В случае ГНП наблюдалось возгорание гелеобразной массы, которое завершалось образованием серо-желтого порошка (рис. 1а).

Для изучения влияния термической обработки на структуру и фазовый состав полученные продукты были отожжены на воздухе при температурах $400\text{--}1200^\circ\text{C}$ с шагом 200°C . Длительность отжига при каждой температуре составляла 4 ч. Рентгенограммы образцов при комнатной температуре получали на рентгеновском порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), линейным детектором LynxEye и Ni-фильтром. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с использованием программного обеспечения Bruker EVA. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2. Для изучения микроструктуры

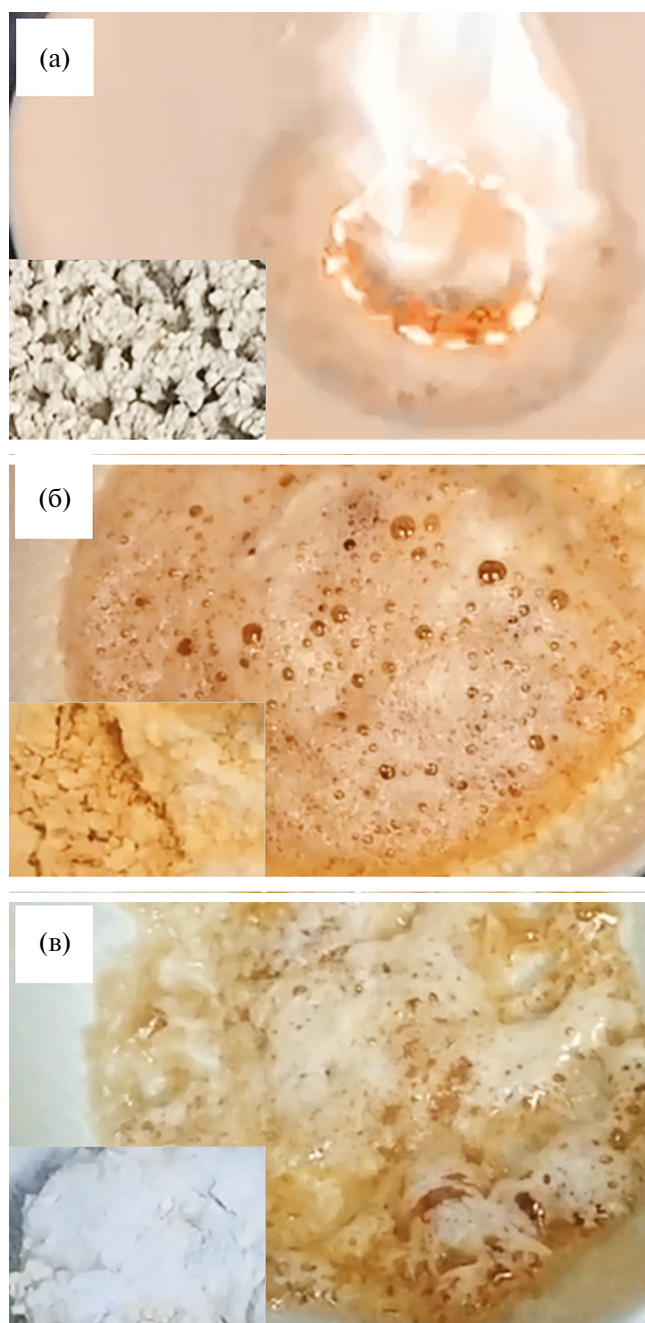


Рис. 1. Цифровые фотографии продуктов, образующихся на стадии нагревания НОП: ГНП (а), КНП (б) и ПНП (в). На вставках показаны фотографии итоговых порошков.

образцов применяли растровую электронную микроскопию. РЭМ-изображения получали с помощью комплекса TESCAN AMBER. Теплоемкость InGaMgO_4 изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения в интервале температур от 318 до 1488 К проводили на приборе NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus. Погрешность значений теплоемкости в изученном интервале

не превышала $\pm 2\%$. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света осуществляли на спектрометре Renishaw inVia Reflex. В качестве источников излучения использовали полупроводниковые лазеры с длиной волны 532 и 633 нм. Мощность излучения составляла < 0.2 мВт. Для определения энергии ширины запрещенной зоны $E_g(\text{InGaMgO}_4)$ использовали данные спектроскопии диффузного отражения. Спектр измеряли в ультрафиолетовой и видимой (UV-Vis) областях электромагнитного излучения с помощью оптической системы Ocean Optics QE65000, оснащенной источником излучения DH-2000-BAL с дейтериевой и вольфрамовыми лампами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цифровые фотографии продуктов, сформировавшихся после нагревания исследуемых НОП при $\sim 90^\circ\text{C}$, приведены на рис. 1а–1в. Как показали результаты экспериментов, интенсивное возгорание наблюдалось только в результате нагревания ГНП (рис. 1а). Серое окрашивание полученного порошка (вставка на рис. 1а) указывает на то, что в процессе горения могло образоваться некоторое количество сажи. В случае КНП и ПНП (рис. 1б, 1в) признаки возгорания или тления гелеобразной массы отсутствовали вплоть до полного удаления растворителя.

Учитывая, что возгорание происходило только при нагревании ГНП (рис. 1а), оценим адиабатическую температуру горения $T_{\text{ад}}$. Для этого воспользуемся соотношением (4), допустив, что гипотетический процесс протекает в соответствии с уравнением реакции (1) в замкнутом объеме без отвода теплоты:

$$Q = -\Delta_r H_m^\circ = \int_{298.15\text{K}}^{T_{\text{ад}}} n_j C_{p,j} dT, \quad (4)$$

где Q и $\Delta_r H^\circ$ — тепловой эффект и стандартная энтальпия реакции (1) соответственно (Дж/моль); C_p — теплоемкость ее продуктов (Дж/(К моль)). Информация о термодинамических свойствах продуктов реакции и исходных реагентов приведена в табл. 2. Как показывает обзор литературных данных, теплофизические свойства оксида InGaMgO_4 к настоящему времени не изучены.

На рис. 2 приведены результаты измерения его теплоемкости в области температур 318–1488 К. Из этого графика видно, что кривая теплоемкости возрастает и не имеет особенностей, типичных для фазовых переходов.

Полученная зависимость описана с помощью уравнения (5):

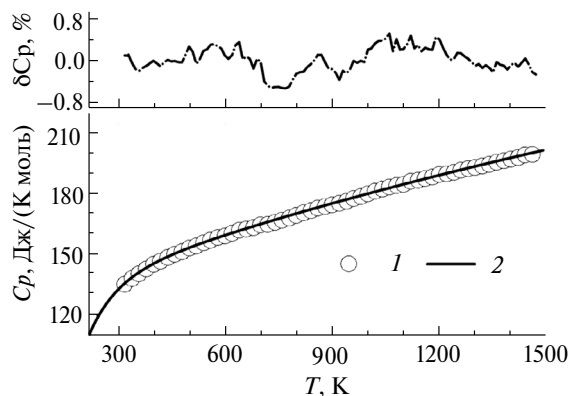


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости InGaMgO_4 : 1 — данные ДСК; 2 — расчетная кривая (уравнение (5)).

$$C_p(T) = -586.02 + 101.47 \ln(T) + 7.8238 \times 10^4 T^{-1} - 1.3330 \times 10^7 T^{-2} + 7.3843 \times 10^8 T^{-3}. \quad (5)$$

Значение теплоемкости InGaMgO_4 , оцененное по этому уравнению при температуре 298.15 К, составило $C_p = 132.4$ Дж/(К моль). Для приближенной оценки стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и InGaMgO_4 был использован метод групповых вкладов [25]. Найденные значения $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ приведены в табл. 2. Изменения энтальпии, рассчитанное для реакции (1), составило $\Delta_r H^\circ(298.15\text{ K}) = -3007$ кДж/моль. Его величина и знак указывают на протекание сильного экзотермического процесса, что согласуется с нашими экспериментальными наблюдениями (рис. 1а). Максимальная температура, зафиксированная в процессе горения ГНП, составила $\sim 2080^\circ\text{C}$. Полученное значение характерно для реакций горения композиций, содержащих глицин. Например, в случае горения смеси из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и глицина, используемых для получения наноксидов Fe_2O_3 , эта температура достигает $\sim 2027^\circ\text{C}$ [13]. Можно также отметить, что расчетная температура горения оказалась заметно выше по сравнению с температурами отжига, используемыми в твердофазном синтезе InGaMgO_4 (табл. 1).

Обратимся к результатам РФА (рис. 3, 4) порошков, образовавшихся после нагревания исследуемых НОП. Из этих данных видно, что нагревание полимер-содержащих прекурсоров приводит к образованию полностью рентгено-аморфных порошков (рис. 4а, 4б). Аналогичный результат был получен при попытке синтеза LuFeMgO_4 из ПВС-нитратного прекурсора [24]. На рентгенограмме образца, полученного из ГНП

Таблица 2. Термодинамические данные для исходных реагентов и продуктов уравнения реакции (1)

Соединение	Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	Теплоемкость C_p , Дж/(К моль)	Ссылка
$\text{In}(\text{NO}_3)_3(\text{p-p})$	–754.8		[26]
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3(\text{p-p})$	–754.1*		Настоящая работа
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{p-p})$	–881.6		[27]
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}_{(\text{тв})}$	–528.1		[28]
$\text{InGaMgO}_{4(\text{тв})}$	–1560.4*	132.4**	Настоящая работа
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	–393.5	$43 + 0.011T$	
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–241.8	$30 + 0.015T$	
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	$27 + 0.004T$	[29]
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	$25 + 0.015T$	

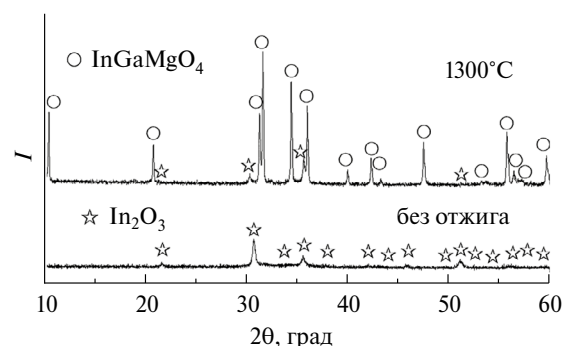
* Оценено по методу групповых вкладов [25].

** Приведено значение при $T = 298.15 \text{ K}$.

(рис. 3), обнаружено несколько широких рефлексов, относящихся к нанокристаллической кубической фазе In_2O_3 . Наряду с этим оксидом в порошке присутствовало некоторое количество неидентифицируемой рентгеноаморфной фазы. Наличие фазы In_2O_3 в порошке связано, по-видимому, с тем, что глицин, в отличие от крахмала и ПВС, не способен связывать сразу несколько ионов металлов в рамках единого комплекса. С другой стороны, несмотря на сильную экзотермичность (рис. 1а) процесса горения, реально достигаемой температуры оказывается недостаточно, чтобы взаимодействие между продуктами нагревания ГНП привело к образованию InGaMgO_4 .

Попытка отжига этих продуктов в течение 10 ч при самой низкой температуре, используемой в твердофазном синтезе (1300°C), привела к получению InGaMgO_4 (рис. 3). Однако в отожженном порошке также присутствовало небольшое количество примеси In_2O_3 (~5 мас. %). Предположительно, для ее удаления необходимо повышать температуру и/или увеличивать длительность проводимого отжига.

На рис. 4а, 4б приведены рентгенограммы для порошков из КНП и ПНП после их отжига при температурах от 400 до 1200°C . Сравнивая полученные результаты, можно отметить, что оба набора рентгенограмм имеют почти идентичный вид. Как видно из данных РФА, широкое размытое гало, указывающее на отсутствие дальнего порядка в исследуемых образцах, сохраняется даже при повышении температуры отжига до 600°C . На рентгенограммах образцов после отжига при 800°C в обоих случаях появляются слабоинтенсивные широкие рефлексы, относящиеся к фазе InGaMgO_4 . По-видимому, разрушение рентгеноаморфных ор-

**Рис. 3.** Рентгенограммы продуктов упаривания ГНП до и после их отжига на воздухе при температуре 1300°C .

гано-неорганических структур, образовавшихся в результате упаривания полимерсодержащих прекурсоров, происходит в интервале от 600 до 800°C . Таким образом, отжиг продуктов нагревания КНП и ПНП уже при 800°C позволяет синтезировать однофазный нанокристаллический порошок InGaMgO_4 . Как видно из рис. 4а и 4б, отжиг образцов при более высоких температурах (1000 и 1200°C) приводит лишь к увеличению кристалличности InGaMgO_4 . Параметры элементарной ячейки оксида InGaMgO_4 (пр. гр. Rm , $Z = 3$), полученного после итогового отжига, равны: $a = 3.30301(5)$; $c = 25.8067(4) \text{ \AA}$; $V = 243.827(8) \text{ \AA}^3$.

РЭМ-изображения порошка InGaMgO_4 , синтезированного из КНП и ПНП, приведены на рис. 5а и 5б. Оба порошка состоят из объемных слоистых зерен округлой формы. Наблюдаемая особенность морфологии зерен связана, по-видимому, с чередованием слоев координационных полиэдров $[\text{InO}_6]$ и $[\text{Ga/MgO}_5]$ в структуре оксида InGaMgO_4 . Можно

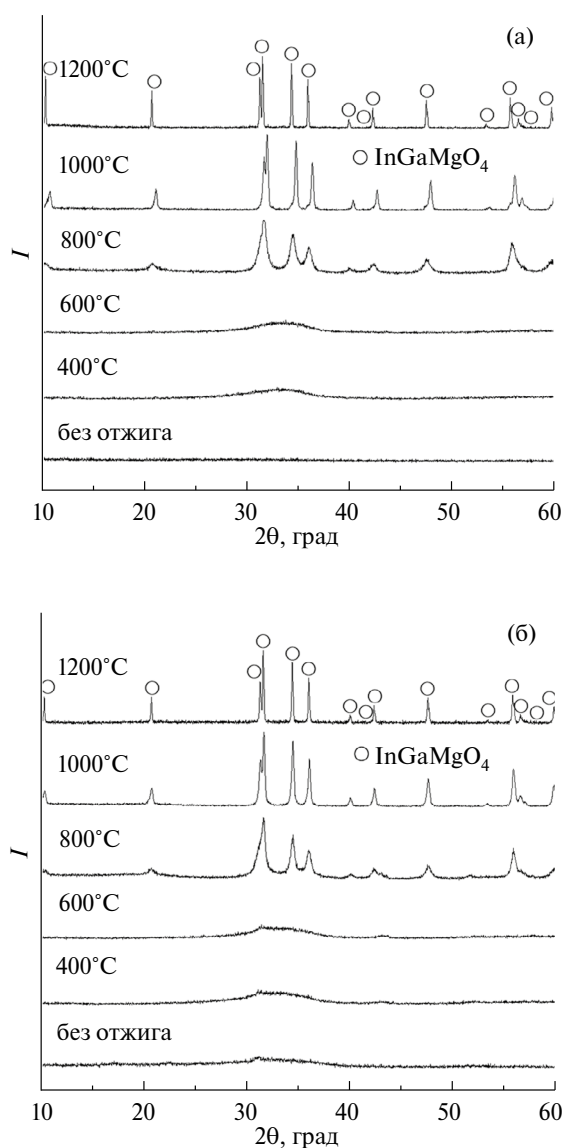


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов упаривания КНП (а) и ПНП (б) до и после их отжига на воздухе при температурах от 400 до 1200°C.

отметить, что сходной морфологией зерен, не зависящей от способа их получения, обладают и другие изоструктурные ему оксиды, в частности InGaZnO_4 [8], InFeZnO_4 [30] и LuFeMgO_4 [24].

Из рис. 5а видно, что порошок InGaMgO_4 , синтезированный из КНП, состоит из зерен, заметно отличающихся друг от друга по размерам.

Самые мелкие из них имеют размер около 0.3 мкм, самые крупные — 3.5 мкм и более. Порошок, полученный из ПНП (рис. 5б), напротив, отличается более однородным распределением зерен InGaMgO_4 по размерам. По данным РЭМ (рис. 5б), их средний размер составляет 0.57 ± 0.15 мкм. Раз-

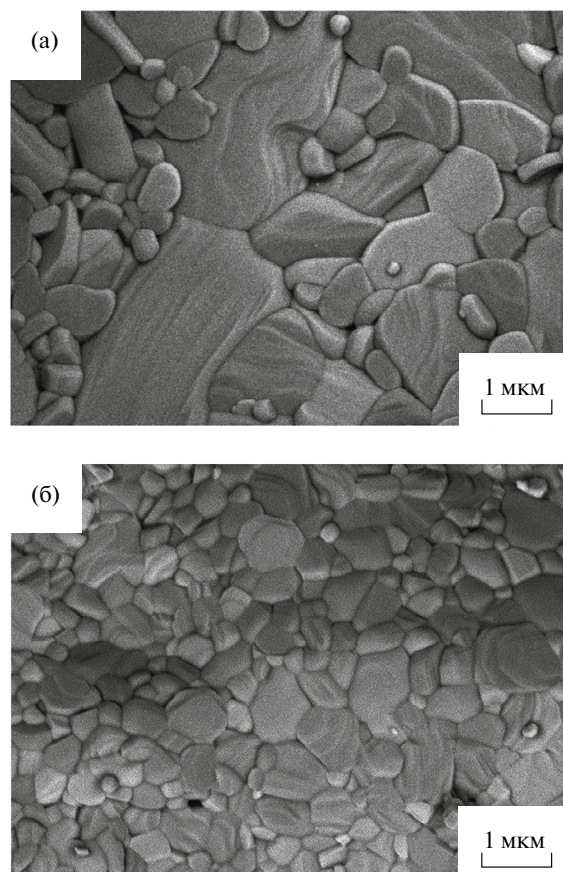


Рис. 5. РЭМ-изображения порошка InGaMgO_4 , отожженного на воздухе при 1200°C в течение 4 ч: а — КНП; б — ПНП.

личие в размерах зерен синтезированных порошков может быть связано с особенностями структуры макромолекул полимеров, используемых для приготовления НОП. С точки зрения пространственного строения ПВС относится к линейным полимерам, в то время как крахмал представляет собой смесь, состоящую из линейных макромолекул амилозы и амилопектина, имеющего разветвленное строение. Предположительно, при нагревании НОП, содержащих макромолекулы разветвленных полимеров, формируются менее пространственно упорядоченные полимерные комплексы, отжиг которых приводит к получению зерен InGaMgO_4 , характеризующихся заметной размерной неоднородностью.

Далее остановимся на результатах спектроскопических исследований порошка InGaMgO_4 , синтезированного из ПНП. На рис. 6 приведен КР-спектр InGaMgO_4 в области частот 100–1200 см^{-1} . Анализируя этот спектр, можно выделить три линии наибольшей интенсивности в областях ~ 100 –200, 250–450 и 500–800 см^{-1} (рис. 6). Поскольку информация о положении линий КР InGaMgO_4 в литера-

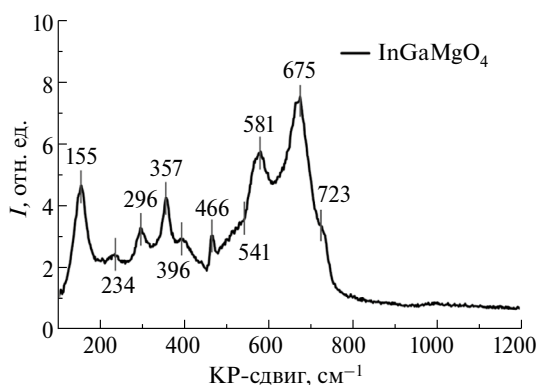


Рис. 6. КР-спектр InGaMgO_4 , измеренный при комнатной температуре.

туре не найдена, обратимся к данным для изоструктурных ему оксидов.

При сравнении КР-спектров InGaMgO_4 и InGaZnO_4 [31] можно отметить их общее сходство: три наиболее интенсивные линии в спектрах находятся в одних и тех же диапазонах частот. Основные линии при 195, 385 и 655 см^{-1} , обнаруженные в КР-спектре InGaZnO_4 , авторы [31] отнесли к колебаниям связей металл–кислород.

Общий вид спектра диффузного отражения InGaMgO_4 , измеренного в области 200–700 нм, приведен на рис. 7.

Для определения энергии ширины запрещенной зоны E_g был использован метод Тауца [32]. Преобразование данных СДО было выполнено с помощью функции Кубелки–Мунка $F(R)$:

$$\alpha \sim F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (6)$$

где α — коэффициент оптического поглощения; R — интенсивность отраженного сигнала. Результаты построения данных СДО в координатах Тауца для случая прямых разрешенных межзонных переходов приведены на вставке к рис. 7. Значение E_g , найденное путем экстраполяции линейной части графика зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$ до пересечения с осью абсцисс, составило 4.06 ± 0.12 эВ. Можно отметить, что полученное значение E_g хорошо согласуется с опубликованным (4.2 эВ) ранее в [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована возможность получения тонкодисперсного порошка InGaMgO_4 из глицин-, крахмал- и ПВС-нитратного прекурсоров. Экспериментально установлено, что высушивание полимер-нитратных прекурсоров при невысоких температурах ($\sim 90^\circ\text{C}$) не сопровождается возгоранием, а в случае

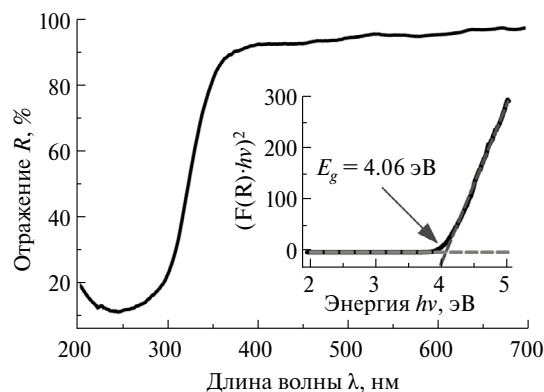


Рис. 7. Спектр диффузного отражения InGaMgO_4 в УФ- и видимой областях. На вставке приведен график зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$, используемый для оценки E_g .

глицин-нитратного прекурсора эта стадия завершается интенсивным горением образующегося вязкого геля. По результатам термодинамической оценки, адиабатическая температура горения этого процесса составила 2080°C . Результаты РФА для продуктов нагревания исследуемых НОП показали, что применение глицина оказывается неэффективным с точки зрения связывания нескольких катионов металлов различной природы, о чем свидетельствует появление оксида In_2O_3 в порошке после высокотемпературной реакции горения. С другой стороны, высушивание полимер-нитратных прекурсоров приводит к образованию полностью рентгеноаморфного продукта. По-видимому, использование ПВС и крахмала, содержащих большое количество гидроксильных групп, способных к образованию связей металл–кислород, позволяет эффективно связывать ионы металлов за счет формирования термически устойчивого полимерного комплекса. По данным РФА, этот комплекс термически устойчив вплоть до 800°C , а его отжиг при высоких температурах приводит к получению однофазного порошка InGaMgO_4 . Методом РЭМ установлено, что порошки InGaMgO_4 , синтезированные из крахмал- и ПВС-нитратного прекурсоров, имеют общие морфологические особенности, однако заметно отличаются по гранулометрическому составу. Размерная однородность порошка, полученного из ПВС-нитратного прекурсора, обусловлена, по-видимому, тем, что макромолекулы ПВС, в отличие от крахмала, имеют простое линейное строение. В заключение отметим, что исследование оптических характеристик InGaMgO_4 с помощью СДО позволило оценить значение его энергии ширины запрещенной зоны, которое составило 4.06 эВ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Регистрацию спектров КР осуществляли на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы по получению InGaMgO_4 и исследованию его структурных и тепловых свойств выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-73-00185).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orita M., Takeuchi M., Sakai H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V.34. № 11B. P. 1550.
<http://doi.org/10.7567/JJAP.34.L1550>
2. Moriga T., Sakamoto T., Sato Y. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. № 1. P. 206.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8036>
3. Murat A., Medvedeva J.E. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 15. P. 155101.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155101>
4. Grajczyk R., Subramanian M.A. // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. № 1–2. P. 37.
5. <http://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.09.001>
Kimizuka N., Mohri T. // J. Solid State Chem. 1985. V. 60. № 3. P. 382.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90290-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90290-7)
6. Kimizuka N., Yamazaki S. Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO. Fundamentals. John Wiley & Sons Ltd, 2017.
7. Tanaka Y., Wada K., Kobayashi Y. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 19. P. 2985.
<https://doi.org/10.1039/C9CE00007K>
8. Lo C., Hsieh T. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 5. P. 3977.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.052>
9. Troughton J., Atkinson D. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 19. P. 12388.
<https://doi.org/10.1039/C9TC03933C>
10. Blasse G., Dirksen G.J., Kimizuka N. et al. // Mater. Res. Bull. 1986. V. 21. № 9. P. 1057.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90221-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90221-7)
11. Meng X., Wang Z., Qiu K. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 8. P. 4691.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00672>
12. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008.
13. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. // Combust. Explos. Shock Waves. 2010. V. 46. P. 243.
<https://doi.org/10.1007/s10573-010-0036-2>
14. Alves A.K., Bergmann C.P., Berutti F.A. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. Heidelberg: Springer Berlin, 2013.
15. Carlos E., Martins R. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 42. P. 9099.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
16. Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D. et al. // Mater. Lett. 1990. V. 10. № 1–2. P. 6.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5)
17. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 93. P. 251.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05189-8>
18. Novitskaya E., Kelly J.P., Bhaduri S. et al. // Int. Mater. Rev. 2021. V. 66. № 3. P. 188.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1765603>
19. Mastalska-Poplawska J., Sikora M., Izak P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 96. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05404-x>
20. Jiu J., Ge Y., Li X. et al. // Mater. Lett. 2002. V. 54. № 54. P. 260.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00573-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00573-0)
21. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer Cham, 2018.
22. Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 13. P. 6559.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.063>
23. Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 1. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.326>
24. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никуфорова Г.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 581.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>
25. Golam A.T.M., Eakman J.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.
<https://doi.org/10.1021/ie00039a053>
26. <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
27. Kelly J.T., Wexler A.S. // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. № D11201.
<https://doi.org/10.1029/2004JD005583>
28. Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. № 4. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.001>
29. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
30. Zhang C., Pei Y., Zhao L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.001>

31. Wu M., Hsiao K., Lu H. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 386.
<http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.003>
32. Makula P., Pacia M., Macyk W. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 23. P. 6814.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

FEATURES OF THE SYNTHESIS OF InGaMgO_4 FROM NITRATE-ORGANIC PRECURSORS AND THE STUDY OF ITS PHYSICAL PROPERTIES

M. N. Smirnova^{a,*}, O. N. Kondrat'eva^a, G. E. Nikiforova^a,
A. D. Yapryntsev^a, A. A. Averin^b, A. V. Khoroshilov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

This work reports on the possibility of producing the InGaMgO_4 oxide by two-stage heat treatment of glycine-, starch- and PVA-nitrate precursors. The products formed as a result of their heating at low temperatures ($\approx 90^\circ\text{C}$) were studied by powder X-ray diffraction. It was found that the powder formed from the glycine-nitrate precursor contains nanocrystalline In_2O_3 , and drying of the polymer-nitrate compositions leads to the production of a thermally stable X-ray amorphous product. Its annealing at temperatures above 800°C allows synthesizing InGaMgO_4 powder free of impurity phases. High-temperature treatment of the powder formed from the glycine-nitrate precursor also leads to the production of InGaMgO_4 , but does not remove the In_2O_3 impurity. Using scanning electron microscopy, it was found that single-phase InGaMgO_4 powders synthesized from polymer-nitrate precursors have a similar grain structure but differ in grain size distribution. Presumably, this difference is due to the structural features of starch and PVA macromolecules used for the preparation of precursors. The InGaMgO_4 oxide was characterized using differential scanning calorimetry, Raman and diffuse reflectance spectroscopy. The value of its band gap energy E_g was determined using the Tauc method.

Keywords: indium-gallium-magnesium oxide; rhombohedral crystal lattice; layered structure; nitrate-organic precursors; polymers; glycine; combustion; heat capacity; band gap energy

УДК 539.183.3

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$)

© 2024 г. Е. С. Романова^а, М. Н. Смирнова^а, Г. Е. Никифорова^а,
В. А. Кецко^{а, *}, К. И. Янушкевич^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНаучно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

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

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 29.03.2024 г.

Принята к публикации 01.04.2024 г.

Измерены удельная намагниченность и магнитная восприимчивость феррогранатов состава $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$), полученных методом сжигания геля. Установлено, что после синтеза и последующей кристаллизации при 1023 К и давлении $\sim 10^{-2}$ Па в течение 2 ч температура магнитного фазового превращения для исследуемых составов $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ увеличивается при замещении ионов Y^{3+} на Ce^{3+} . При этом эффективная температура Кюри–Вейса антиферромагнитной составляющей обменных магнитных взаимодействий в $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ изменяется от $\Theta_{эф} = |-570|$ до $|-650|$ К.

Ключевые слова: феррогранат, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24080022, EDN: HKYNPW

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов с высокими магнитооптическими свойствами для устройств магнитоплазмоники по-прежнему остается актуальной проблемой химии и физики конденсированного состояния [1–8]. Принцип работы таких устройств основан на фарадеевском вращении плоскости поляризации в магнитоупорядоченных материалах во внешнем магнитном поле [7–10]. Это обусловлено тем, что кристаллическая решетка феррогранатов, состоящая из трех катионных позиций разных размеров (додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической), позволяет регулировать функциональные характеристики вещества в широком интервале параметров состояния, используя различные варианты замещения ионов металлов в элементарной кристаллической ячейке [11, 12].

Среди феррогранатов особое место занимает $Ce_3Fe_5O_{12}$, так как он характеризуется наиболее высоким среди известных веществ показателем качества, определяемым отношением магнитооптического эффекта к оптическому поглощению [13]. В то же время практическое использование этого состава ограничивается проблемой синтеза гомогенного $Ce_3Fe_5O_{12}$ в виде керамики и монокристаллов, что обусловлено размерным фактором ионов. Ионный радиус церия Ce^{3+} (1.14 Å) больше,

чем иттрия Y^{3+} (1.02 Å), и встраивание Ce^{3+} в элементарную ячейку феррограната приводит к возникновению структурных деформаций и образованию нежелательных примесных фаз [14].

На протяжении последних лет многие научные коллективы предпринимали попытки получить стабильные керамические материалы частичным замещением ионов редкоземельных элементов в кристаллической решетке феррогранатов на Ce^{3+} , например части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+} . В работах [15, 16] такие материалы были получены, но содержание в них церия, по данным РФА, не превышало 8%, например $Ce_{0.122}Y_{2.878}Fe_5O_{12}$.

Авторами настоящей работы ранее синтезирован гомогенный порошкообразный феррогранат $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ с содержанием церия 16.7% [17–19]. Такое рекордное содержание Ce^{3+} в материале получено отжигом $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ в вакууме и заменой части ионов железа Fe^{3+} на Ga^{3+} . В то же время в литературе отсутствуют сведения о магнитных характеристиках церийзамещенных феррогранатов.

В связи с этим целью данной работы являлись синтез, исследование удельной намагниченности и магнитной восприимчивости $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ и сравнение его свойств со свойствами феррограната $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$) проводили методом сжигания геля [20, 21]. Для этого стехиометрические количества 3-водного карбоната иттрия (х. ч.), нитрата церия (х. ч.), карбонильного железа (ос. ч.) и металлического галлия (х. ч.) растворяли в разбавленной азотной кислоте. Затем в полученный раствор добавляли поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ (ПВС) из расчета 0.12/ n моль ПВС на 0.01 моль феррита. Полученный раствор упаривали (~ 90 – 100°C) в реакторе при перемешивании до состояния гелей. При температуре $>100^\circ\text{C}$ начиналась интенсивная реакция горения, в результате которой наблюдали образование порошков желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ диспергировали в шаровой мельнице и отжигали при 1023 К в течение 2 ч при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Затем $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ и $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ подвергали термической обработке на воздухе при 1023 К в течение 5 ч.

РФА образцов выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_α -излучение) в интервале углов 2θ 10° – 70° с шагом сканирования 0.0133° .

Морфологию порошков изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Tescan Amber GMN (Tescan, Чехия).

Измерения удельной намагниченности σ и удельной магнитной восприимчивости $10^{-2}/\chi$ (для удобства определения температуры Кюри–Вейса удельная магнитная восприимчивость выражена в $10^{-2}/\chi$) проводили пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0.86 Тл в интервале температур 77–600 К [22]. Погрешность измерения σ составляла ± 0.005 А м²/кг, а магнитной восприимчивости χ на единицу массы — $\pm 10^{-9}$ м³/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из результатов РФА, после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К порошок $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не содержит примесей (рис. 1, дифрактограмма 1). $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ (рис. 1, дифрактограмма 2) после отжига в вакууме при 1023 К также является однофазным и характеризуется отсутствием примеси CeO_2 . После синтеза в вакууме и последующей термической обработки на воздухе при 1023 К в течение 5 ч в образце $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не обнаружено примесных фаз (рис. 1, дифрактограмма 3). Это может свидетельствовать о достаточно высокой термической устойчивости синтезированного $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

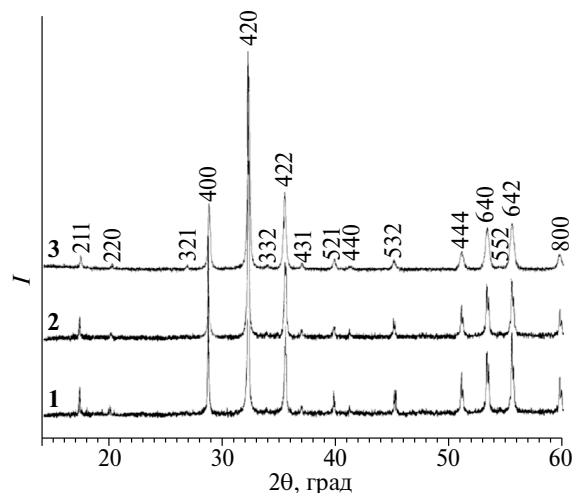


Рис. 1. Дифрактограммы $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К (1) и $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (2) и последующего отжига на воздухе при 1023 К (3).

Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений кристаллической решетки образцов использовали метод построения Вильямсона–Холла, основанный на соотношении:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = k\lambda/D + 4\varepsilon \sin \theta,$$

где β — физическое уширение дифракционного максимума; k — коэффициент, равный 0.95 для кубической структуры; λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.15406$ нм); D — размер ОКР; θ — брэгговский угол; ε — величина микроискажений кристаллической решетки.

Полученные данные, а также результаты расчета кристаллической структуры представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные и микроструктурные параметры $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К (1) и $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (2) и последующего отжига на воздухе при 1023 К (3) (пр. гр. $Ia\bar{3}d$)

Образец	a , нм	V , нм ³	D , нм	$\varepsilon \times 10^{-3}$
1	1.2352	188.48	140.2	2.5
2	1.2397	190.52	65.8	2.1
3	1.2365	189.03	90.5	0.4

Как следует из табл. 1, отжиг на воздухе после вакуумной обработки $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ при повышенной температуре приводит к увеличению размеров отдельных кристаллитов, при этом происходит уплотнение кристаллической решетки за счет уменьшения количества микродеформаций.

Из результатов микроструктурных исследований $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ (рис. 2) следует, что галлийзамещенный феррогранат состоит из сильно “спрессованных” пористых агломератов размером от 100 нм до нескольких микрон, характеризующихся острыми гранями.

С учетом анализа РЭМ-изображения $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (рис. 3а) следует отметить, что церийсодержащий феррогранат состоит из плотно сросшихся между собой зерен, образующих агломераты неопределенной формы, которые на изломе имеют пористую губчатую структуру.

После отжига на воздухе феррогранат $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ сохраняет пористую структуру, однако размер отдельных агломератов и их плотность заметно уменьшаются (рис. 3б). Образец становится более “рыхлым” и однородным. Таким образом, дополнительная термообработка на воздухе способствует увеличению дисперсности образца за счет роста кристаллитов и уменьшения внутренних напряжений в кристаллической структуре.

На рис. 4 представлена температурная зависимость удельной намагниченности и обратной величины удельной магнитной восприимчивости

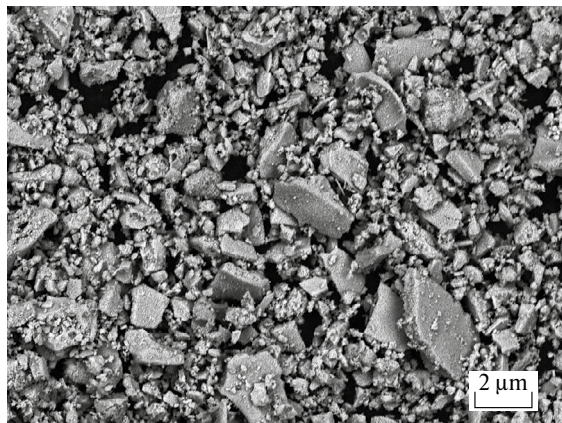


Рис. 2. РЭМ-изображение $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К.

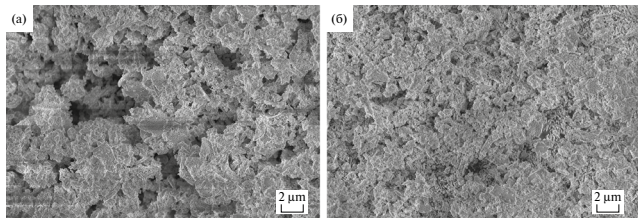


Рис. 3. РЭМ-изображение $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (а) и последующего отжига на воздухе (б).

$Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$. Эксперимент показывает, что магнитный фазовый переход к ферромагнитному состоянию в $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ происходит при 250 К. Для сравнения: железоиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ является ферромагнетиком с температурой Кюри (T_C) 558.9 К [24]. Замена части ионов железа в решетке феррограната на ионы галлия приводит к усилению в $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ антиферромагнитного упорядочения с достаточно высокой температурой $\Theta_{эф}$ Кюри–Вейса. Это наглядно показывает зависимость $10^{-2}/\chi = f(T)$ (вставки на рис. 4 и 5).

При этом $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ демонстрирует высокую термическую устойчивость, о чем свидетельствует идентичный ход кривых нагрев–охлаждение в $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$. В то же время величина удельной намагниченности при температуре 77 К составляет 1.5 А м²/кг.

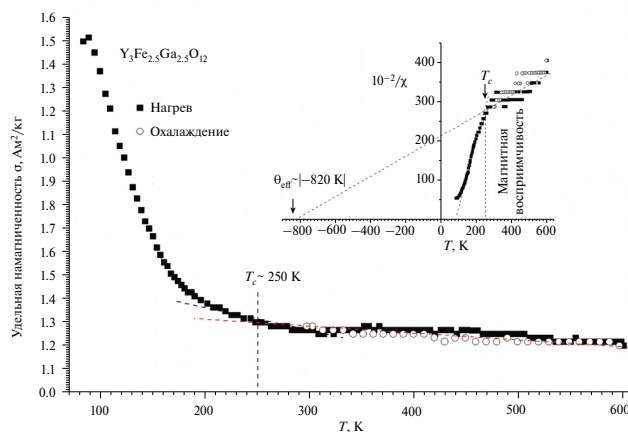


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности и магнитной восприимчивости (вставка) феррограната $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

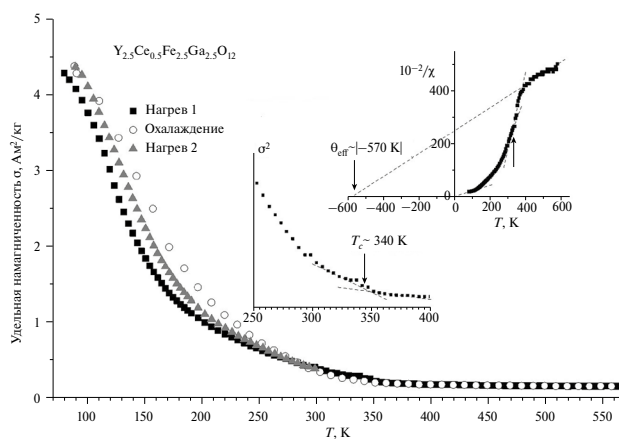


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности (σ , σ^2) и магнитной восприимчивости ($10^{-2}/\chi$) $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ после синтеза и отжига при 1073 К в вакууме.

На рис. 5 представлены результаты температурных зависимостей удельной намагниченности (σ) и обратной величины удельной магнитной восприимчивости ($10^{-2}/\chi = f(T)$) для состава $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме при 1023 К в течение 2 ч.

Из температурных зависимостей (рис. 5) следует, что температура магнитного фазового превращения увеличивается при замещении катионов в c -подрешетке феррограната ионами Ce^{3+} . Отметим, что для более точного определения T_C использована зависимость $\sigma^2 = f(T)$. Очевидно, что повышение T_C по сравнению с аналогичной величиной для $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ обусловлено структурными изменениями, а также изменением геометрии связей и смешиванием волновых функций ионов Ce^{3+} и O^{2-} , усиливающих внутри- и междоузельные взаимодействия и спин-орбитальную связь [10] при замене части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+} . Отметим также, что повышение T_C происходит и при замене части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Bi^{3+} [25, 26].

Температурные зависимости удельной намагниченности в режимах нагрев–охлаждение в диапазоне температур 250–550 К идентичны при нагреве и охлаждении (рис. 5). В интервале температур 77–250 К при охлаждении образцов величина σ несколько увеличивается по сравнению с аналогичной величиной, полученной при нагреве. При 77 К σ возрастает от 4.3 до 4.5 А м²/кг, что может быть следствием отжига состава, приводящего к дополнительному упорядочению катионов в междоузлиях кристаллической структуры.

Изменения температурных зависимостей $\sigma = f(T)$ и $10^{-2}/\chi = f(T)$ $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после

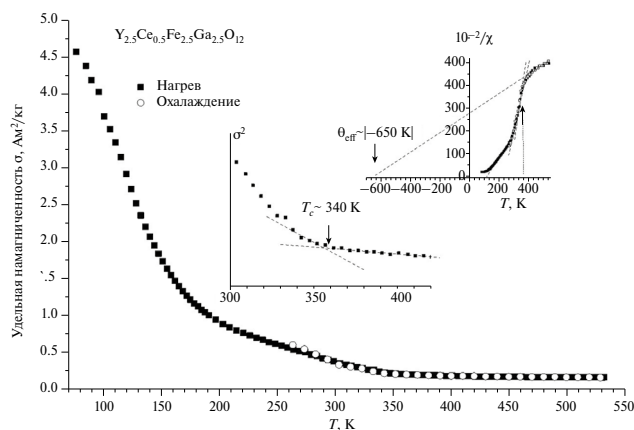


Рис. 6. Температурная зависимость удельной намагниченности (σ , σ^2) и магнитной восприимчивости ($10^{-2}/\chi$) $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ после синтеза, отжига при 1073 К в вакууме и изотермической выдержки при 1073 К в течение 5 ч.

вакуумной обработки и последующего отжига на воздухе при 1073 К в течение 5 ч (рис. 6) могут свидетельствовать об изменении магнитных обменных взаимодействий вследствие изменения условий температурных воздействий. Так, величина удельной намагниченности вблизи температуры жидкого азота увеличилась с 4.3 до 4.7 А м²/кг (на 19%). Температура магнитного фазового превращения T_C магнитный порядок–магнитный беспорядок увеличилась с 340 до 360 К (на 6%). Эффективная температура Кюри–Вейса антиферромагнитной составляющей обменных магнитных взаимодействий изменилась от $\Theta_{эф} = |-570|$ до $\Theta_{эф} = |-650|$ К (на 14%).

Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены тем, что отжиг на воздухе приводит в $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ к уменьшению вакансий в подрешетке кислорода. В результате это приводит к увеличению температуры перехода в парамагнитное состояние T_C и увеличению удельной намагниченности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что температура Кюри, удельная намагниченность и магнитная восприимчивость для состава $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$, полученного после кристаллизации в вакууме и последующего отжига на воздухе, существенно выше, чем для образцов, отожженных в вакуумной печи при давлении $\sim 10^{-2}$ Па, и феррограната $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В. и др. // УФН. 2020. Т. 190. № 10. С. 1009. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038609>
2. Barman A., Gubbiotti G., Ladak S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 413001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abec1a>

3. Xiong D., Jiang Y., Shi K. et al. // *Fundamental Research*. 2022. V. 2. P. 522.
<https://doi.org/10.1016/j.fmr.2022.03.016>
4. Chumak A.V., Kabos P., Fellow L. et al. // *IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58. № 6. P. 0800172.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3149664>.
5. Garskaite E., Gibson K., Leleckaite A. et al. // *Chem. Phys.* 2006. V. 323. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.055>
6. McCloy J.S., Walsh B. // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. № 7. P. 4253.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2238510>.
7. Park M.B., Cho N.H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 231. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3)
8. Shen T., Dai H., Song M. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
9. Gomi M., Furiyama H., Abe M. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 7065.
<https://doi.org/10.1063/1.349786>
10. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. // Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
11. Shen T., Dai H., Song M. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
12. Huang M., Zhang S. // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 74. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s003390100883>
13. Onbasli M. C., Beran L., Zahradnik M. et al. // *Scientific Reports*. 2016. T. 6. № 1. C. 23640.
<https://doi.org/10.1038/srep23640>
14. Shen T., Dai H., Song M. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
15. Sharm V., Kuanr B.K. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 748. P. 591.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086>
16. Huang M., Zhang S. // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s003390100883>
17. Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E. et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. V. 12. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>
18. Teterin Yu.A., Smirnova M.N., Maslakov K.I. et al. // *Dokl. Phys. Chem.* 2022. V. 503. P. 45.
<https://doi.org/10.1134/S0012501622040029>
19. Тетерин Ю.А., Смирнова М.Н., Маслаков К.И. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 904.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600135>
20. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. С. 411.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040198>
21. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 5. С. 581.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>
22. Маковецкий Г.И., Галас А.И., Богуш А.К. и др. // *Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-тех. наук*. 2000. № 3. С. 10.
23. Winkler G. *Magnetic Garnets*. F. Viroeand Sohn: Braunschweig/Wiesbaden. 1981. 735 p.
24. Круничка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. М.: Мир, 1976. Т. 1. 360 с.
25. Gu B.X., Zhang H.Y., Wang H., Zhai H.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 168. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00696-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00696-8)
26. Scott G.B., Lacklison D.E., Page J.L. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975. V. 8. P. 519.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.971>

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$)

E. S. Romanova^a, M. N. Smirnova^a, G. E. Nikiforova^a, V. A. Ketsko^{a,*}, K. I. Yanushkevich^b

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

^bScientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science,
Minsk, 220072 Belarus

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

The specific magnetisation and magnetic susceptibility of ferrogranates of the composition $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$) obtained by the gel combustion method have been measured. It was found that after synthesis and subsequent crystallisation at pressure $\approx 10^{-2}$ Pa at 1023 K for 2 h, the temperature of magnetic phase transformation in the studied compositions $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ increases with the replacement of yttrium ions Y^{3+} by Ce^{3+} . Partial substitution of iron ions in the ferrogranate lattice by gallium leads to the appearance of antiferromagnetic ordering with sufficiently high Curie-Weiss temperature Θ_{cf} .

Keywords: ferrogranate, magnetic properties

УДК 546.62'41

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. Л. О. Козлова^а, *, И. Л. Ворошилов^а, Ю. В. Иони^а, А. Г. Сон^а,
А. С. Попова^а, И. В. Козерожец^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: kozzlova167@gmail.com

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 29.03.2024 г.

Описан новый подход к получению высокодисперсного алюмината кальция при температурах от 900°C с заданными свойствами (насыпная плотность от 0.015 г/см³, размер частиц в диапазоне 7–42 нм), который заключается в поэтапной термообработке концентрированного водного раствора Al(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂ и C₆H₈O₇ в мольном соотношении CaO : Al₂O₃ = 1 : 2. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследованы основные стадии синтеза. Полученный по разработанному подходу высокодисперсный алюминат кальция обладает выраженными люминесцентными свойствами.

Ключевые слова: золь-гель метод, термическая обработка, заданные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24080035, **EDN:** XKYDFN

ВВЕДЕНИЕ

Синтезу наноразмерных порошков оксидов металлов посвящено большое число работ [1–9]. В настоящее время важное значение для промышленности имеет разработка методов синтеза нанопорошков с заданными морфологией и распределением частиц по размерам, т.е. свойствами, которые влияют на химические и физические характеристики порошков оксидов. Таким образом, актуальной является проблема поиска недорогих и последовательных методов получения высокодисперсных алюминатов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) с заданными свойствами [10, 11]. Алюминаты на основе ЩЗЭ нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, алюминат кальция используется в строительной отрасли [10] в качестве технического материала за счет своих отличительных свойств: сравнительно низкого значения рН при гидратации, обрабатываемости при низких температурах, безопасности для применения в окружающей среде, высокой водосвязывающей способности, высокой прочности при низких температурах [10]. Алюминатно-кальциевый цемент применяется как огнеупорный материал в сталелитейной промышленности за счет высокой химической стойкости, ко-

нечной прочности и дешевизны [11]. В алюминатно-кальциевом цементе за схватывание цемента отвечают именно алюминатные соединения. Алюминаты кальция также имеют применение в медицине как кальциевое связующее вещество для лечения гиперфосфатемии [12]. Кристаллофосфоры на основе алюмината кальция с ионами редкоземельных элементов образуют высокоэффективные полифункциональные генераторы излучения. Люминофоры на основе алюмината кальция, легированного ионами Eu²⁺, используются в качестве стойких люминесцентных материалов [13]. Благодаря светочувствительным свойствам алюминаты кальция применяются в оптоэлектронике, светотехнике и перспективны для оптических устройств [14]. В алюминиевой промышленности CaAl₂O₄ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃ являются основными компонентами клинкеров при спекании извести, а также используются при извлечении оксида алюминия из низкосортных бокситов и небокситовых пород, таких как летучая зола, нефелин и красная грязь [15, 16].

Обычно алюминаты кальция в промышленности получают различными способами твердофазного синтеза, например спеканием смесей алюминатов и известковых материалов в соответствующих

пропорциях при температурах $>1350^{\circ}\text{C}$. Однако в процессе спекания компонентов сложно синтезировать моноклинный алюминат кальция даже при отсутствии непрореагировавших веществ [17, 18]. После термической обработки порошок алюмината кальция измельчают, но полученный продукт имеет низкую удельную площадь поверхности ($<1\text{ м}^2/\text{г}$) [18, 19]. Свойства конечного продукта зависят от размера частиц, соотношения исходных компонентов, а также от их удельной площади поверхности [18]. Так как после многократного термического синтеза и получения более высокодисперсного порошка алюмината кальция при температурах $>1350^{\circ}\text{C}$ все еще остаются непрореагировавшие компоненты, разработка новых подходов, позволяющих контролировать размер и форму частиц, а также насыпную плотность наноразмерных алюминатов кальция, является актуальной.

Согласно диаграмме состояния, при температурах от 1300 до 1500°C , молярном соотношении $1 : 1$ и времени спекания CaO и Al_2O_3 от 1 до 40 ч конечными продуктами являются CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и небольшой остаток непрореагировавшего Al_2O_3 [20–22]. При молярном соотношении $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ и использовании кальцита и α -оксида алюминия или гиббсита промежуточными продуктами являются CaAl_4O_7 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ с последующим образованием фазы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [23]. Таким образом, в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует много различных модификаций алюмината кальция, наиболее термодинамически устойчивыми из них являются CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [24]. Разработаны и другие методы получения высокодисперсных алюминатов кальция, например золь-гель метод [25–27], позволяющий смешивать реагенты на молекулярном уровне, что приводит к формированию полимеризованных макромолекулярных сетей, удерживающих большой объем растворителя. Благодаря высокой пористости и поверхностной энергии высокодисперсных алюминатов кальция, их термическую обработку можно проводить при более низких температурах по сравнению с твердофазным синтезом, что является экономически и экологически выгодным при промышленном производстве порошков [28, 29].

Цель настоящей работы — разработка низкотемпературного синтеза наноразмерного алюмината кальция с заданными и воспроизводимыми свойствами на основе предложенного ранее метода термолиза концентрированного водно-углеводного раствора солей [2, 11, 25, 28, 30, 31].

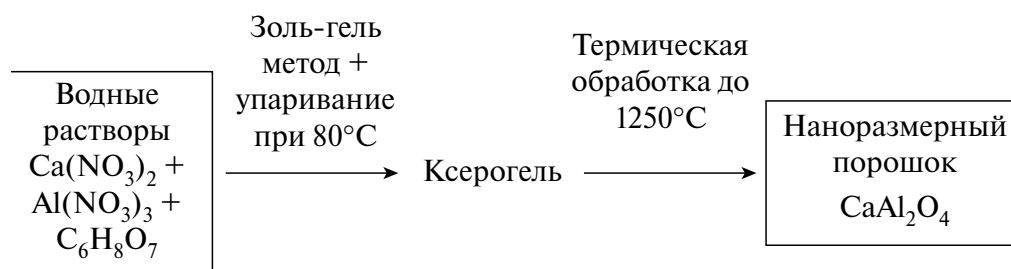
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмината кальция. В основе низкотемпературного синтеза наноразмерного алюмината кальция лежит метод пиролиза концентрированного водно-углеводного раствора солей, предложенный в работах [2, 11, 25, 28, 30, 31].

Исходными веществами служили $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.) и лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.).

Три водных раствора по 30 мл , содержащих 11.51 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 37.64 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 31.52 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, смешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре со скоростью 500 об/мин в течение 1.5 ч . Полученный раствор упаривали при 80°C в течение 5 ч до образования концентрированного водно-углеводного геля, который затем обрабатывали при температурах до 1250°C .

Исследование образцов. Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance в режиме отражения (CuK_α -излучение, 40 кВ , 40 мА , шаг сканирования 4 град/мин). Для идентификации кристаллических фаз сопоставляли межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных максимумов с базой данных ICDD PDF-2. Морфологию частиц исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 с вакуумом $\sim 6\text{--}10\text{ мбар}$ при ускоряющем напряжении $1\text{--}10\text{ кВ}$. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе JEOL Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ с вакуумом порядка $6\text{--}10\text{ мбар}$. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с шагом сканирования 4 см^{-1} . Анализ полученных ИК-спектров проводили на основании литературных и справочных данных [32]. Люминесцентную спектроскопию выполняли на однолучевом спектрометре Perkin Elmer LS 55. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт , работающая в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц . Использовали монохроматор типа Монка—Джиллисона, область длин волн $200\text{--}700\text{ нм}$, ширина спектральных щелей 4 нм (возбуждение), 4 нм (испускание), скорость сканирования 300 нм/мин . Содержание C , H , N (в мас. %) в образцах определяли на анализаторе EA1108 CarloEbra Instruments (Италия). Горение образцов, полученных при разной температуре обжига, обеспечивали добавлением в капсулу

Рис. 1. Схема синтеза наноразмерного порошка CaAl_2O_4 .

Co_2O_3 . Образец массой до 1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при 980°C с импульсной подачей кислорода. Полный анализ продуктов сгорания проводили с помощью детектора по теплопроводности с компьютерной обработкой полученных хроматографических данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена общая схема синтеза наноразмерного порошка CaAl_2O_4 , иллюстрирующая две стадии синтеза: золь-гель технологию и термическую обработку.

Согласно данным [33, 34], на первой стадии синтеза при внесении в водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ раствора $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ вероятно образование аквакомплекса на основе лимонной кислоты. При последующем концентрировании раствора формируется углеродсодержащий ксерогель за счет удаления растворителя. Термическая обработка ксерогеля до 350°C приводит к формированию нелетучего остатка солей гуминовых кислот и вспучиванию массы из-за большого количества летучих органических соединений, таких как левулиновая, муравьиная, гликолевая, уксусная и молочная кислоты, фураны (НМФ) [34]. При их испарении и последующем прогреве нелетучего остатка солей гуминовых кислот до 1250°C формируется наноструктура порошка алюмината кальция с насыпной плотностью от 0.015 г/см^3 .

На рис. 2 представлены ИК-спектры поглощения образцов, полученных при разных температурах термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} . При прогреве ксерогеля при 130 и 300°C (рис. 2, кривые 1, 2) наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 1390 см^{-1} и в области $1573\text{--}1589 \text{ см}^{-1}$, соответствующие $\text{C}\text{--}\text{H}$ - и $\text{C}\text{--}\text{C}$ -колебаниям, а также полосы при 1073 , 863 и 655 см^{-1} , отвечающие колебаниям продуктов разложения лимонной кислоты [32].

В табл. 1 представлено содержание C , H , N (в мас. %) в ксерогеле на разных стадиях термической обработки. Максимальное содержание C и H фиксируется в образцах, полученных при прогреве до 350°C , что косвенно указывает на формирование нелетучего остатка солей гуминовых кислот. Увеличение температуры прогрева до 750°C приводит к полному удалению C , H и N из структуры синтезированного порошка в пределах погрешности измерительного оборудования. Изменение фазового состава при термической обработке ксерогеля до 1250°C представлено на рис. 3. Согласно данным РФА, термическая обработка до 500°C (рис. 3, кривая 1) не выявила формирования кристаллической фазы, образец оказался рентгеноаморфным. В ИК-спектре этого образца при температурах $>300^\circ\text{C}$ зафиксированы полосы поглощения при 1403 см^{-1} и широкая полоса в области $615\text{--}1056 \text{ см}^{-1}$, которая затем разделилась на соответствующие полосы алюмината кальция

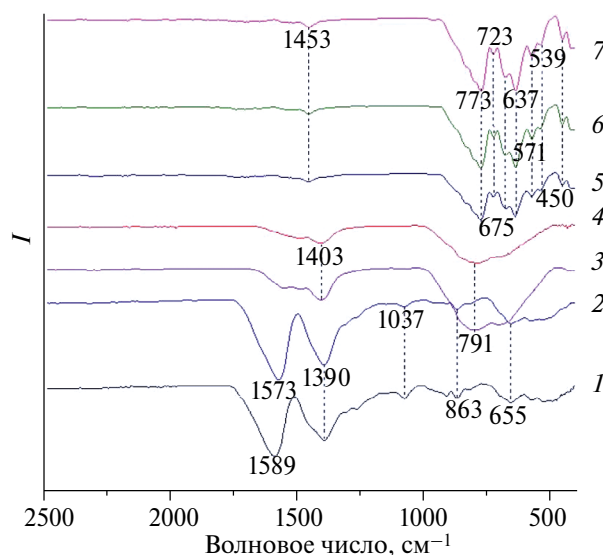


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов, полученных на разных стадиях термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} при температурах 130 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 900 (5), 1000 (6) и 1100°C (7).

Таблица 1. Содержание C, H, N (в мас. %) на разных стадиях термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+}

Элемент	Температура, °C								
	150	250	350	450	550	650	750	850	950
C	28.04	25.49	9.20	6.54	0.50	0.14	—	—	—
H	2.82	2.74	1.20	0.22	—	—	—	—	—
N	0.85	0.44	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — не определяли.

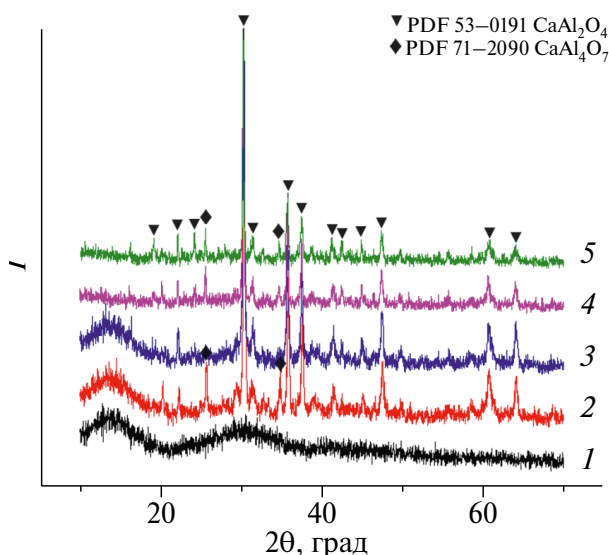


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} при температурах 500 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4) и 1250°C (5).

(рис. 2, кривая 5; рис. 3, кривая 2). Согласно СЭМ-изображениям образцов, полученных после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} при 300 и 500°C (рис. 4), образовалась ячеистая структура ксерогеля, последующий прогрев которой и привел к формированию наноразмерного порошка CaAl_2O_4 (рис. 5, 6).

Термическая обработка углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} при температуре 900°C, согласно данным РФА (рис. 3, кривая 2), позволяет синтезировать моноклинный CaAl_2O_4 (PDF 53-0191), пр. гр. $P2_1/c$, с примесью следовых количеств CaAl_4O_7 (PDF 71-2090). В табл. 2 приведено сравнение свойств синтезированного CaAl_2O_4 и CaAl_2O_4 из базы PDF (53-0191). Дальнейший прогрев до температуры 1250°C не приводит к изменению фазового состава, однако рефлексы становятся уже, что свидетельствует о совершенствовании структуры CaAl_2O_4 (рис. 3, кривые 3–5)

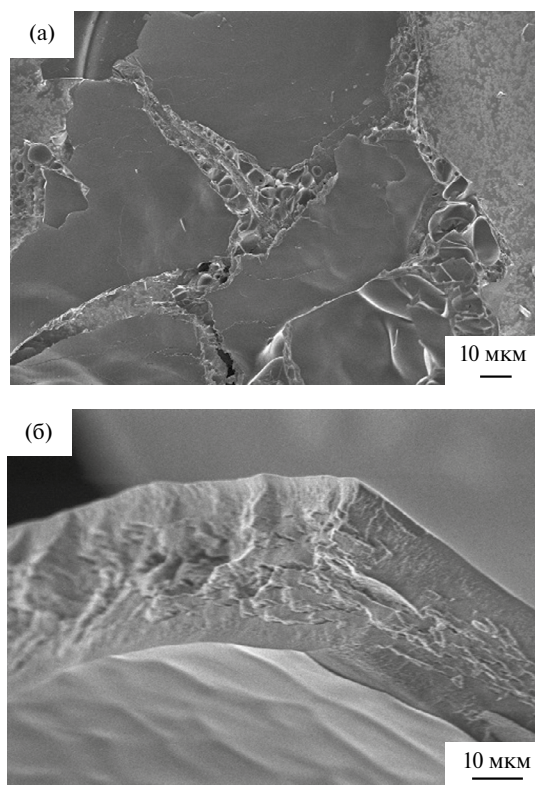


Рис. 4. СЭМ-изображения образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Ca^{2+} и Al^{3+} при температурах 300 (а) и 500°C (б).

и находит отражение в ИК-спектрах. В ИК-спектрах (рис. 2, кривые 5, 6, 7) присутствуют полосы при 450, 539, 571, 637, 675, 723, 773 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Ca}-\text{O}$. Увеличение температуры термической обработки от 900 до 1100°C не вызывает смещения полос (рис. 2). Согласно СЭМ- и ПЭМ-изображениям, образец, полученный после термической обработки углеродсодержащего геля Ca^{2+} и Al^{3+} при 900°C (рис. 5), представляет собой агломерированный наноразмерный порошок CaAl_2O_4 с размером частиц в диапазоне 7–42 нм и средним размером 21 нм. Повышение температуры прогрева углеродсодержащего геля Ca^{2+} и Al^{3+} до 1000°C приводит к спеканию агломератов, о чем свидетельствуют изоб-

Таблица 2. Характеристика синтезированного наноразмерного порошка CaAl_2O_4

Вещество	Пр. гр.	Сингония	Параметры элементарной ячейки
Полученный CaAl_2O_4	$P2_1/c$	Моноклинная	$a = 0.854 \text{ нм}$ $b = 0.807 \text{ нм}$ $c = 0.151 \text{ нм}$ $\beta = 91.55^\circ$ $V = 104.75 \text{ нм}^3$
PDF 53–0191 CaAl_2O_4	$P2_1/n$	Моноклинная	$a = 0.868691 \text{ нм}$ $b = 0.808357 \text{ нм}$ $c = 0.1519351 \text{ нм}$ $\beta = 90.13^\circ$ $V = 106.69 \text{ нм}^3$

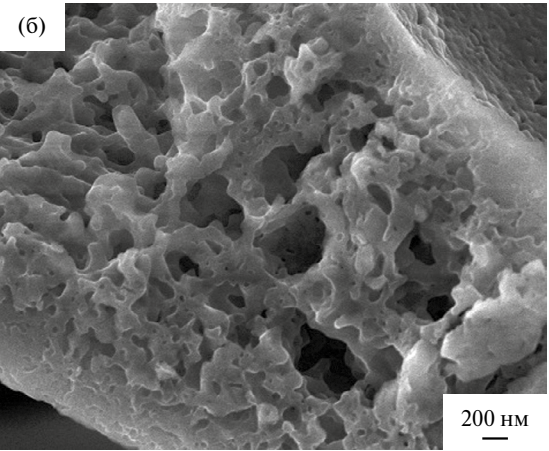
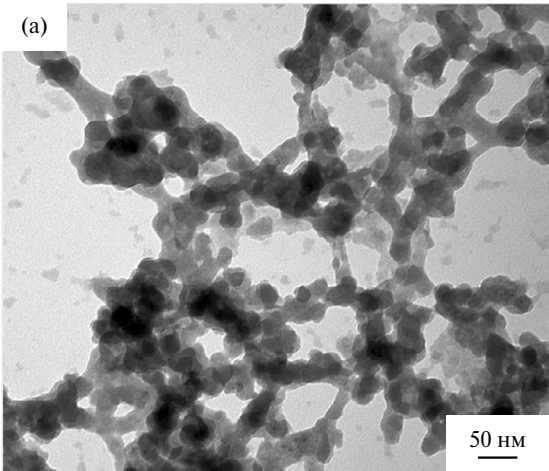


Рис. 5. ПЭМ- (а) и СЭМ-изображения (б) образца, полученного после термической обработки углерод-содержащего ксерогеля Ca^{2+} и Al^{3+} при температуре 900°C .

ражения на рис. 6. При этом средний размер отдельных частиц не изменяется.

На рис. 7 представлены результаты исследования люминесценции порошков алюминатов кальция, синтезированных при температурах до 1250°C . При возбуждающем свете 238 нм в спектре люминес-

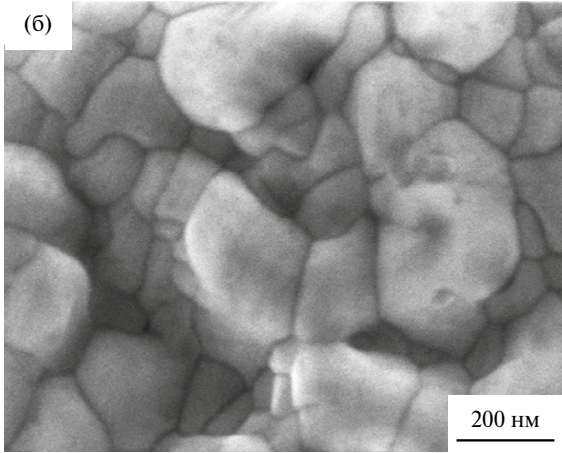
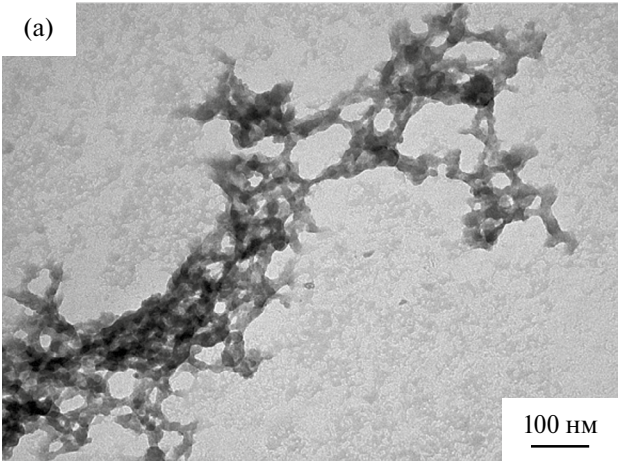


Рис. 6. ПЭМ- (а) и СЭМ-изображения (б) образца, полученного после термической обработки углерод-содержащего ксерогеля Ca^{2+} и Al^{3+} при температуре 1000°C .

ценции (рис. 7а) присутствуют полосы при 424 и 441 нм , соответствующие фиолетовому цвету, при 460 нм — синему цвету, при 485 нм — голубому, при 530 и 542 нм — зеленому. Люминесцентные свойства образцов при длине волны возбуждения 390 нм (рис. 7б) изменяются. При общем снижении интен-

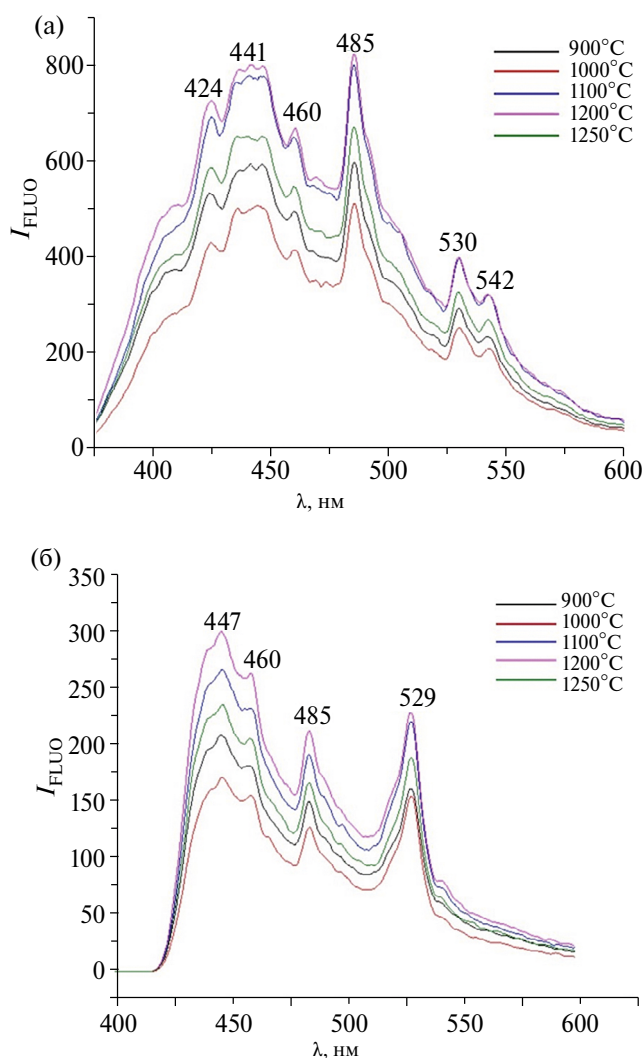


Рис. 7. Спектры люминесценции образцов алюминатов кальция при $\lambda_{\text{exc}} = 238$ (а) и 390 нм (б).

сивности люминесценции полоса при 424 нм исчезает, а полоса при 447 нм становится более узкой, интенсивность полосы при 485 нм относительно уменьшается, а полосы около 530 нм увеличивается, полоса при 542 нм исчезает. Как видно из рис. 7, наиболее интенсивную люминесценцию имеет образец алюмината кальция, полученный после обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} при температуре 1200°C. Обилие полос люминесценции и их зависимость от возбуждающего света свидетельствуют о сложной дефектной структуре синтезированных алюминатов кальция и влиянии на нее температуры обработки образцов.

На основе полученных в ходе пиролиза углеродсодержащего ксерогеля данных можно представить механизм образования наноразмерных частиц алю-

минатов, стадии которых определяются температурой обработки.

При вспучивании ксерогеля с элементсодержащим аквакомплексом, полученным на основе водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, формируется реакционное пространство образования оксидных частиц, которое сосредоточено в стенках ячеистой структуры (рис. 4 и 5). Вследствие низкой температуры выгорания углеродсодержащего ксерогеля образующийся оксидный остаток имеет аморфизированную структуру, в которой при повышении температуры происходит зародышеобразование и рост наночастиц оксидной фазы. Однородная толщина стенок ячеистой массы определяет нанодиапазон среднего размера оксидных частиц. Органическая матрица изолирует оксидные частицы и препятствует их спеканию.

Преимущество многостадийной термической обработки насыщенного водного углеродсодержащего раствора соли по сравнению с другими методами синтеза наноразмерных оксидов заключается в возможности синтеза частиц при пониженной температуре с разным уровнем разупорядочения дефектной структуры, влияющей на свойства и реакционную способность оксидного порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ низкотемпературного синтеза наноразмерного алюмината кальция, который заключается в последовательных золь-гель и термической обработках. Установлено, что мольное соотношение $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ позволяет синтезировать CaAl_2O_4 (PDF 53–0191) со средним размером частиц 21 нм, насыпной плотностью 0.015 г/см³ и примесью CaAl_4O_7 (PDF 71–2090) в следовых количествах. Обнаружено, что наиболее интенсивная люминесценция проявляется в образце алюмината кальция, образующегося при сжигании углеродсодержащего ксерогеля на основе нитратов Ca^{2+} и Al^{3+} при температуре 1200°C. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм образования наноразмерных частиц алюминатов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом РФА выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения СЭМ использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zawrah M., Khalil N.* // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. P. 1419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.022>
2. *Kozerozhets I.V., Avdeeva V.V., Buzanov G.A. et al.* // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 212. P. 212. <https://doi.org/10.3390/inorganics10110212>
3. *Bai J., Liu J., Li C. et al.* // *Adv. Powder. Technol.* 2011. V. 22. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.03.013>
4. *Ying S., Guan Z., Ofogebu P.C. et al.* // *Environ. Technol. InnoV.* 2022. V. 26. P. 102336. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336>
5. *Pourgolmohammad B., Masoudpanah S.M., Aboutalebi M.R.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 3797. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.027>
6. *Fang L.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. V. 12. P. 218. <https://doi.org/10.20964/2017.01.07>
7. *Mu X., Chen Y., Edward Lester E. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 270. P. 249. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.027>
8. *Hussain S.K., Yu J.S.* // *J. Lumin.* 2017. V. 183. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.003>
9. *Singh D., Sheoran S., Tanwar V.* // *Adv. Mater. Lett.* 2017. V. 8. P. 656. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.7011>
10. *Pollmann H.* // *Rev. Mineral. Geochem.* 2012. V. 74. P. 1. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.1>
11. *Kozlova L.O., Ioni Yu.V., Son A.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. P. 1744. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602374>
12. *Tian Y., Pan X., Yu H. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 670. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059>
13. *Emmett M.* // *Dial. Transplant.* 2006. V. 35. P. 284. <https://doi.org/10.1002/dat.20018>
14. *Aitasalo T., Durygin A., Hölsä J. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 380. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.007>
15. *Gülgün M., Popoola O., Waltraud M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 77. P. 531. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07026.x>
16. *Yu H., Pan X., Wang B. et al.* // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2012. V. 22. P. 3108. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61578-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61578-1)
17. *Zhang D., Pan X., Yu H. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. V. 31. P. 1244. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.10.012>
18. *Fujii K., Kondo W., Ueno H. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. P. 361. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04748.x>
19. *Edmonds R., Majumdar A.* // *Cem. Concr. Res.* 1988. V. 18. P. 311. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90015-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90015-4)
20. *Chen G.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.059>
21. *Iftekhar S., Grins J., Svensson G. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 747. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012>
22. *Ridwan I., Asmi D.* // *AIP Conf. Proc.* 2008. V. 989. P. 180. <https://doi.org/10.1063/1.2906060>
23. *Mohamed B., Sharp J.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 388. P. 105. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00035-7)
24. *Jerebtsov D., Mikhailov G.* // *Ceram. Int.* 2001. V. 27. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
25. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Powder Technol.* 2023. V. 413. P. 118030. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
26. *Escribano P., Marchal M., Sanjuán L. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 1978. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.04.001>
27. *Stephan D., Wilhelm P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. V. 630. P. 1477. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400090>
28. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 7522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296>
29. *Ranjbar A., Rezaei M.* // *Adv. Powder. Technol.* 2014. V. 25. P. 467. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.07.011>
30. *Kingsley J.J., Patil K.C.* // *Mater. Lett.* 1988. V. 6. P. 427. [https://doi.org/10.1016/0167-577x\(88\)90045-6](https://doi.org/10.1016/0167-577x(88)90045-6)
31. *Goswami B., Ranil N., Ahlawat R.* // *J. Mountain Res.* 2021. V. 16. P. 53. <https://doi.org/10.51220/jmr.v16i2.8>
32. *Goswami B., Rani N., Jangra N. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2023. V. 25. P. 72. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05718-1>
33. *Kozerozhets I.V., Semenov E.A., Kozlova L.O. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 309. P. 128387. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128387>
34. *Norton A.M., Nguyen H., Xiao N.L. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 17101. <https://doi.org/10.1039/c8ra03088j>

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED CALCIUM ALUMINATE

L. O. Kozlova^{a, *}, I. L. Voroshilov^a, Yu. V. Ioni^a, A. G. Son^a, A. S. Popova^a, and I. V. Kozerozhets^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: kozzlova167@gmail.com*

A new approach to prepare highly dispersed calcium aluminate at temperatures from 900°C with desired properties (bulk density starting from 0.015 g/cm³, particle size falling in the range of 7–42 described, which consists of step-by-step heat treatment of a concentrated aqueous solution of Al(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂, and C₆H₈O₇ in the molar ratio CaO : Al₂O₃ = 1 : 2. The main stages of the synthesis X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, as well as scanning and transmission electron microscopies. dispersed calcium aluminate obtained using the developed approach has pronounced luminescent

Keywords: sol-gel method, heat treatment, specified properties

УДК 546.05:546.78:546.72:544.544.4

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА, ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ

© 2024 г. Г. С. Захарова^а, *, Н. В. Подвальная^а, Т. И. Горбунова^б,
М. Г. Первова^б, А. Н. Еняшин^а

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

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22,
Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 29.03.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Гидротермальным методом синтеза получены твердые растворы замещения общей формулы $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.06$), кристаллизующиеся в гексагональной сингонии на основе $h\text{-WO}_3$. Показано, что кристаллическая решетка синтезированных соединений $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ стабилизируется катионами NH_4^+ в гексагональных каналах. С помощью квантово-химических расчетов доказано, что допирование железом реализуется замещением катионов в подрешетке вольфрама, а не интеркаляцией в каналы решетки. При этом допант не является самостоятельным участником в реакциях с $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, обуславливая лишь реорганизацию прифермиевских состояний матрицы $h\text{-WO}_3$. Установлено, что область гомогенности твердого раствора по иону-допанту определяется величиной pH рабочего раствора. Наибольшей удельной поверхностью ($108 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$, синтезированный при pH 2.3. Его фотоактивность по отношению к 1,2,4-трихлорбензолу в несколько раз превосходит аналогичный параметр для $m\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$.

Ключевые слова: оксид вольфрама, допирование, железо, гидротермальный синтез, квантово-химические расчеты, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X24080046, **EDN:** XKXTQW

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид вольфрама является типичным n -полупроводником с шириной запрещенной щели 2.8–3.0 эВ [1]. Стехиометрический WO_3 образует несколько структурных модификаций, среди которых наиболее изученными являются моноклинные фазы $\varepsilon\text{-WO}_3$ и $\gamma\text{-WO}_3$, орторомбическая фаза $\beta\text{-WO}_3$ и гексагональная фаза $h\text{-WO}_3$ [2, 3]. Благодаря высокой экологической безопасности, химической и термодинамической стабильности, WO_3 может быть использован в качестве электродного материала химических источников тока [4], газового сенсора [5], в виде пленочного электрохромного материала [6, 7]. Также WO_3 проявляет фотокаталитическую активность при облучении ультрафиолетовым и видимым светом в реакциях окисления органических красителей и хлорсодержащих ароматических соединений [8–13]. Эффективность WO_3 как фотокатализатора обусловлена его относительно высоким оптическим погло-

щением в видимом диапазоне солнечного спектра [14]. При облучении видимым или ультрафиолетовым светом на поверхности WO_3 образуются электронно-дырочные пары за счет миграции электронов из валентной зоны в зону проводимости. Одновременно на поверхности фотокатализатора появляются активные формы кислорода, такие как супероксид или $\text{HO}^\bullet$ -радикалы, реагирующие с вредными органическими соединениями и разлагающие их на менее опасные компоненты. Ключевым параметром, определяющим эффективность катализатора, является время рекомбинации пары электрон–дырка. Существуют различные технологические приемы, использование которых создает условия для регулирования фотокаталитической активности WO_3 . Варьирование условиями синтеза, кристаллической структурой, морфологией, кислотностью реакционной среды, параметрами облучения создает условия для заметного улучшения эффективности оксида как фотокатализатора [8, 15, 16]. Кроме того, одним из

способов влияния на фотоактивность WO_3 , позволяющим уменьшить скорость рекомбинации генерируемых пар электрон–дырка за счет изменения электронной структуры оксида, является его структурная модификация при допировании ионами металлов [17–19].

Допирование ионами металлов может приводить к появлению примесных уровней вблизи краев зоны проводимости или валентной зоны или же к уменьшению ширины запрещенной зоны WO_3 [20]. Дополнительно допирование WO_3 ионами металлов создает условия для генерирования множества кислородных вакансий, выполняющих роль ловушек носителей заряда [21, 22]. С этой целью предпочтительно использовать такие допанты, ионный радиус которых сопоставим с ионным радиусом W^{6+} . Из-за близости эффективных ионных радиусов Fe^{3+} (0.645 Å) и W^{6+} (0.60 Å) [23] наиболее перспективным ионом-допантом является железо. WO_3 , допированный Fe^{3+} , может быть получен методами спрей-пиролиза [24], соосаждения [25–27], гидротермальным [28, 29], электроспиннинга [30], а также золь-гель методом [31]. Однако все описанные методы синтеза позволяют получать сложный оксид на основе моноклинной структуры WO_3 . Показано, что WO_3 , допированный 8% Fe, проявляет фотокаталитическую активность при деградации метилового красного под действием видимого света, достигая за 2 ч конверсии 94% по сравнению с недопированным WO_3 (70%) [32]. В присутствии WO_3 , допированного 0.5% Fe, конверсия метиленового голубого при облучении видимым светом составляет 96.8%, что на 16.8% выше по сравнению с недопированным триоксидом вольфрама [33]. Использование WO_3 , допированного 5.25% Fe, позволяет достигнуть 93% конверсии фенола в результате облучения видимым светом [34]. Практически полный фотораспад *n*-пентана (99.91%) наблюдается в присутствии WO_3 , допированного 4.65% Fe [33, 35]. При этом в литературе отсутствуют данные по фотокаталитическим свойствам гексагональной модификации WO_3 , допированной Fe^{3+} .

Цель настоящей работы — определение условий получения WO_3 , допированного Fe^{3+} и кристаллизующегося в гексагональной сингонии, гидротермальным методом синтеза, а также определение концентрационных зависимостей структурных, морфологических и оптических характеристик. С использованием квантово-химических расчетов исследовано распределение примесных ионов Fe^{3+} в решетке гексагонального WO_3 . Дополнительно изучены фотокаталитические свойства синтези-

рованных сложных оксидов в реакции фотолитического окисления 1,2,4-трихлорбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали тетрагидрат паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гексагидрат хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.”. Кислотность реакционных растворов регулировали 1 М раствором HCl . Оксид вольфрама, допированный Fe^{3+} , синтезировали в гидротермальных условиях, используя автоклав Parr Instrument объемом 50 мл. Реакционные растворы готовили, смешивая исходные компоненты (в пересчете на металл) в молярном соотношении $\text{Fe} : \text{W} = x : 1.0$, где $x = 0–0.1$. Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор HCl до установления pH раствора 1–2.4. Реакционную смесь помещали в автоклав, нагревали до 180°C, выдерживая в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). Значения параметров *a*, *c* и *V* для полученных соединений были рассчитаны методом полнопрофильного анализа Fullprof-2004. Статистические факторы проведенных расчетов R_p , R_{wp} , R_{exp} , Chi, GoF, R , R_f не превышали значения 9.51, 12.4, 6.14, 4.29, 103.18, 1.46, 1.15 соответственно. Концентрацию железа в продукте определяли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 Titan (Bruker AXS). Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin–Elmer) в пасте с вазелиновым маслом. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре inVia Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532–08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Спектры поглощения в видимой и УФ-областях спектра регистрировали на спектрометре UV-2600 (Shimadzu). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6390 LA, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором EX-23010BU. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ–ДСК–МС). Пикнометрическую плотность порошков определяли с помощью

гелиевого пикнометра АссурПус II 1340, используя измерительную камеру объемом 0.1 см³. Текстуальные характеристики (удельную поверхность, пористость) соединений измеряли на анализаторе низкотемпературной адсорбции азота Gemini VII (Micromeritics).

Квантово-химические расчеты проводили в зонном варианте с использованием теории функционала электронной плотности (DFT), как имплементировано в программном продукте SIESTA 4.0 [36, 37]. Обменно-корреляционный потенциал описывали в приближении обобщенного градиента по схеме Педью–Бурке–Эрнцерхофа. Влияние остовных электронов учитывали с помощью эффективных остовных псевдопотенциалов типа Трулье–Мартинса. Для описания валентных оболочек W, Fe и H использовали базис одноэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций, а для O и N — базис двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций. Набор *k*-точек генерировали по методу Монкхорста–Пака с радиусом обрезания 15 Å. Сетку для численного интегрирования в реальном пространстве строили с обрезанием по энергии 300 Ry. Все расчеты проводили с одновременной релаксацией атомных позиций и параметров решетки с критериями сходимости, соответствующими максимальной погрешности 0.1 ГПа для каждого компонента тензора напряжений Коши и максимальной погрешности сил на атомах 0.05 эВ/Å.

Фотолитическую активность синтезированных образцов изучали на примере реакции окисления 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТХБ) (99%, Alfa Aesar). Для этого в кварцевый реактор, расположенный на расстоянии 10 см от облучателя ОУФК-240–1 (мощность <300 Вт) с ртутно-кварцевой лампой ДРТ-240, снабженный водным холодильником для конденсации низкокипящих продуктов фотодегградации и помещенный на магнитную мешалку, вносили 5 ммоль 1,2,4-ТХБ в 50 мл метанола и 0.5 ммоль оксида вольфрама, допированного железом, выдерживали 2 ч при перемешивании для установления сорбционного равновесия и затем начинали облучение. Для количественной оценки полноты протекания фотокаталитической реакции через каждые 25 ч проводили отбор проб из реактора. Для установления отсутствия фотолитической деструкции без облучения образцы синтезированных катализаторов с добавлением 1,2,4-ТХБ в метаноле помещали в темноту на 50 ч. Идентификацию продуктов фотолиза осуществляли с помощью

газового хроматографа-масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что формирование *h*-WO₃ в гидротермальных условиях происходит в интервале pH 1.6–2.3 [13]. Поэтому для синтеза WO₃, допированного Fe³⁺, был выбран указанный интервал кислотности рабочих растворов. Однако, как показали результаты РФА, при использовании реакционных растворов с pH 1.6 в продуктах реакции, независимо от количества иона-допанта, наряду с основной фазой *h*-WO₃ (ICDD 85-2460) в качестве примеси фиксируется WO₃ · 0.33H₂O (ICDD 87-1203) (рис. 1). Поэтому синтез образцов WO₃, допированных ионами Fe³⁺, проводили, используя рабочие растворы с pH 1.7–2.3. Согласно данным химического анализа и РФА, при pH 1.7 и молярном содержании ионов железа 0.01 ≤ *x* ≤ 0.05 в продуктах реакции фиксируется только твердый раствор на основе *h*-WO₃ (рис. 1а). Уменьшение кислотности реакционного раствора до pH 2.3 приводит к формированию твердого раствора на основе гексагонального оксида вольфрама с более широкой областью гомогенности по внедряемому катиону Fe³⁺ (0.01 ≤ *x* ≤ 0.06) (рис. 1б). Исследование зависимостей изменения параметров кристаллической решетки для полученных соединений подтвердило положение верхних границ областей гомогенности по иону-допанту (рис. 2).

Для оценки среднего размера кристаллитов использовали уравнение Шеррера [38]. Средний размер кристаллитов образцов, синтезированных при pH 1.7, практически не зависит от содержания иона-допанта в образцах и равен 14.5 ± 0.3 нм. Для твердых растворов, синтезированных при pH 2.3, с ростом содержания Fe³⁺ наблюдается уменьшение размеров кристаллитов от 20.6 до 12.2 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают предположение, что введение ионов железа в определенных условиях может подавлять рост кристаллов WO₃ [33, 39]. Таким образом, размер кристаллитов железосодержащего WO₃ можно регулировать, варьируя значения кислотности рабочего раствора и содержание железа.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения твердых растворов *h*-W_{1-*x*}Fe_{*x*}O₃ с максимальным содержанием допанта, синтезированных при pH 1.7 и 2.3. Соединения образованы частицами размером 150–200 нм, агломерированными в ансамбли непра-

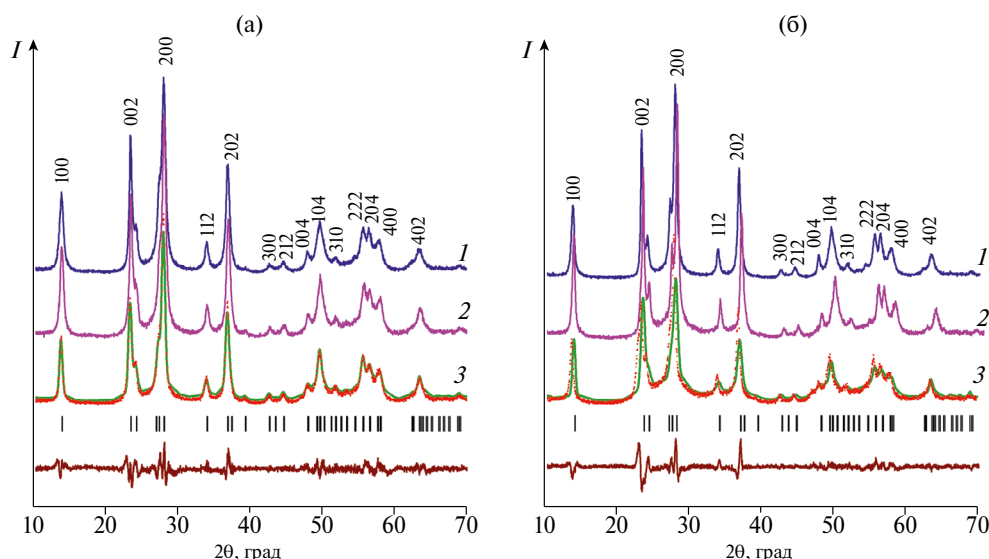


Рис. 1. Дифрактограммы порошков оксида вольфрама, допированного железом(III), состава $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезированные при pH 1.7 (а) и $x = 0.01$ (1), 0.03 (2), 0.05 (3), при pH 2.3 (б) и $x = 0.01$ (1), 0.03 (2), 0.06 (3). Для образцов с максимальным содержанием иона-допанта дополнительно приведены расчетные дифрактограммы и разностные кривые. Вертикальными линиями указаны позиции рефлексов.

вильной формы размером до 5 мкм (рис. 3а, 3б). Содержание Fe^{3+} практически не влияет на морфологию продукта. Аналогичный результат получен для железосодержащих образцов на основе моноклинной структуры оксида вольфрама [27]. Наличие Fe^{3+} в образцах и отсутствие каких-либо посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 3в).

Для более полного структурного исследования кристаллической решетки $h\text{-WO}_3$, допированной Fe^{3+} , использовали методы ИК- и КР-спектроскопии. На рис. 4а представлены ИК-спектры железосодержащих образцов, полученных при pH 1.7 и 2.3, в сравнении со спектром с $h\text{-WO}_3$. Для $h\text{-WO}_3$ при 804 см^{-1} наблюдается характерная интенсивная

полоса поглощения, описывающая колебания мостиковых валентных связей $\text{W}-\text{O}-\text{W}$. Допирование $h\text{-WO}_3$ ионами железа приводит к уширению указанной полосы и появлению дополнительных пиков в интервале частот $580\text{--}810\text{ см}^{-1}$. Аналогичные изменения формы ИК-спектров, свидетельствующие об искажении кристаллической решетки, наблюдаются при введении Fe^{3+} в WO_3 моноклинной сингонии [32, 35]. Полосы колебаний при $1409\text{--}1413\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями связей $\text{N}-\text{H}$ и свидетельствуют о наличии NH_4^+ -групп в решетке WO_3 . Валентные колебания связей $\text{N}-\text{H}$ проявляются в виде слабого поглощения при $3210\text{--}3220\text{ см}^{-1}$. Катионы NH_4^+ стабилизируют структуру $h\text{-WO}_3$ [13]. Слабые пики при $1620\text{--}1625$ и $\sim 3460\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным

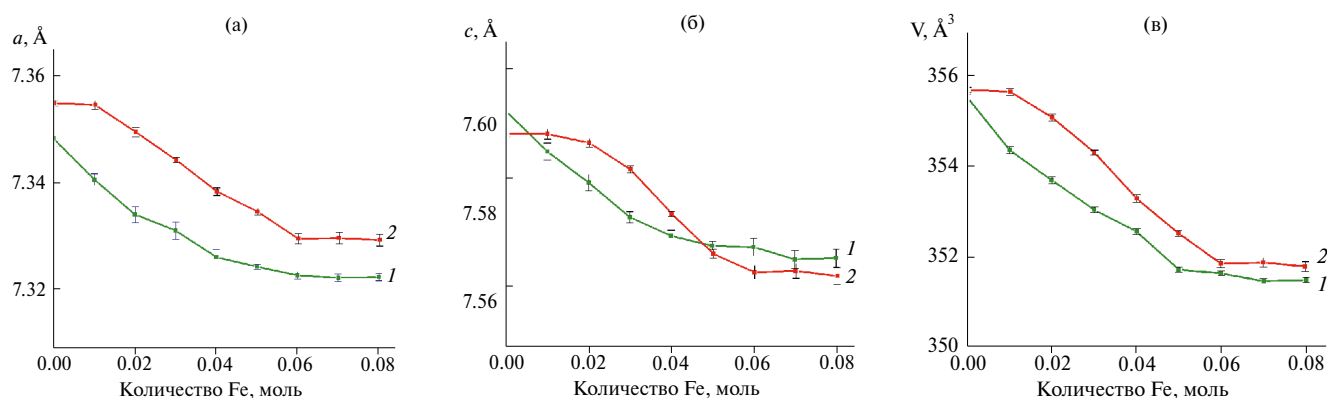


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a (а), c (б), V (в) для WO_3 , допированного железом(III), синтезированного при pH 1.7 (1) и 2.3 (2).

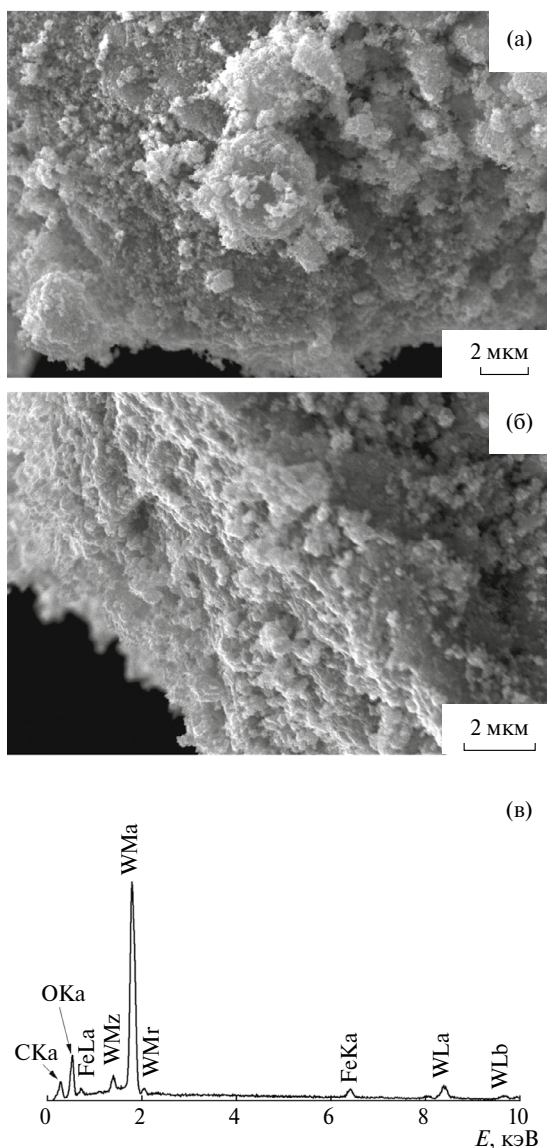


Рис. 3. СЭМ-изображения $h\text{-W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (а) и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ (б), синтезированных при pH 1.7 и 2.3. Спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа для образца $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ (в). Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

и валентным колебаниям следовых количеств воды, адсорбированной на поверхности соединений. Кроме того, в ИК-спектрах $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ фиксируются очень слабые полосы при $1641\text{--}1657\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связей H_3O^+ -групп, которые также способны стабилизировать структуру $h\text{-WO}_3$ [13]. КР-спектры образцов оксида вольфрама, допированного железом(III), полученных в интервале $1.7 \leq \text{pH} \leq 2.3$, в пределах областей гомогенности по железу подобны (рис. 4б). Ярко выраженные характерные пики при $759\text{--}762\text{ см}^{-1}$ описывают валентные колебания $\nu(\text{O}\text{--}\text{W}\text{--}\text{O})$ [27]. Широкие

полосы колебаний в интервале частот $939\text{--}945\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей $\text{W}=\text{O}$ [40]. Слабые полосы в интервале частот $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей $\text{W}\text{--}\text{O}\text{--}\text{W}$ в $h\text{-WO}_3$. Введение ионов Fe^{3+} в кристаллическую решетку оксида приводит к заметному сдвигу полос, отвечающих колебаниям мостиковых связей, а также к уширению пиков, соответствующих колебаниям кратных связей.

Термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, позволил оценить термическую устойчивость полученных соединений, а также подтвердить наличие в их кристаллической решетке катионов NH_4^+ (рис. 5). Согласно ТГ-анализу, термолиз соединений, синтезированных при pH 1.7 и 2.3, с максимальным содержанием иона-допанта происходит в две стадии. В интервале температур $50\text{--}240^\circ\text{C}$ наблюдается удаление воды, адсорбированной на поверхности образцов. Процесс описывается ярко выраженным эндоэффектом с экстремумами при 63 и 71°C для образцов, синтезированных при pH 1.7 и 2.3 соответственно. Наличие адсорбционной воды также подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 4а). При дальнейшем повышении температуры происходит термическое разложение образцов, синтезированных при pH 1.7 и 2.3, сопровождаемое экзотермическими эффектами с максимумами при 449 и 471°C соответственно. Одновременно на МС-кривых регистрируются широкие и размытые пики, характерные для молекулярного иона NH_4^+ с $m/z = 15$ а.е.м. Полное удаление воды и катионов NH_4^+ из образцов приводит к разрушению гексагональной кристаллической структуры $h\text{-WO}_3$ и образованию твердых растворов замещения на основе моноклинной кристаллической решетки $m\text{-WO}_3$ (рис. S2). Согласно данным ТГ-анализа, химический состав образцов, синтезированных при pH 1.7 и 2.3, описывается как $(\text{NH}_4)_{0.56}\text{W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3 \cdot 0.30\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{0.56}\text{W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3 \cdot 0.49\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Учитывая принцип электронейтральности, можно сделать вывод, что формирование твердого раствора замещения может сопровождаться появлением кислородных вакансий или изменением концентрации ионов H_3O^+ , присутствие которых регистрируется ИК-спектроскопией.

Структура кристаллической решетки $h\text{-WO}_3$ характеризуется наличием довольно широких каналов, интеркаляция которых оксониевыми катионами и обуславливает ее стабилизацию [13]. Теоретически, такие каналы могли бы быть интеркалированы и примесными катионами, например

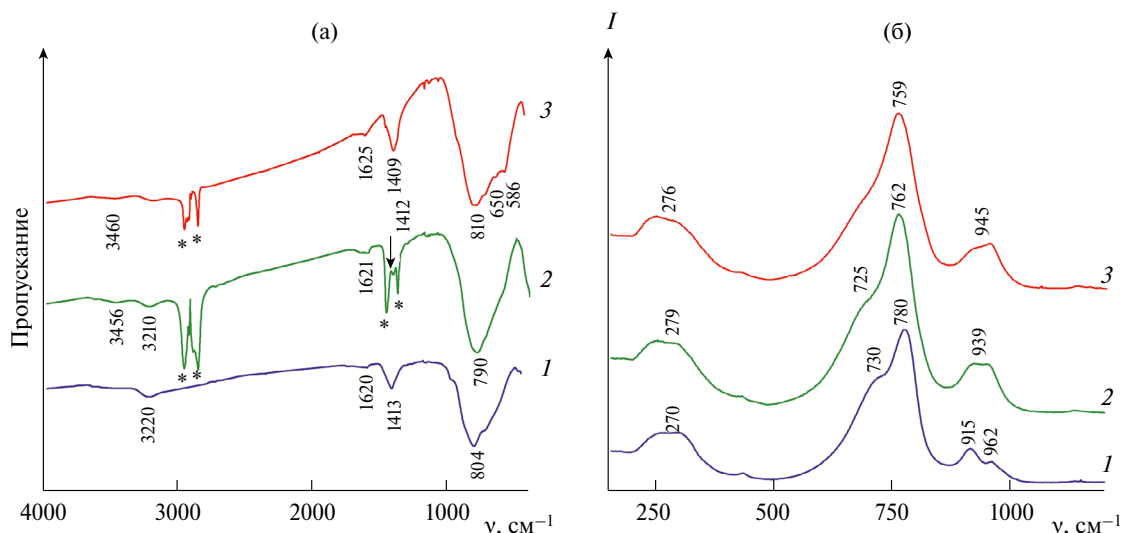


Рис. 4. ИК- (а) и КР-спектры (б) $h\text{-WO}_3$ (1), $h\text{-W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (2) и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ (3), синтезированных при pH 1.7 и 2.3 соответственно. Полосы вазелинового масла обозначены звездочкой.

Fe^{3+} . Для исследования конкуренции между процессами замещения и интеркаляцией решетки катионами Fe^{3+} нами были привлечены квантово-химические расчеты. В качестве модельной матрицы $h\text{-WO}_3$ использовали ячейку состава $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (или по числу атомов $\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6$), которая соответствует одному из наиболее термодинамически устойчивых вариантов [13]. Модель замещенной или интеркалированной решетки была построена соответственно замещением одного катиона W^{6+} на катион Fe^{3+} или размещением аммиаката Fe^{3+} внутри канала, что соответствовало

молярной концентрации ионов железа, экспериментально достигнутой в образцах $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, где $x \sim 0.05$. Для сохранения электронейтральности решетки зарядовую компенсацию осуществляли добавлением или устранением протонов у катионов аммония. Сравнительную устойчивость замещенной и интеркалированной таким образом решеток $h\text{-WO}_3$ оценивали на основе рассчитанной методом DFT энтальпии $\Delta H_{\text{теор}}$ формальных реакций замещения (реакция (1)) и интеркалирования (реакция (2)):

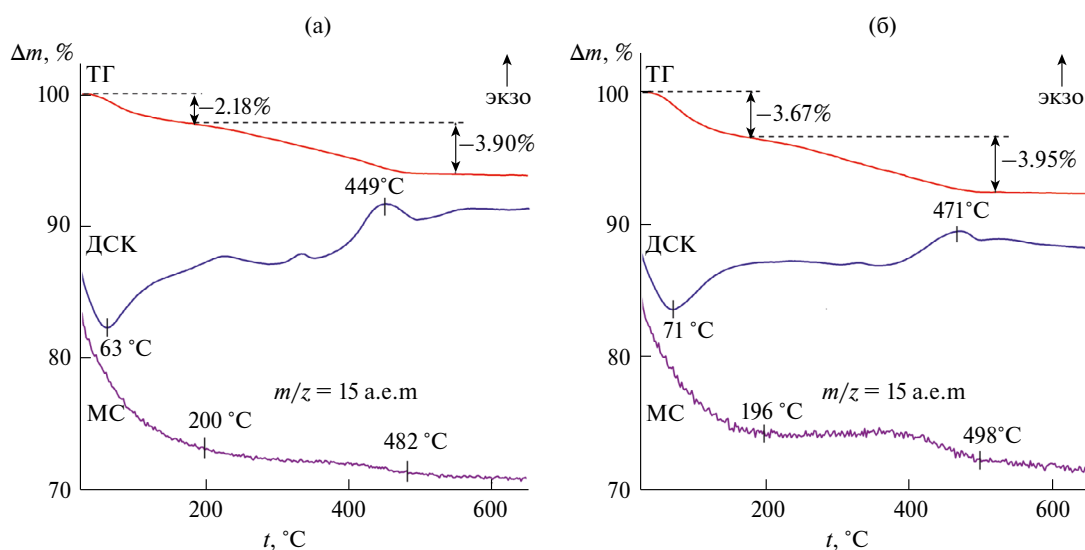
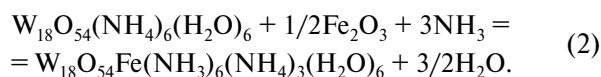
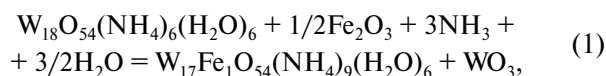


Рис. 5. ТГ-, ДСК- и МС-кривые для $h\text{-W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (а) и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ (б), синтезированных при pH 1.7 и 2.3 соответственно.



Полученные таким образом эндотермические величины $\Delta H_{\text{теор}} = +0.16$ эВ/атом Fe для реакции замещения и $\Delta H_{\text{теор}} = +4.30$ эВ/атом Fe для реакции интеркалирования однозначно свидетельствуют о том, что практически все катионы Fe^{3+} будут замещать именно W^{6+} в решетке $h\text{-WO}_3$.

Выполненные квантово-химические расчеты позволяют обсудить и возможное изменение реакционной способности $h\text{-WO}_3$ в результате допирования. Исходные соединения $h\text{-WO}_3$ являются полупроводниками в широком диапазоне содержания NH_4^+ и воды [13]. Для модельного состава $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ в потолке основной валентной зоны при -1.5 эВ ниже уровня Ферми доминируют $\text{O}2p$ -состояния, а на дне зоны проводимости у $+0.4$ эВ выше уровня Ферми — $\text{W}5d$ -состояния (рис. 6а). В запрещенной зоне обнаруживаются хорошо локализованные занятые и свободные $\text{W}5d$ -состояния, ответственные за окислительно-восстановительные свойства решетки $h\text{-WO}_3$ и обеспечивающие электронное допирование. Появление железа в подрешетке вольфрама и соответствующего количества интеркалирующих катионов аммония не приводит к существенной реорганизации профиля плотности состояний матрицы $h\text{-WO}_3$ (рис. 6б). Прифермиевские при-

месные $\text{Fe}3d$ -состояния располагаются преимущественно в диапазонах $-1...-1.5$ и $0.3...1.0$ эВ и, следовательно, не будут активными участниками в химических реакциях. Какое-либо изменение реакционной способности матрицы $h\text{-WO}_3$ при допировании железом обусловлено, по-видимому, реорганизацией преимущественно $\text{W}5d$ -состояний на уровне Ферми: наблюдается спиновая поляризация с уменьшением полной плотности α -состояний до 1.5 сост/эВ и увеличением полной плотности β -состояний до 7.3 сост/эВ по сравнению с 5.2 сост/эВ для недопированного соединения.

На рис. 7 представлены изотермы сорбции образцов $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с максимальным содержанием допанта, синтезированных гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.7 и 2.3. Согласно классификации ИЮПАК [41], полученные кривые сорбции относятся к IV типу с петлей гистерезиса НЗ. Тип петли НЗ свидетельствует о наличии в образцах узких щелевидных пор с почти плоскопараллельными стенками. Удельная поверхность $h\text{-W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$, синтезированных при пограничных значениях кислотности растворов, равна 63 и 108 м²/г соответственно. Полученные значения удельной поверхности для $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в $\sim 1.5\text{--}2$ раза выше, чем для образцов, формирующихся на основе $m\text{-WO}_3$ [25, 31]. Для $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$, синтезированного при pH 2.3, наблюдается мономодальное распределение микропор с преимущественным размером ~ 3.7 нм. Увеличение кислотности рабочего раствора до pH 1.7 приводит к изменению пористости образцов, характеризующейся полимодальным распределением пор с преимущественным размером 4, 28 и 40 нм. Очевидно, что текстурные свойства $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ определяются условиями синтеза образцов, в частности, зависят от кислотности рабочих растворов. Влияние содержания Fe^{3+} на величину удельной поверхности заметно проявляется лишь в образцах, синтезированных при кислотности рабочего раствора 2.3, для которых наблюдается увеличение удельной поверхности от 49 до 108 м²/г. Для образцов, полученных в более кислых растворах, величина удельной поверхности практически не зависит от содержания ионов железа.

Исследование оптических свойств было проведено на серии образцов состава $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.06$), синтезированных при кислотности исходного раствора 2.3 и имеющих более развитую удельную поверхность. Спектры поглощения указанных соединений характеризуются длинноволновым смещением максимума поглощения (красное смещение) по

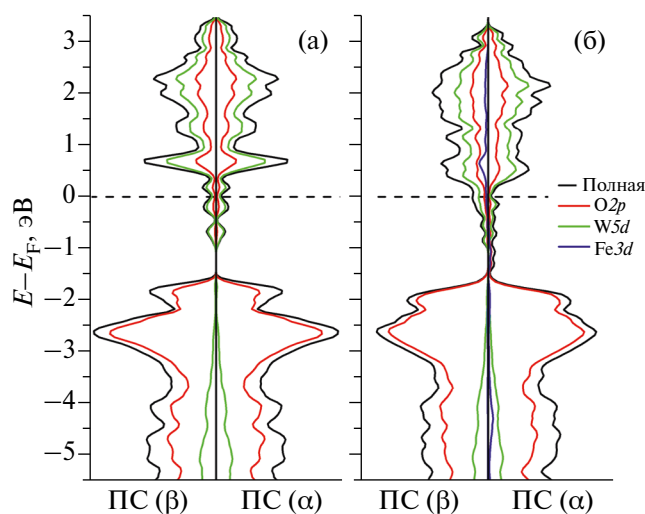


Рис. 6. Плотности электронных состояний (ПС), рассчитанные методом DFT, для $h\text{-WO}_3$ и $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с модельными составами $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (а) и $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (б) соответственно.

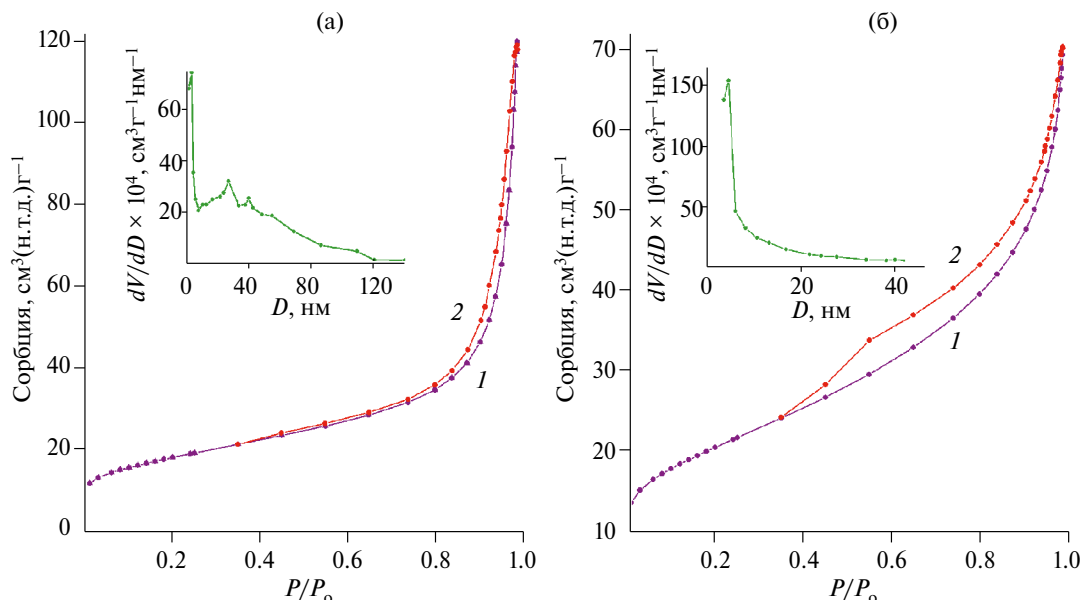


Рис. 7. Изотермы сорбции (1 — адсорбция, 2 — десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) $h\text{-W}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (а) и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ (б), полученных при pH 1.7 и 2.3 соответственно.

сравнению с недопированным $h\text{-WO}_3$ (рис. 8а). Интенсивная полоса поглощения соответствует переносу электронов из валентной зоны $\text{O}2p$ -состояний в зону проводимости $\text{W}5d$ -состояний ($\text{O}2p \rightarrow \text{W}5d$). Измерения спектральных характеристик в УФ- и видимой областях спектра позволили определить край полосы поглощения, формирующегося непрямыми разрешенными переходами, и рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов (рис. 8б). Установлено, что оптическая ши-

рина запрещенной зоны $h\text{-WO}_3$, $h\text{-W}_{0.09}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, $h\text{-W}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$ и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ составляет 2.86, 2.65, 2.60 и 2.50 эВ соответственно. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны при допировании кристаллической решетки $h\text{-WO}_3$ ионами Fe^{3+} обусловлено появлением дополнительных дефектов (дислокация, дефекты упаковки, кислородные вакансии и др.), а также реорганизацией прифермиевских донорных состояний [31], обнаруживаемой в наших квантово-химических расчетах.

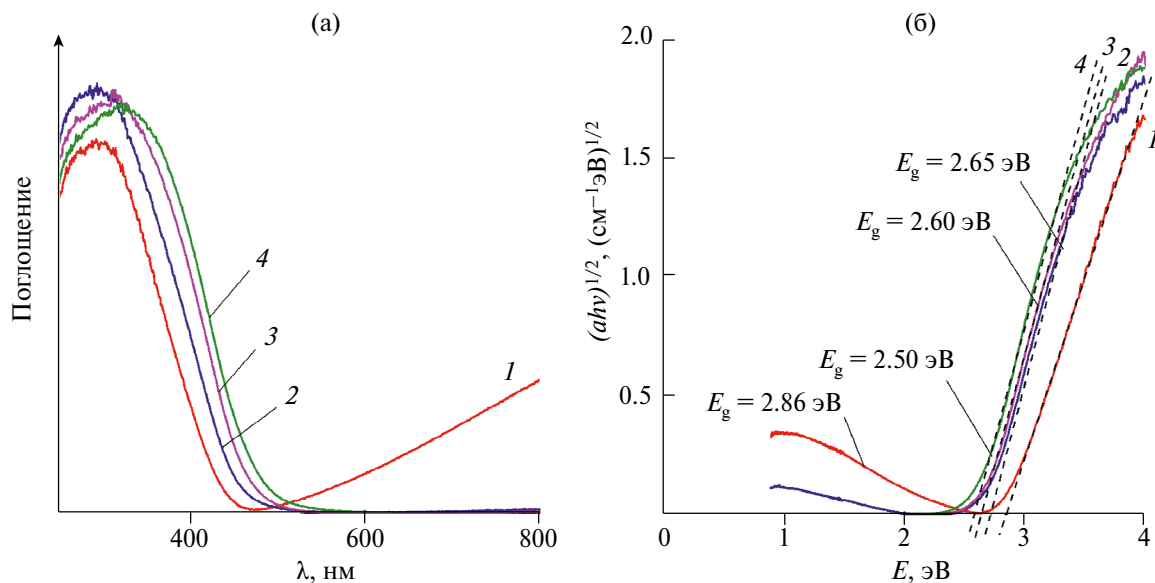


Рис. 8. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (а), зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии фотона (E) в области края поглощения (б) для $h\text{-WO}_3$ (1), $h\text{-W}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ (2), $h\text{-W}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$ (3) и $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ (4), синтезированных при pH 2.3.

Полученные результаты позволяют рассматривать твердые растворы внедрения общей формулы $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ как потенциальные фотокатализаторы.

В качестве объекта фотолитической деструкции в присутствии $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ как катализаторов использовали 1,2,4-ТХБ в метаноле. Поскольку для 1,2,4-ТХБ характерен максимум оптического поглощения в УФ-области [42], исследования фотодеградации указанного хлорарена проводили в диапазоне длин волн 240–320 нм. Ранее было показано, что $h\text{-WO}_3$ и кобальтсодержащие твердые растворы на его основе, синтезированные гидротермальным методом, несколько превосходят коммерческий $m\text{-WO}_3$ в фотодеструкции 1,2,4-ТХБ с использованием облучателя ОКН-11 М мощностью 950 Вт [13, 19]. Результаты УФ-фотолиза 1,2,4-ТХБ в присутствии твердых растворов на основе оксидов $h\text{-WO}_3$ и $m\text{-WO}_3$ с максимальным содержанием допанта представлены в сравнении с безкатализной фотодеструкцией хлорарена (табл. 1). Наибольшую каталитическую активность проявляет $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$. Самую низкую способность к фотокатализу хлорарена даже в сравнении с холостым опытом показал $m\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$. Для всех трех экспериментов, по результатам ГХ-МС, наблюдался одинаковый набор продуктов разложения 1,2,4-ТХБ. В реакционных массах обнаружены три изомера дихлорбензола (1,2-, 1,3-, 1,4-) с преимущественным вкладом 1,4-дихлорбензола, что совпадает с данными работ [13, 19], и один из изомеров дихлорбензильного спирта.

Для объяснения низкой фотокаталитической активности твердого раствора на основе моноклинной структуры оксида вольфрама была рассчитана концентрация дефектов в фотокатализаторах $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ и $m\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$. Оценку дефектности кристаллической решетки проводили по методике [43], используя результаты определения рентгеновской и пикнометрической плотности. Наибольшая концентрация дефектов (1.7×10^{21}) наблюдается

в образце $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$. Очевидно, что структурные дефекты кристаллической решетки индуцированы гидротермальными условиями синтеза. При гидротермальном синтезе зародышеобразование и рост наночастиц WO_3 , допированного ионами железа, происходят в условиях высокого пересыщения из-за избыточной концентрации компонентов реакционной смеси в ростовой зоне. Это позволяет увеличить скорость синтеза, однако повышается дефектность конечного продукта. Прокаливание $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ при 600°C с образованием $m\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ приводит к частичному структурному упорядочению и сопровождается уменьшением концентрации дефектов до 8.05×10^{20} . Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что структурные дефекты катализатора положительным образом влияют на его фотокаталитическую эффективность под действием УФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые гидротермальным методом синтеза при pH реакционных растворов 1.6 и 2.3 получены твердые растворы замещения на основе WO_3 гексагональной сингонии общей формулы $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, где $0.01 \leq x \leq 0.06$. Установлено, что на величину удельной поверхности образцов, синтезированных при pH 2.3, заметное влияние оказывает содержание Fe^{3+} , это позволяет целенаправленно получать образцы с заданной удельной поверхностью. Методами ИК-спектроскопии и ТГ ДСК-МС-анализа показано присутствие в кристаллической решетке синтезированных соединений катионов NH_4^+ и H_3O^+ , стабилизирующих гексагональную структуру сложного оксида. Удаление NH_4^+ -групп в интервале температур 450–470°C приводит к разрушению кристаллической структуры соединений с образованием твердых растворов замещения на основе моноклинной фазы $m\text{-WO}_3$. Согласно теоретическому моделированию, допирующие катионы Fe^{3+} действительно выступают как примесь замещения в подрешетку вольфрама, а не интеркалируют решетку $h\text{-WO}_3$. Такое допирование не изменяет фундаментальный механизм реакционной способности, в том числе каталитической активности матрицы $h\text{-WO}_3$, приводя лишь к количественным изменениям. Исследования фотоактивности синтезированных катализаторов показали, что скорость фотодеструкции 1,2,4-ТХБ в присутствии $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ является более высокой по сравнению с фотораспадом хлорарена при использовании $m\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Возможной причиной разницы скоростей фотодеструкции 1,2,4-ТХБ является

Таблица 1. Конверсия 1,2,4-ТХБ в результате фотолиза в присутствии катализаторов на основе WO_3 в зависимости от времени УФ-облучения, %

Фотокатализатор	Время УФ-облучения, ч	
	25	50
Холостой опыт	3.55	6.83
$h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$	12.40	14.70
$m\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3^*$	2.13	4.38

* Фотокатализатор получен прокаливанием $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$ на воздухе при температуре 600°C в течение 1 ч (рис. S2).

наличие структурных дефектов гексагональной кристаллической решетки WO_3 , появление которых обусловлено особенностями синтеза образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзадаванием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ 124020600024-5). Фотолитические исследования проведены в рамках госзадания (№ 124020200028-7) с использованием оборудования ЦКП “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080046>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cole B., Marsen B., Miller E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 13. P. 5213.
<https://doi.org/10.1021/jp077624c>
2. Huang Z.-F., Song J., Pan L. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 36. P. 5309.
<https://doi.org/10.1002/adma.201501217>
3. Филиппова А.Д., Румянцев А.А., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 706.
4. Zeng F., Wang J., Liu W. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 334. P. 135641.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135641>
5. Ueda T., Maeda T., Huang Z. // Sens. Actuators, B: Chem. 2018. V. 273. P. 826.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.122>
6. Wen R., Granqvist C.G., Niklasson G.A. // Nature Mater. 2015. V. 14. № 10. P. 996.
<https://doi.org/10.1038/nmat4368>
7. Purushothaman K.K., Muralidharan G., Vijayakumar S. // Mater. Lett. 2021. V. 296. P. 129881.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129881>
8. Razali N.A.M., Salleh W.N.W., Aziz F. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 309. P. 127438.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438>
9. Peleyeju M.G., Viljoen E.L. // J. Water Process Eng. 2021. V. 40. P. 101930.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101930>
10. Desseigne M., Dirany N., Chevallier V., Arab M. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 483. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.269>
11. Liang Y., Yang Y., Zou C. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 848.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.384>
12. Hernandez-Uresti D.B., Sánchez-Martínez D., Martínez-de la Cruz A. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 3. P. 4767.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.022>
13. Zakharova G.S., Podval'naya N.V., Gorbunova T.I. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 938. P. 168620.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168620>
14. Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 1. P. 105018.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105018>
15. Yuju S., Xiujuan T., Dongsheng S. et al. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2023. V. 259. P. 114988.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114988>
16. Козлов Д.А., Козлова Т.О., Шербаков А.Б. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 1088.
17. Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1003.
<https://doi.org/10.1134/S003602362007013X>
18. Govindaraj T., Mahendran C., Marnadu R. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 3. P. 4267.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.004>
19. Govindaraj T., Mahendran C., Chandrasekaran J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2022. V. 170. P. 110908.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110908>
20. Захарова Г.С., Подвальная Н.В., Горбунова Т.И., Первова М.Г. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 435.
21. Shandilya P., Sambyal S., Sharma R. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 428. P. 128218.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128218>
22. Samuel O., Othman M.H.D., Kamaludin R. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 5. P. 5845.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.158>
23. Murillo-Sierra J.C., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar J.L. // Chem. Eng. J. Adv. 2021. V. 5. P. 100070.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100070>
24. Shannow R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
25. Renitta A., Vijayalakshmi K. // Catal. Commun. 2016. V. 73. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.014>
26. Sheng C., Wang C., Wang H. et al. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 328. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.018>
27. Shen Y., Shou J., Chen L. et al. // Appl. Catal., A: General. 2022. V. 643. P. 118739.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118739>
28. Zhang Z., Had M., Wen Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 891.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.074>

29. Ilager D., Seo H., Shetti N.P., Kalanur S.S. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 6. P. 104580.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104580>
30. Rajalakshmi R., Sivaselvam S., Ponpandian N. // Mater. Lett. 2021. V. 304. P. 130664.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130664>
31. Ma G., Chen Z., Chen Z. et al. // Mater. Today Eng. 2017. V. 3. P. 45.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2017.02.003>
32. Laxmi V., Kumar A. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2019. V. 104. P. 104690.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104690>
33. Mehmood F., Iqbal J., Jan T., Mansoor Q. // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. P. 1329.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.234>
34. Gao H., Zhu L., Peng X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 592. P. 153310.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153310>
35. Song H., Li Y., Lou Z. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 166–167. P. 112.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.020>
36. Merajin M.T., Nasiri M., Abedini E., Sharifnia S. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 5. P. 6741.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.037>
37. Ordejón P., Artacho E., Soler J.M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 16. P. R10441(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>
38. García A., Papiore N., Akhtar A. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 20. P. 204108.
<https://doi.org/10.1063/5.0005077>
39. Patterson A.L. // Phys. Rev. Lett. 1939. V. 56. P. 978.
40. Al-Kuhaili M.F., Drmash Q.A. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 281. P. 125897.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125897>
41. Wang H., Zhang L., Zhou Y. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 263. P. 118331.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118331>
42. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
43. Thöny A., Rossi M.J. // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 104. № 1–3. P. 25.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04575-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04575-3)
44. Фаттахова З.А., Вовкотруб Э.Г., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 41.
45. Fattakhova Z.A., Vovkotrub E.G., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF IRON-DOPED TUNGSTEN OXIDE

G. S. Zakharova^{a,*}, N. V. Podval'naya^a, T. I. Gorbunova^b, M. G. Pervova^b, A. N. Enyashin^a

^a*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia*

^b*Postovsky Institute of Organic Synthesis named Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Substitutional solid solutions of the general formula $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, where $0.01 \leq x \leq 0.06$, crystallizing in the hexagonal system based on $h\text{-WO}_3$, were obtained using the hydrothermal synthesis method. It was shown that the crystal lattice of the synthesized compounds $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ is stabilized by NH_4^+ cations in hexagonal channels. Using quantum chemical calculations, it has been proven that doping with iron is realized by replacing cations in the tungsten sublattice, and not by intercalation into lattice channels. In this case, the dopant is not an independent participant in reactions involving $h\text{-W}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, causing only the reorganization of the near-Fermi states of the $h\text{-WO}_3$ matrix. It has been established that the region of solid solution homogeneity with respect to the dopant ion is determined by the pH of the working solution. The largest specific surface area, equal to $108 \text{ m}^2/\text{g}$, has $h\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$, synthesized at pH 2.3. Its photoactivity when applied to 1,2,4-trichlorobenzene is several times higher than that of $m\text{-W}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$.

Keywords: tungsten oxide, doping, iron, hydrothermal synthesis, quantum chemical calculations, photocatalysis

УДК 546.86

**БИ- И ОКТАЭДРНЫЕ ИОДОАНТИМОНАТЫ(III)
С 1,2-ДИМЕТИЛПИРИДИНИЕМ И 3-БРОМ-1-ЭТИЛПИРИДИНИЕМ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2024 г. И. А. Шенцева^а, К. А. Тагильцев^{а, б}, А. Н. Усольцев^а,
Н. А. Коробейников^{а, б, *}, В. Р. Шаяпов^а, М. Н. Соколов^а, С. А. Адонин^{а, с}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090 Россия

^бНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^сИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Взаимодействием SbI_3 и иодидов соответствующих катионов в органических растворителях получены новые комплексы сурьмы $(3\text{-Br-1-EtPy})_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]$ (**1**) и $(1,2\text{-MePy})_4[\text{Sb}_8\text{I}_{28}]$ (**2**). Особенности кристаллической структуры соединений установлены методом РСА. Комплексы термически стабильны до 200°C и имеют ширину запрещенной зоны ~2.2 эВ.

Ключевые слова: сурьма, галогенидные комплексы, кристаллическая структура, комплексные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X24080053, EDN: XKNWYE

ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные комплексы *p*-элементов (галогенометаллаты, ГМ) привлекают особое внимание исследователей как вследствие большого структурного разнообразия [1–6], так и благодаря ряду физических свойств, представляющих интерес с точки зрения материаловедения. Одно из важных направлений изучения данных материалов связано с развитием фотовольтаических систем, изначально основанных на галогенидных соединениях свинца(II) со структурой перовскита [7–12]. КПД изучаемых экспериментальных устройств вырос от 3 до 25% чуть более чем за десятилетие [13, 14]. Тем не менее высокая токсичность свинца и низкая стабильность фотовольтаических ячеек остаются ключевыми проблемами на пути к более широкому применению данной технологии. Все больше изучаются соединения других элементов: Bi, Sb [15–19], Sn [20, 21] или комбинации нескольких металлов [22–27].

В получении структурно разнообразных ГМ Bi(III) и Sb(III) важную роль играет природа катиона, соль которого используется в синтезе. В силу того, что общие закономерности, позволяющие це-

ленаправленно создавать ГМ с заданными свойствами, до сих пор не найдены, основным методом в данной области остается скрининг с применением структурно близких катионов и изучение физико-химических свойств полученных комплексов.

Как показывает анализ Кембриджской базы структурных данных, число структурно охарактеризованных иодидных комплексов сурьмы гораздо меньше, чем аналогичных соединений висмута (104 и 462 соответственно). В настоящей работе получены два новых комплекса сурьмы с алкилированными производными пиридина — $(3\text{-Br-1-EtPy})_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]$ (**1**) и $(1,2\text{-MePy})_4[\text{Sb}_8\text{I}_{28}]$ (**2**) и методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено их строение. Определена термическая стабильность полученных соединений. Ширина запрещенной зоны составляет 2.14 и 2.24 эВ для **1** и **2** соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** и **2** проводили на воздухе. Соли органических катионов (1,2-диметилпиридиний иодистый и 3-бром-1-этилпиридиний иодистый) были получены реакцией иодистого метила

и иодистого этила соответственно с 2-метилпиридином и 3-бромпиридином в ацетонитриле при 70°C в течение 24 ч. Остальные реактивы были взяты из коммерческих источников и использованы без дополнительной очистки.

Синтез 1. Навески 25 мг SbI_3 (0.05 ммоль) и 23.5 мг (0.075 ммоль) 3-бром-1-этилпиридиния иодистого растворяли в 2.5 мл смеси растворителей ацетонитрил/ацетон (1 : 1) при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После растворения в смесь добавляли 0.5 мл EtOH, далее медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. Получены оранжевые кристаллы. Выход 69%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3024 ср., 1618 сл., 1485 с., 1441 с., 1317 сл., 1238 сл., 1169 ст., 1107 ср., 1028 сл., 806 ср., 673 ср. В расчете на $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Br}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ вычислено, %: C 7.8; H 0.8; N 1.3; найдено, %: C 8.0; H 1.0; N 1.4.

Синтез 2. Навески 85.4 мг SbI_3 (0.17 ммоль) и 20 мг (0.09 ммоль) 1,2-диметилпиридиния иодистого растворяли в 8 мл CH_3CN при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После полного растворения всех реагентов полученную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки после частичного упаривания растворителя был получен оранжевый кристаллический осадок. Выход 73%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080 сл., 3059 сл., 2918 сл., 2853 сл., 1632 с., 1576 ср., 1506 с., 1468 с., 1373 ср., 1281 ср., 1184 ср., 1167 ср., 1030 ср., 766 с., 692 ср., 430 с. В расчете на $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ вычислено, %: C 6.8; H 0.8; N 1.1; найдено, %: C 11.7; H 1.5; N 1.3.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1** и **2** были получены на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 K (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) Интенсивности отражений измерены методом ω -и ϕ -сканирования. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры соединений **1** и **2** расшифрованы с использованием программы SHELXT [28] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017\1 [29] в программе Olex2 [30]. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1. Cif-файлы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 2330914, 2330915; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Данные порошкового РФА были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов 2θ 4°–50°,

шаг 0.03°, время накопления 0.5 с/шаг). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллический образец истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой. Все пики на дифрактограммах соединений **1** и **2** были проиндцированы по данным рентгеноструктурного анализа, образцы однофазные.

Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли на приборе TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 25–450°C при токе газа 60 мл/мин, скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Оптические свойства. Спектры порошков **1** и **2** снимали с помощью системы, состоящей из спектрометра Колибри-2 (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400–7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс **1** был получен в смеси растворителей ацетонитрил/ацетон, в то время как в синтезе **2** использовали только ацетонитрил. Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Независимая часть ячейки содержит два фрагмента $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}$ и шесть катионов. Фрагмент $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}$ сформирован двумя октаэдрами $\{\text{SbI}_6\}$, имеющими общую грань. Расстояния $\text{Sb}-\text{I}_{\text{терм}}$ составляют 2.8461(7)–2.8802(8) Å, $\text{Sb}-\text{I}_{\mu 2} = 3.2046(7)$ – $3.3166(7)$ Å. Фрагменты $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}$ связаны с тремя катионами (рис. 1) нековалентными контактами $\text{Br}\cdots\text{I}$, которые заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов (3.81 Å [31]). Эти контакты можно классифицировать как галогенную связь [32–39] первого ($\text{Br}(4)\cdots\text{I}(12)$ 3.6694(11) Å и $\text{Br}(6)\cdots\text{I}(18)$, 3.6478(11) Å) и второго типа (3.5835(9) Å, $\text{Br}(5)\cdots\text{I}(13)$). Вывод о типе галогенного контакта сделан на основании сравнения соответствующих углов при данных атомах, например, для $\text{Br}(6)\cdots\text{I}(18)$ углы равны 152.77° ($\text{Sb}(4)-\text{I}(1)\cdots\text{Br}(2)$) и 167.74° ($\text{C}(37)-\text{Br}(6)\cdots\text{I}(18)$), что позволяет отнести это взаимодействие к первому типу.

Анион соединения **2** представляет собой крупные дискретные блоки $[\text{Sb}_8\text{I}_{28}]$. Примеры комплексов такого состава ограничены рядом иодидных производных сурьмы [40–43] и одним бромидным [44]. Для висмута в литературе также представлен ряд

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для монокристаллов соединений 1 и 2

Параметр	Соединение	
	1	2
Брутто-формула	C ₂₁ H ₂₇ Br ₃ I ₉ N ₃ Sb ₂	C ₂₈ H ₄₀ I ₂₈ N ₄ Sb ₈
<i>M</i>	1946.78	4959.84
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>Pc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	13.0859(11)	13.2480(4)
<i>b</i> , Å	21.3396(16)	13.2888(4),
<i>c</i> , Å	15.3330(12)	15.1807(5)
α , β , γ , град	90, 90.493(3), 90	96.352(1), 102.068(1), 115.906(1)
<i>V</i> , Å ³	4281.5(6)	2288.06(12)
<i>Z</i>	4	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.020	3.600
μ , мм ^{−1}	10.57	11.79
<i>F</i> (000)	3432	2128
Размер кристалла	0.13 × 0.11 × 0.03	0.1 × 0.04 × 0.03
Излучение	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Область сбора данных по 2 θ , град	29.619–1.556	28.302–2.365
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−29 ≤ <i>h</i> ≤ 29, −18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, −21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Измерено отражений, независимых отражений, отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	128212, 24057, 22870	26531, 11320, 8945
Число ограничений/ уточняемых параметров	2/691	124/380
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0285, <i>wR</i> ₂ = 0.0496	<i>R</i> ₁ = 0.0466, <i>wR</i> ₂ = 0.0535
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0259, <i>wR</i> ₂ = 0.0489	<i>R</i> ₁ = 0.0314, <i>wR</i> ₂ = 0.0492
GOOF по <i>F</i> ²	1.121	0.999
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.71/−0.82	1.32/−1.08

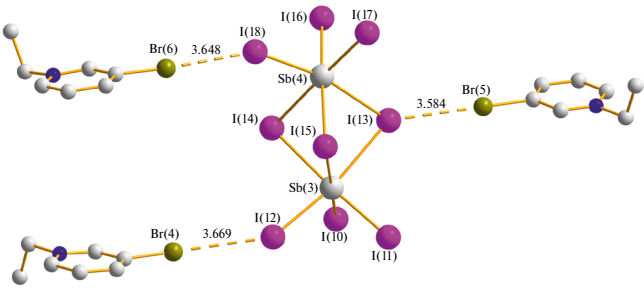


Рис. 1. Нековалентные взаимодействия (пунктир) в кристаллической структуре соединения 1. Атомы водорода не показаны.

октаэдрных иодидных комплексов [45–48]. Атомы сурьмы в 2, в отличие от более известного структурного типа α -M₈I₂₈ [49], где атомы выстроены в две параллельные линии, располагаются в двух плоскостях и зигзагообразно чередуются (рис. 2). Известен

один пример аниона такого строения в соединении [(CH₃)₄N]₄[Sb₈Cl₂₈] [50]. Подобный способ расположения атомов сурьмы также можно обнаружить в соединении с полимерным анионом состава {Sb₁₀I₃₄}_n [4]. В структуре 2 присутствуют четыре кристаллографически независимых атома Sb, которые отличаются своим координационным окружением. Атомы Sb(1), Sb(2) и Sb(3) связаны с двумя терминальными и четырьмя мостиковыми атомами иода (μ_2 , μ_3 и μ_4), атом Sb(4) — с тремя терминальными и тремя мостиковыми атомами I (μ_2 , $1\mu_3$) соответственно. Расстояния Sb–I приведены в табл. 2.

Один из катионов в структуре 2 разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.624/0.376. Стоит отметить наличие нековалентных взаимодействий (рис. 3) между терминальными атомами иода анионов, расстояния между которыми меньше

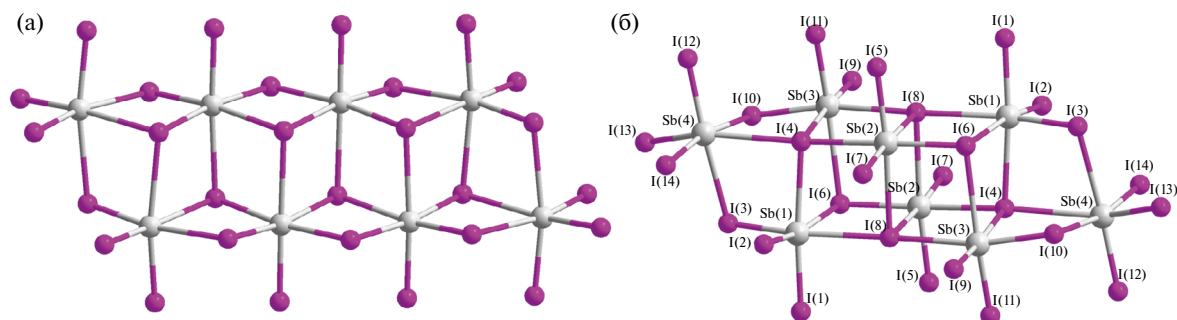


Рис. 2. Структурный тип $\{\alpha\text{-M}_8\text{I}_{28}\}$ (а); строение аниона соединения **2** (б). Атомы сурьмы пронумерованы.

Таблица 2. Расстояния Sb—I в анионе соединения **2**

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
I(1)—Sb(1)	2.8161(6)	I(9)—Sb(3)	2.7994(5)
I(2)—Sb(1)	2.7758(5)	I(10)—Sb(3)	2.8370(5)
I(3)—Sb(1)	2.8041(5)	I(11)—Sb(3)	2.7563(5)
I(4)—Sb(2)	3.1977(5)	I(12)—Sb(4)	2.7600(6)
I(5)—Sb(2)	2.7812(5)	I(13)—Sb(4)	2.7497(5)
I(6)—Sb(2)	2.9185(5)	I(14)—Sb(4)	2.7834(5)
I(7)—Sb(2)	2.8086(5)		

суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (I(2)⋯I(14) 3.8903(6) и I(7)⋯I(7) 3.9049(6) Å по сравнению с суммой радиусов двух атомов иода 3.98 [31]). Исходя из геометрических характеристик, оба контакта в структуре **2** следует отнести к галогенным связям первого типа. Таким образом, в данных соединениях преобладают галогенные контакты типа I, которые, как принято считать, являются эффектами кристаллической упаковки [39, 51].

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, соединения **1** и **2** были получены в чистом виде (рис. 4). Это позволило охарактеризовать их термическую стабильность. Разложение соединений **1** и **2** происходит полностью в одну стадию и заканчивается при температуре ~320°C (рис. 5). Соединение **1** несколько стабильнее — его разложение начинается при температуре ~210°C по сравнению со 170°C для комплекса **2**.

Спектры диффузного отражения соединений **1** и **2** приведены на рис. 6. С помощью функции Кубелки—Мунка были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны (ШЗЗ). ШЗЗ для соединения **1** была взята как среднее положение первого максимума перехода с минимальной энергией и составила 2.14 эВ. Для комплекса **2** этот показатель несколько больше — 2.24 эВ. Оба значения заметно выше, чем для трехмерных иодидов свинца или олова с метилламмонийным катионом (MAPbI_3 — 1.52 эВ;

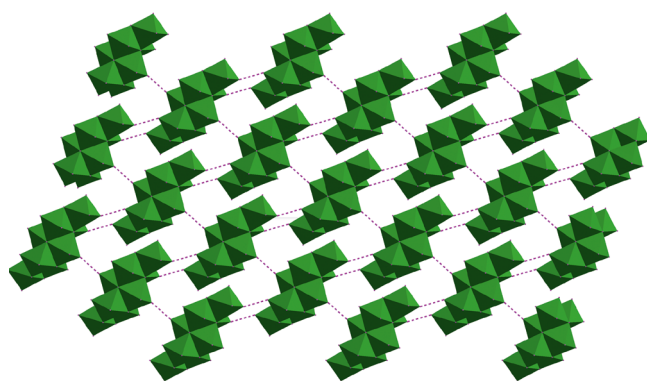


Рис. 3. Контакты I⋯I (показаны пунктиром) в анионной части комплекса **2**.

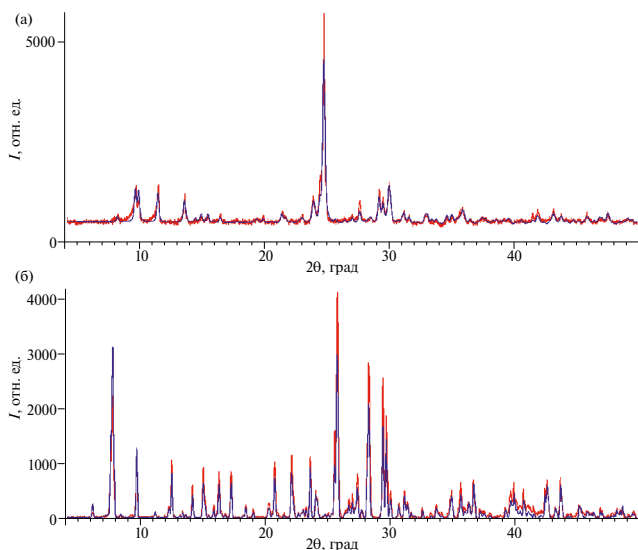


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы соединений **1** (а) и **2** (б): рассчитанная из данных PCA (синяя) и экспериментальная (красная).

MASnI_3 — 1.2 эВ [52]). В зависимости от топологии и строения катиона двумерные и одномерные полимерные соединения олова могут иметь ШЗЗ от 1.65 до 2.4 эВ [53]. Для иодоантимонатов значения ширины запрещенной зоны также варьируются

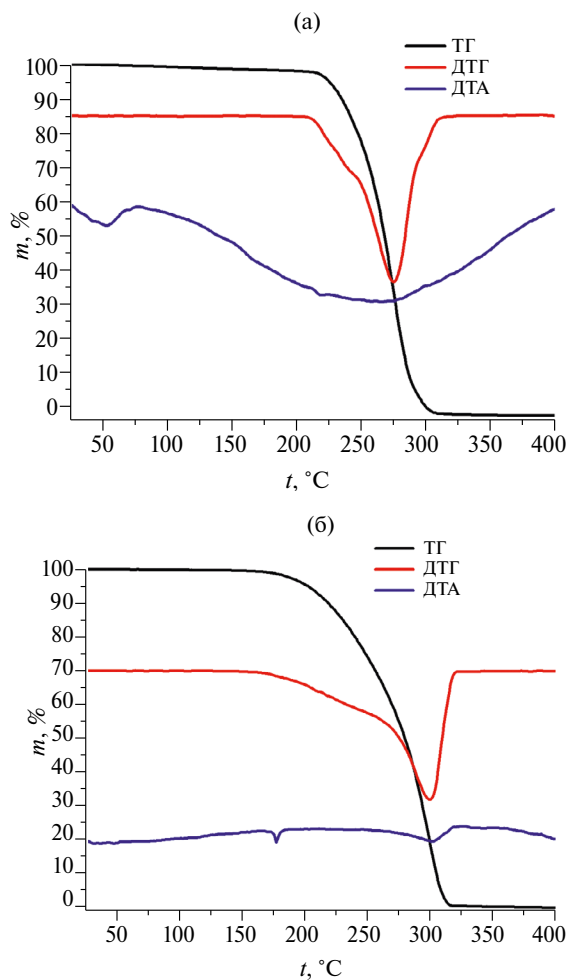


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для соединений **1** (а) и **2** (б).

в широких пределах [2]. Значения, полученные для **1** и **2**, слишком высоки, однако для подобных соединений висмута или сурьмы возможно и другое применение, в частности в области фотодетекторов или фотокатализа [54, 55].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Д.В. Кочелаву и В.Ю. Комарову за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИХ СО РАН; И.В. Королькову за проведение экспериментов по порошковой дифракции. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (структурная характеристика образцов, номер госзадания 121031700313-8).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (получение реактивов из коммерческих источников, термогравиметрический анализ,

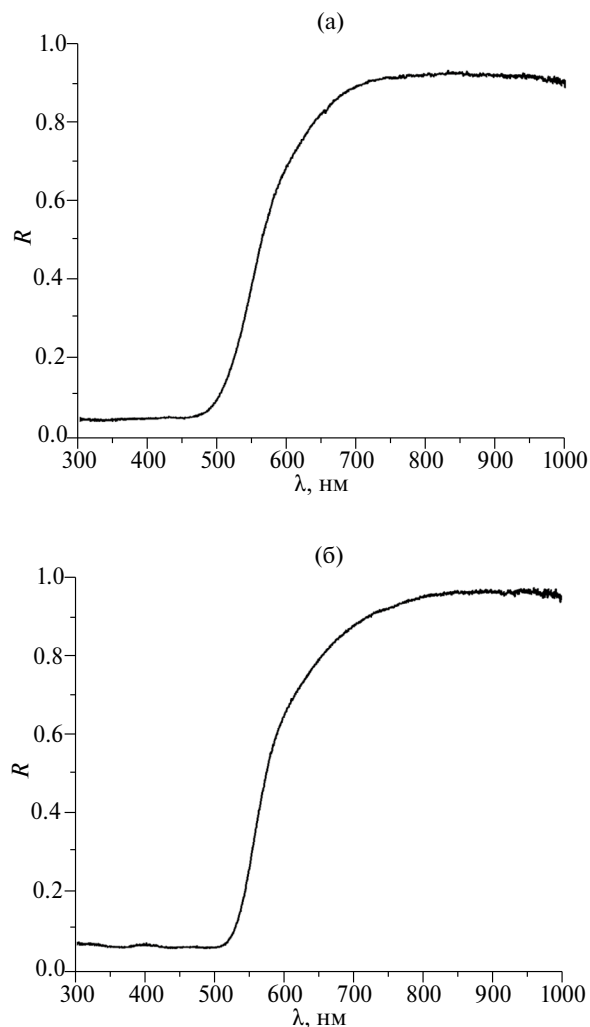


Рис. 6. Спектры диффузного отражения соединений **1** (а) и **2** (б).

запись спектров диффузного отражения, проект № 23-73-10054).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mercier N., Louvain N., Bi W. // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 5. P. 720. <https://doi.org/10.1039/b817891g>
2. Möbs J., Stuhmann G., Weigend F. et al. // Chem. A. Eur. J. 2023. V. 29. № 2. P. E202202931. <https://doi.org/10.1002/chem.202202931>
3. Heine J., Peerless B., Dehnen S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 24. <https://doi.org/10.1002/anie.202218771>

4. *Dehnhardt N., Böth A., Heine J.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 16. P. 5222.
<https://doi.org/10.1039/C9DT00575G>
5. *Petrochenkova N.V., Storozhuk T.V., Mirochnik A.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 7. P. 468.
<https://doi.org/10.1023/A:1016245126807>
6. *Möbs J., Stuhmann G., Wippermann S. et al.* // Chempluschem. 2023. V. 88. № 6. P. E202200403.
<https://doi.org/10.1002/cplu.202200403>
7. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 17. P. 6050.
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>
8. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Goodilin E.A. et al.* // Crystals. 2022. V. 12. № 5. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/cryst12050657>
9. *Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 997.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
10. *Petrov A.A., Pellet N., Seo J.Y. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 2. P. 587.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03965>
11. *Pitaro M., Tekelenburg E.K., Shao S. et al.* // Adv. Mater. 2022. V. 34. № 1.
<https://doi.org/10.1002/adma.202105844>
12. *Tutantsev A.S., Udalova N.N., Fateev S.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 20. P. 11117.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03661>
13. *Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al.* // Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2022. V. 30. № 7. P. 687.
<https://doi.org/10.1002/pip.3595>
14. *Zhang X., Yu Z., Zhang D. et al.* // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. № 33. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202201320>
15. *Vasiliev A.A., Bykov A.V., Shestimerova T.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. № 3. P. 641.
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3828-1>
16. *Szklarz P., Jakubas R., Gągor A. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 8. P. 1780.
<https://doi.org/10.1039/D0QI00137F>
17. *Khan A., Han S., Liu X. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 12. P. 3028.
<https://doi.org/10.1039/c8qi00902c>
18. *Rowińska M., Piecha-Bisiorek A., Medycki W. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. № 9. P. 3894.
<https://doi.org/10.3390/molecules28093894>
19. *Oswald I.W.H., Mozur E.M., Moseley I.P. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5818.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00170>
20. *Liu H., Zhang Z., Zuo W. et al.* // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. № 3.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202202209>
21. *Wang C., Gu F., Zhao Z. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 31. P. 1907623.
<https://doi.org/10.1002/adma.201907623>
22. *Vargas B., Ramos E., Pérez-Gutiérrez E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 27. P. 9116.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b04119>
23. *Möbs J., Luy J.N., Shlyaykher A. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 43. P. 15855.
<https://doi.org/10.1039/d1dt02828f>
24. *Shentseva I.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 6. P. 754.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.11.015>
25. *Shentseva I.A., Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 8. P. 7234.
<https://doi.org/10.3390/ijms24087234>
26. *Chai W.-X., Wu L.-M., Li J.-Q. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 4. P. 1042.
<https://doi.org/10.1021/ic062091s>
27. *Chai W.X., Wu L.M., Li J.Q. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 21. P. 8698.
<https://doi.org/10.1021/ic700904d>
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
30. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
31. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/JP8111556>
32. *Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 3. P. 230.
<https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
33. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356.
<https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
34. *Semenov A.V., Baykov S.V., Soldatova N.S. et al.* // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 15. P. 6128.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00229>
35. *Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621100164>
36. *Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.072>
37. *Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Tyumentsev I.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 19. P. 11870.
<https://doi.org/10.3390/ijms231911870>
38. *Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00408>
39. *Cavallo G., Metrangola P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>

40. Pohl S., Saak W., Haase D. // *Z. Naturforsch. B.* 1987. V. 42. № 12. P. 1493.
<https://doi.org/10.1515/znb-1987-1201>
41. Pohl S., Lötze R., Haase D. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1988. V. 43. № 9. P. 1144.
<https://doi.org/10.1515/znb-1988-0910>
42. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. V. 621. № 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956210110>
43. Carmalt C.J., Norman N.C., Farrugia L.J. // *Polyhedron.* 1993. V. 12. № 17. P. 2081.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84369-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84369-7)
44. Fachbereich Biologie-Chemie, Universität Gh., D.-Kassel W. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1996. V. 51. № 9. P. 1245.
<https://doi.org/10.1515/znb-1996-0906>
45. Usoltsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 10. P. 1482.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100193>
46. Peloquin A.J., McMillen C.D., Pennington W.T. // *CrystEngComm.* 2022. V. 24. № 35. P. 6251.
<https://doi.org/10.1039/D2CE00904H>
47. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 11. P. 1768.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110126>
48. Heine J. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 21. P. 10069.
<https://doi.org/10.1039/C5DT00813A>
49. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.010>
50. Kangjing Z., Xiaoqing L. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1990. V. 190. № 1–4. P. 97.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1989.190.14.97>
51. Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 8. P. 2514.
<https://doi.org/10.1021/ar5001555>
52. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 15. P. 9019.
<https://doi.org/10.1021/ic401215x>
53. Stoumpos C.C., Mao L., Malliakas C.D. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 1. P. 56.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02764>
54. Chen X., Jia M., Xu W. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 51b. P. 1245.
<https://doi.org/10.1002/adom.202202153>
55. Jin Z., Zhang Z., Xiu J. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 32. P. 16166.
<https://doi.org/10.1039/d0ta05433j>

DI- AND OCTANUCLEAR IODOANTIMONATES(III) WITH 1,2-DIMETHYLPYRIDINIUM AND 3-BROMO-1-ETHYLLPYRIDINIUM: CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

I. A. Shentseva^a, K. A. Tagiltsev^{a, b}, A. U. Usoltsev^a, N. A. Korobeynikov^{a, b, *},
V. R. Shayapov^a, M. N. Sokolov^a, S. A. Adonin^{a, c}

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^bNovosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

^cIrkutsk Favorsky Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru

By the reaction of SbI₃ and iodides of the corresponding cations in organic solvents, two new antimony complexes were obtained — (3-Br-1-EtPy)₃[Sb₂I₉] (**1**), (1,2-MePy)₄[Sb₈I₂₈] (**2**). The features of the crystal structure of the compounds were determined by X-ray diffraction. The complexes are thermally stable up to at least 200°C and have a band gap of about 2.2 eV.

Keywords: antimony, halide complexes, crystal structure, coordination complex

УДК 536.631+546.669

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА ЛЮТЕЦИЯ $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ В ОБЛАСТИ 0–1871 К**© 2024 г. М. А. Рюмин^а*, А. В. Тюрин^а, А. В. Хорошилов^а,
Г. Е. Никифорова^а, К. С. Гавричев^а**^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Станнат лютеция со структурой пироклора получен методом твердофазного синтеза. Теплоемкость поликристаллического $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ измерена методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 8–1871 К. Энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. Проведена оценка энергии Гиббса образования $D_f G^\circ$ станната лютеция из простых веществ с использованием значений $D_f S^\circ(T)$, полученных в настоящей работе, и значений $D_f H^\circ(T)$, приведенных в литературе. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определена температурная зависимость параметра кубической кристаллической решетки и величина коэффициента термического расширения в интервале температур 300–1273 К.

Ключевые слова: станнаты, лютеций, теплоемкость, термическое расширение**DOI:** 10.31857/S0044457X24080068, **EDN:** XKKZIJ**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения со структурой пироклора обладают высокой термической и химической устойчивостью [1–5]. Основная область их применения связана с возможностью выдерживать воздействие высоких температур в течение длительного времени [6–9]. Станнаты редкоземельных элементов (РЗЭ), как и другие представители семейства соединений состава $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, рассматриваются как потенциальные высокотемпературные материалы для термобарьерных покрытий. Кроме того, они исследуются на предмет использования в качестве катализаторов в органическом синтезе [10] и матриц для люминофоров [11].

Станнаты занимают особое место среди соединений состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, поскольку структура пироклора характерна для всех станнатов лантаноидов и иттрия, что позволяет использовать их как модельные объекты для выявления закономерностей в изменении свойств соединений во всем ряду РЗЭ [12–17].

Изучение термодинамических свойств позволяет оценить устойчивость соединений при высокой температуре и моделировать реакции, которые могут

происходить с веществами в условиях эксплуатации материалов на их основе [18].

Анализ литературы показал, что теплоемкость и термодинамические свойства в широком интервале температур (0–1300 К) на сегодняшний день изучены лишь для ряда станнатов подгруппы церия [19–21]. Температурные зависимости теплоемкости станнатов РЗЭ, полученные методом ДСК в интервале 340–1050 К, представлены в виде уравнения типа Майера–Келли [22], которое для $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ имеет вид: $C_p(\text{Дж}/(\text{К моль})) = (268.79 \pm 0.93) + (12.02 \pm 1.01) \times 10^{-3} T - (35.40 \pm 0.97) \times 10^5 T^{-2}$ [23].

Настоящая работа, посвященная изучению термодинамических свойств станната лютеция в широком температурном интервале (0–1871 К) и исследованию его термического расширения при высоких температурах, является продолжением цикла работ по изучению термодинамических свойств соединений со структурой пироклора состава $\text{RE}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ti, Sn, Zr, Hf).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Для исследования термодинамических свойств необходим хорошо закристаллизованный образец с размерами кристаллитов

>100 нм, поэтому станнат лютетия синтезировали путем твердофазного взаимодействия между оксидами олова (SnO_2 , 99.0%, ООО “Русхим”) и лютетия (Lu_2O_3 , 99.9%, ООО “Ланхит”) при высоких температурах. Исходные оксиды предварительно прокаливали при 1273 К, затем проводили ступенчатый отжиг исходных компонентов смеси до температуры 1773 К со временем выдержки на конечной стадии 4 ч.

Методы исследования. Для изучения полноты взаимодействия между исходными компонентами после каждой стадии прокаливания проводили рентгенофазовый анализ поликристаллического образца на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Для проведения фазового анализа и расчета кристаллографических параметров $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ использовали программное обеспечение Bruker EVA и Bruker TOPAS 4.2.

Химическую чистоту полученного поликристаллического образца, а также форму и размеры кристаллитов определяли с помощью электронного микроскопа Tescan Amber GMH при ускоряющем напряжении 5 кэВ. Микроскоп оснащен оборудованием для определения химического состава поверхности и картирования распределения элементов в образце. Энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDX) получали с помощью EDX-детектора X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания), калиброванного по кобальтовому стандарту, при ускоряющем напряжении 20 кэВ. Результаты EDS были обработаны с использованием программного обеспечения AZtec.

Термическое расширение образца исследовали на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LynxEye), оборудованном высокотемпературной камерой НТК 1200N, в интервале углов $10^\circ\text{--}65^\circ$ с шагом 0.02° . Высокотемпературную съемку проводили в температурном интервале 298–1273 К с шагом 150 К, скоростью нагрева образца 10 град/мин и выдержкой 15 мин при каждой температуре перед съемкой дифрактограммы.

Измерение теплоемкости. Измерение теплоемкости в области 7.99–352.93 К проводили на калориметрической установке БКТ-3 (ИП Малышев Андрей Владимирович). Установка представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии и предназначена для измерения теплоемкости конденсированных веществ. Она состоит из мини-криостата погружного типа с калориметрическим уст-

ройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы “Аксамит АК-9”. Конструкция и принцип работы калориметра аналогичны описанным в работах [19, 24, 25].

Для проверки качества работы калориметра были проведены измерения теплоемкости эталонного образца бензойной кислоты марки К-2 в области 5–350 К, в результате которых установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют получать величины теплоемкости с погрешностью не более $\pm 5\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ от 15 до 50 К и 0.2% в интервале температур 50–350 К.

Температурный шаг измерений варьировали от 1 К при самых низких температурах (7–15 К) до 4 К при самых высоких (300–350 К). Навеска вещества для измерений составляла 1.77384 г, молярная масса была принята равной 699.3558 г/моль [26].

Измерение высокотемпературной теплоемкости образца проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH в атмосфере газообразного аргона марки 5.5 (99.999 об. %) со скоростью 10 град/мин. По результатам поверки прибора по теплоемкости сапфира, использованного в качестве вещества сравнения, погрешность измерений в основном не превышала 1.0% [27]. Максимальную погрешность от 1.4 до 3.0% наблюдали при температурах >1300 К (начало светимости образца). Масса навески образца для измерений составляла 81.51 мг. Массу образца подбирали таким образом, чтобы на начальном участке нагрева (до 400°C) величины сигналов ДСК (в мкВ) для сапфира и образца совпадали между собой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение станната лютетия, как и других станнатов состава $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, методом твердофазного синтеза требует длительного (до 300 ч) выдерживания смеси оксидов при высоких температурах (1200°C [23] и выше [12, 14, 16, 19, 28, 29]). Для получения станната лютетия исходную смесь оксидов необходимо ступенчато нагревать до 1773 К, в отличие от станнатов подгруппы церия [19, 20], для которых однофазные образцы со структурой пирохлора можно получить прокаливанием исходной смеси оксидов при 1673 К в течение 4 ч. При синтезе станната лютетия обнаружено, что после отжига при 1673 К остается незначительное количество оксида олова SnO_2 .

На микрофотографии полученного станната лютетия (рис. 1) видно, что поликристаллический

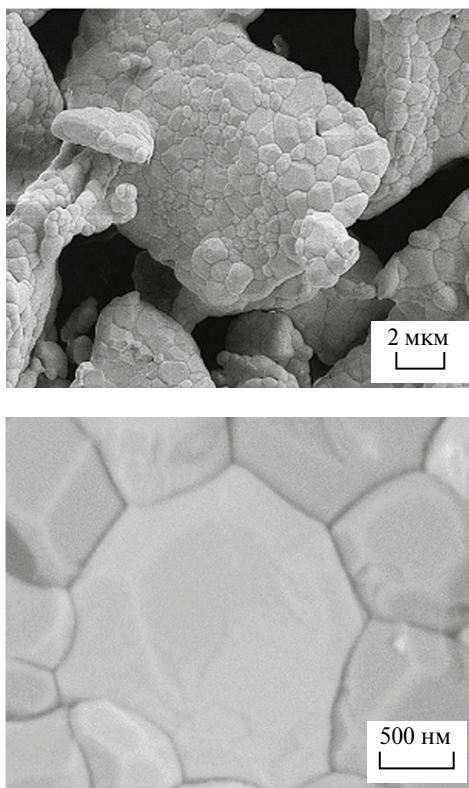


Рис. 1. Микрофотографии станната лютеция после отжига при 1773 К.

Таблица 1. Кристаллографические параметры $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Метод синтеза	a , Å	V , Å ³	Ссылка
Твердофазный	10.294(1)	1090.8(1)	Настоящая работа
Твердофазный	10.2917(2)	1090.08	[12]
Твердофазный	10.2922(4)	1090.25(4)	[23]
Твердофазный	10.292(3)	1090.18	[29]
Твердофазный	10.294(4)	1090.8	[30]
Гидротермальный	10.3005(9)	1092.74	[31]

образец представляет собой совокупность ограниченных частиц округлой формы, связанных в агломераты. Размер частиц в агломератах варьирует от 200 нм до 2 мкм.

Параметры кристаллической решетки однофазного образца $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (рис. 2) рассчитаны методом полнопрофильного анализа. Полученные значения параметра a и объема элементарной ячейки (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, $a = 10.294(1)$ Å, $V = 1090.8(1)$ Å³) хорошо согласуются с литературными данными [12, 23, 29–31] (табл. 1).

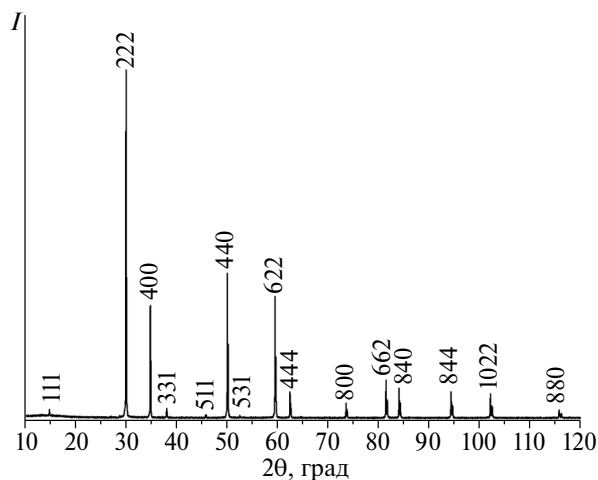


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Результаты элементного анализа образца $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, выполненного методом EDX (рис. 3), показывают отсутствие посторонних элементов в составе соединения. Среднее соотношение Lu : Sn, вычисленное на основании семи измерений, близко к 1 : 1 ((50.3 ± 3.0) : (49.7 ± 3.0 ат. %)).

Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, определенные в 119 экспериментальных точках методом адиабатической калориметрии в области 7.99–352.93 К, представлены в табл. S1. Температурная зависимость теплоемкости не имеет выраженных аномалий, свидетельствующих о структурных превращениях (рис. 4).

Теплоемкость станната лютеция изучена в области высоких температур (311–1871 К) и описана уравнением Майера–Келли:

$$C_p \text{ (Дж/(К моль))} = 270.17 + 0.02720272 T - 6462817.9 T^{-2} \quad (R^2 = 0.9988). \quad (1)$$

Согласование значений теплоемкости, полученных в настоящей работе методами адиабатической калориметрии и ДСК, наблюдается в области 350–352 К.

Полученные в настоящей работе значения высокотемпературной теплоемкости станната лютеция существенно отличаются от опубликованных ранее [23]. Зависимость $C_p(T)$ в работе [23] имеет другой наклон и пересекает полученную в настоящей работе кривую теплоемкости (рис. 4). При этом полученные в настоящей работе значения теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ хорошо согласуются со значениями, полученными при расчете $C_p(T)$ как суммы теплоемкостей исходных оксидов [32, 33] по правилу Неймана–Коппа [34].

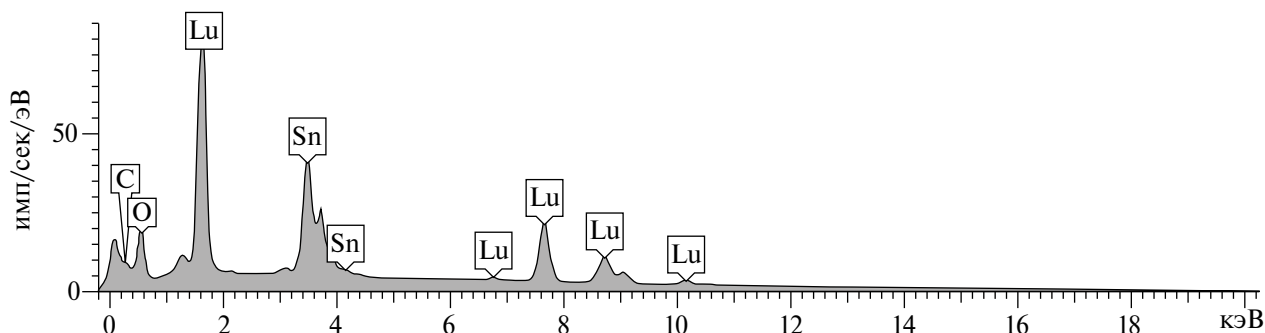


Рис. 3. Спектр EDX станната лютеция.

Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале температур 7.99–1871 К были сглажены единым уравнением с помощью аппроксимирующей функции программы CrFit (2), описанной в работах [35, 36]:

$$C_p = \sum_{i=1}^k \alpha_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad (2)$$

где $C_{En}(T) = 3R x^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}$ и $x = \frac{\theta}{T}$.

Коэффициенты уравнения (2) приведены в табл. 2.

Экстраполяцию данных к абсолютному нулю проводили с помощью полинома нечетной степени:

$$C_p = 3.262 \times 10^{-2} T + 8.017 \times 10^{-4} T^3 - 4.633 \times 10^{-7} T^5. \quad (3)$$

При сопоставлении теплоемкости диамагнитного $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и парамагнитного $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [37] в области температур >100 К на рис. 4 видно, что кривая теп-

лоемкости станната лютеция лежит выше кривой теплоемкости станната гадолиния, хотя теплоемкость станната лютеция вследствие лантаноидного сжатия должна иметь наименьшее значение среди всех станнатов РЗЭ. Аналогичная ситуация наблюдается в работах [38, 39], где значения $C_p(T)$ для $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, изоструктурного станнату лютеция, больше значений теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Авторы [39] связывают такое поведение с ангармоническими эффектами, которые существенны в пироклорах РЗЭ и варьируют в зависимости от деталей фононных взаимодействий.

Программа Crfit была также использована для расчетов стандартных термодинамических функций станната лютеция: энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, которые представлены в табл. 3. Эти термодинамические функции могут быть использованы для оценки термодинамической стабильности на

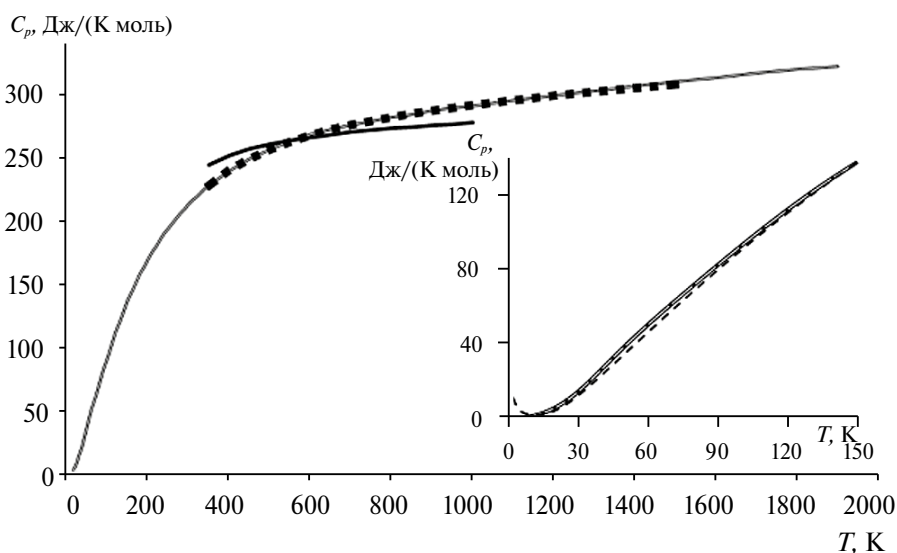


Рис. 4. Теплоемкость станната лютеция: серая линия — кривая, полученная в настоящей работе; черные квадраты — значения, полученные сложением теплоемкостей исходных оксидов (правило Неймана–Коппа); черная линия — значения [23]. Штриховая линия на вкладке — теплоемкость станната гадолиния.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующего полинома (2), описывающего теплоемкость $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале температур 8–1871 К

i	α	θ
1	2.728359	7092.814
2	2.971235	1316.597
3	5.281887	524.1178
4	3.030745	197.988
5	0.567547	108.4985
6	0.198019	47.65379
7	0.0169	21.95159
8	0.00167	2.88667

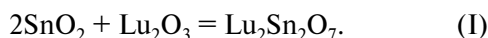
основании знака энергии Гиббса реакций синтеза, реакций взаимодействия и распада (разложения).

Для расчета энергии Гиббса образования $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из простых веществ необходимо определить $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$. В литературе приведены экспериментально определенные энтальпии образования станнатов $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$ и Yb) из оксидов $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}$ и рассчитанные на их основе энтальпии образования из простых веществ [40] при стандартных условиях. *Ab initio* модельные величины по энтальпиям образования станнатов РЗЭ со структурой пирохлора [41] неудовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Поскольку экспериментальные данные имеются не для всех станнатов, для получения недостающего значения для станната лютеция мы аппроксимировали данные [40] в виде зависимости (4):

$$\Delta_f H^\circ_{\text{ox}} = -1652.8 + 3528.52R_i - 1919.04R_i^2 (R^2 = 0.9634), \quad (4)$$

где R_i — ионный радиус лантаноида по Шеннону (КЧ = 8) [42].

Для оценки величины $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ была проведена экстраполяция уравнения (4) и для $R(\text{Lu}^{3+}) = 0.977 \text{ \AA}$ получено значение $-36.7 \pm 0.6 \text{ кДж/моль}$ для реакции (I):



Для расчета $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ из простых веществ использовали уравнение:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = \Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) + 2\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3) \quad (5)$$

и получили значение $-3075.3 \pm 8.4 \text{ кДж/моль}$. В этих вычислениях использовали величины $\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) = -580.781 \pm 3.347 \text{ кДж/моль}$ [43] и $\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3) = -1877.0 \pm 7.7 \text{ кДж/моль}$ [44].

Полученное в настоящей работе значение энтропии станната лютеция ($S^\circ(298.15 \text{ K}) = 229.8 \text{ Дж/(К моль)}$), а также значения энтропии для Lu ($51.170 \text{ Дж/(К моль)}$), Sn ($51.542 \text{ Дж/(К моль)}$) и O_2 ($205.036 \text{ Дж/(К моль)}$) [43] были использованы для расчета стандартной энтропии образования из простых веществ $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -693.3 \pm 1.6 \text{ Дж/(К моль)}$. Величина энергии Гиббса образования станната лютеция из простых веществ при стандартных условиях равна $-2868.6 \pm 8.6 \text{ кДж/моль}$.

Для оценки направления реакции (I) в заданном температурном диапазоне необходимо рассчитать разность энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ. Для реакции (I) образования станната лютеция из простых оксидов это можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(T) &= \Delta_r G^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T) - \\ &= [\Delta_f G^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3, T) + 2\Delta_f G^\circ(\text{SnO}_2, T)] = \\ &= [\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T) + \sum \Delta_f H^\circ(T - 298)] - \\ &- T \{ \Delta_f S^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, 298) + [\Delta S^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T - 298) - \\ &- 2\Delta S^\circ(\text{SnO}_2, T - 298) - \Delta S^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3, T - 298)] \}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}$ — энтальпия образования из оксидов, $\sum \Delta_f H^\circ$ — разность изменения энтальпии, $\Delta_f S^\circ$ — энтропия образования при 298 К, ΔS° — изменение энтропии от 298 К до T .

Установлено, что величина энергии Гиббса образования станната лютеция из оксидов $\Delta_f G^\circ_{\text{ox}}(298.15)$ изменяется от -41.5 до -66.6 кДж/моль в диапазоне температур 298–1900 К (рис. 5), что свидетельствует о высокой вероятности протекания реакции (I) в области высоких температур. Полученные в работе термодинамические величины обобщены в табл. 4.

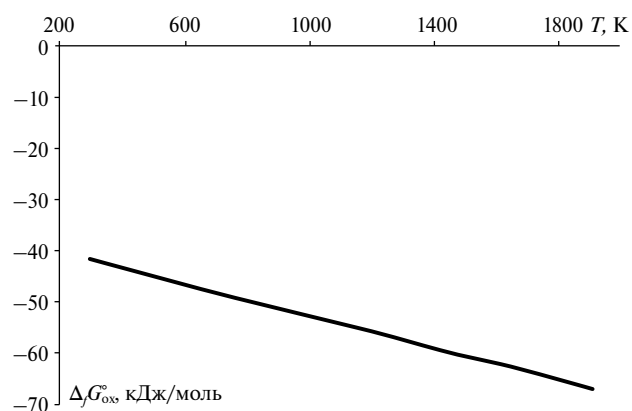


Рис. 5. Температурная зависимость энергии Гиббса образования станната лютеция из оксидов.

Таблица 3. Температурные зависимости теплоемкости и стандартных термодинамических функций станната лютеция

<i>T</i> , К	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	$S^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, Дж/моль	$\Phi^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	<i>T</i> , К	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	$S^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, Дж/моль	$\Phi^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)
5	0.136	0.0243	0.105	0.00326	280	206.1	216.6	32640	100.1
10	1.087	0.3800	2.941	0.08590	290	209.7	223.9	34710	104.3
15	2.842	1.117	12.32	0.2955	298.15	212.4	229.8	36430	107.6
20	5.611	2.291	33.05	0.6380	300	213.1	231.1	36830	108.3
25	9.396	3.929	70.11	1.124	310	216.3	238.1	38970	112.4
30	14.27	6.057	128.8	1.762	320	219.4	245.1	41150	116.5
35	19.99	8.678	214.2	2.557	330	222.4	251.9	43360	120.5
40	26.17	11.75	329.5	3.510	340	225.2	258.5	45600	124.4
45	32.44	15.19	476.1	4.613	350	227.9	265.1	47870	128.3
50	38.57	18.93	653.7	5.856	400	239.7	296.3	59570	147.4
60	50.17	27.00	1098	8.699	450	249.1	325.1	71800	165.6
70	61.09	35.56	1655	11.92	500	256.8	351.8	84450	182.9
80	71.69	44.41	2319	15.43	550	262.9	376.6	97450	199.4
90	82.12	53.46	3088	19.15	600	268.0	399.7	110700	215.2
100	92.36	62.64	3961	23.04	650	272.3	421.3	124200	230.2
110	102.3	71.92	4934	27.06	700	275.9	441.6	137900	244.6
120	111.8	81.23	6005	31.18	750	279.0	460.8	151800	258.4
130	120.9	90.54	7170	35.39	800	281.8	478.8	165800	271.6
140	129.4	99.82	8421	39.66	850	284.4	496.0	180000	284.2
150	137.4	109.0	9756	43.98	900	286.7	512.3	194300	296.4
160	144.8	118.1	11170	48.31	950	288.9	527.9	208700	308.2
170	151.8	127.1	12650	52.70	1000	291.0	542.8	223200	319.6
180	158.3	136.0	14200	57.09	1100	295.1	570.7	252500	341.1
190	164.4	144.7	15810	61.49	1200	299.0	596.5	282200	361.4
200	170.1	153.3	17490	65.83	1300	302.7	620.6	312300	380.4
210	175.5	161.7	19220	70.18	1400	306.4	643.2	342700	398.4
220	180.6	170.0	21000	74.53	1500	309.9	664.4	373500	415.4
230	185.4	178.1	22830	78.86	1600	313.3	684.6	404700	431.6
240	190.0	186.1	24700	83.19	1700	316.5	703.6	436200	447.1
250	194.3	194.0	26620	87.47	1800	319.5	721.8	468000	461.8
260	198.4	201.7	28590	91.70	1900	322.4	739.2	500100	476.0
270	202.4	209.2	30590	95.92					

Таблица 4. Термодинамические функции станната лютеция

Функция	Значение
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-3075.3 ± 8.4
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	212.4 ± 0.5
$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	229.8 ± 0.5
$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	36.43 ± 0.07
$\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	-693.3 ± 1.6
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-2868.7 ± 8.6
$\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$-36.7 \pm 0.6^*$
$\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-41.6

* Значение получено путем построения зависимости величин $\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ$ [40] от ионного радиуса РЗЭ и экстраполяции к радиусу Лютеция.

Термическое расширение

Термическое расширение станната лютеция изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Дифрактограммы получены при восьми температурах в интервале 298–1273 К. Температурное изменение параметра a и объема кубической ячейки (табл. 1) описывается линейными зависимостями:

$$a(\text{\AA}) = 10.26 + 9.25 \times 10^{-5} T (R^2 = 0.9998), \quad (7)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 1081.2 + 0.0296 T (R^2 = 0.9999). \quad (8)$$

Коэффициент линейного термического расширения (КТР), рассчитанный по уравнению (9), является постоянным во всем изученном интервале температур:

$$\alpha_{298} (\text{K}^{-1}) = 1/a(298 \text{ K}) da(T)/dT = 8.97 \times 10^{-6}. \quad (9)$$

Коэффициенты термического расширения для других станнатов РЗЭ были экспериментально определены ранее методом высокотемпературной дилатометрии. В работе [45] представлена линейная зависимость КТР $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) от ионного радиуса РЗЭ. Путем экстраполирования этой зависимости к ионному радиусу лютеция ($R(\text{Lu}^{3+}) = 0.977 \text{\AA}$) получили для $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ значение $\alpha = 9.3 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В работе [46] продолжены исследования КТР станнатов, изученных в работе [45]. В исследовании приведены данные теоретического расчета КТР с применением метода теории функционала плотности. Вид модельной температурной зависимости $\alpha(T)$ существенно отличается от линейного. Для всех изученных станнатов величины КТР в интервале температур 300–1600 К, полученные теоретическим расчетом, ниже таковых, полученных экспериментально методом дилатометрии.

Таким образом, полученное нами значение $\alpha = 8.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ хорошо согласуется с величинами коэффициентов термического расширения, полученными другими методами для станнатов подгруппы иттрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурная зависимость теплоемкости станната лютеция со структурой пироклора в диапазоне температур 0–1871 К определена путем согласования данных, полученных методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. На основе сглаженных значений теплоемкости рассчитаны энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. Исходя из литературных и полученных в настоящей работе данных оценена энергия Гиббса образования станната лютеция из простых веществ ($\Delta_f G^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$) и составляющих его оксидов ($\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$) и проведена оценка термодинамической устойчивости станната лютеция в широком интервале температур. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определены параметр a и объем кубической элементарной ячейки в интервале температур 300–1273 К, а также коэффициент линейного термического расширения $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080068>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pruneda J.M., Artacho E.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 085107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085107>
2. *Boujnah M., Chavira E.* // Optic. Mater. 2020. V. 110. P. 110499.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110499>
3. *Pirzada M., Grimes R.W., Minervini L. et al.* // Solid State Ionics. 2001. V. 140. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00836-5)

4. Lang M., Zhang F., Zhang J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2010. V. 268. P. 2951. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.016>
5. Wang J., Xu F., Wheatley R.J. et al. // Mater. Des. 2015. V. 85. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.022>
6. Vassen R., Cao X., Tietz F. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
7. Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W. // Scripta Mater. 2013. V. 68 P. 727. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.010>
8. Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2633. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.030>
9. Wang Y., Gao Bo, Wang Q. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 15405. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05104-5>
10. Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Green M.L.H. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. P. 1667. <https://doi.org/10.1039/C39890001667>
11. Srivastava A.M. // Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 881. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.021>
12. Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J. // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 58. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277>
13. Brisse F., Knop O. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 6. P. 859. <https://doi.org/10.1139/v68-148>
14. Vandenborre M.T., Husson E., Chatry J.P., Michel D. // J. Raman Spectrosc. 1983. V. 14. № 2. P. 63. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250140202>
15. Chen Z.J., Xiao H.Y., Zu X.T. et al. // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 42 P. 653. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.09.01>
16. Whinfreyd C., Eckar O., Tauber A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 2695. <https://doi.org/10.1021/ja01496a010>
17. Kong L., Karatchevtseva I., Blackford M.G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 9. P. 2994. <https://doi.org/10.1111/jace.12409>
18. Zhang F., Chen M., Zhang Sh. et al. // CALPHAD. 2021. V. 72. P. 102248. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102248>
19. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 102. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010145>
20. Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 60. № 12. С. 1668. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2012020X>
21. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1615. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100543>
22. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
23. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 513. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17050050>
24. Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибаккин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
25. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
26. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
27. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. NBS. 1982. V. 87. № 2. P. 159. <http://doi.org/10.6028/jres.087.012>
28. Merkushev A.O., Aung T., Mo Z.E. // Glass Ceram. 2011. V. 67. № 11–12. P. 347. <https://doi.org/10.1007/s10717-011-9295-y>
29. Whinfrey C.G., Tauber A. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 3. P. 755.
30. Lobenstein H.M., Zilber R., Zmora H. // Phys. Lett. 1970. V. 33A. P. 453. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(70\)90604-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90604-3)
31. Powell M., Sanjeewa L.D., McMillen C.D. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 4920. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01889>
32. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. // Геохимия. 2004. № 10. С. 1096.
33. Zhang Y., Jung In-Ho. // CALPHAD. 2017. V. 58. P. 169. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
34. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
35. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // CALPHAD. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
36. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
37. Печковская К.И., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 476. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22040158>
38. Bissengaliyeva M.R., Knyazev A.V., Bespyatov M.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 165. P. 106646. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106646>
39. Saha S., Singh S., Dkhil B. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 214102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.214102>
40. Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343. <https://doi.org/10.1021/jp055266c>
41. Kowalski P.M. // Scripta Mater. 2020. V. 189 P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.048>
42. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

43. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: 1965–1982.
44. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <http://doi.org/10.1063/1.4825256>
45. Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W. // Scripta Mater. 2013. V. 69. P. 401. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.030>
46. Zhixue Q., Chunlei W., Wei P. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 2939. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.057>

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LUTETIUM STANNATE $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ IN THE TEMPERATURE RANGE 0–1871 K

M. A. Ryumin^{a,*}, A. V. Tyurin^a, A. V. Khoroshilov^a, G. E. Nikiforova^a, K. S. Gavrichev^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Lutetium stannate with a pyrochlore structure was synthesized using solid state reaction route. The heat capacity of the polycrystalline $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ in the temperature range 7.99–1871 K was measured by adiabatic and differential scanning calorimetry methods. Entropy, enthalpy change, and derived Gibbs energy were calculated from the smoothed heat capacity data. The Gibbs free energy of Lutetium stannate from simple substances was estimated, using the $\Delta_f S^\circ(T)$ values obtained in this work and the $\Delta_f H^\circ(T)$ values from the literature. The temperature dependence of the cubic crystal lattice parameter and the value of the coefficient of thermal expansion in the temperature range 300–1273 K were determined by high-temperature X-ray diffraction.

Keywords: stannates, lutetium, heat capacity, thermal expansion

УДК 544.344.015.3: 546.24

СИСТЕМА $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

© 2024 г. Э. Н. Оруджлу^а, Т. М. Алекперова^б, М. Б. Бабанлы^{б, с, d, *}

^аАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, AZ-1010 Азербайджан

^бБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1048 Азербайджан

^сИнститут катализа и неорганической химии, Азербайджан, пр-т Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143 Азербайджан

^dАзербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ-1001 Азербайджан

*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии исследованы сплавы системы $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, синтезированные по специальной методике, позволяющей получать их в состоянии, максимально близком к равновесному. Построены диаграмма твердофазных равновесий, проекция поверхности ликвидуса, некоторые внутренние политермические сечения и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон— и моновариантных равновесий. Установлено, что моновариантные равновесия на кривых, исходящих из перитектических и эвтектической точек боковой системы $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$, претерпевают трансформации в определенных точках перехода. Вблизи теллуристого угла концентрационного треугольника выявлен каскад нонвариантных переходных реакций, характеризующих совместную кристаллизацию двухфазных смесей теллуридных фаз и элементарного теллура.

Ключевые слова: теллуриды германия-висмута, материалы с фазовой памятью, топологический изолятор, фазовая диаграмма, тетрадимитоподобные слоистые фазы

DOI: 10.31857/S0044457X24080079, EDN: XKKGKS

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые тройные соединения с тетрадимитоподобной структурой, образующиеся в системах $\text{A}^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$ ($\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{B}^{\text{V}} = \text{Sb}, \text{Bi}$), давно находятся в сфере внимания исследователей как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [1–9]. Открытие в начале нашего столетия нового квантового состояния вещества — топологического изолятора [10, 11] — дало новый импульс к изучению этих соединений. В ряде работ [12–21], посвященных изучению соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_4$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_4\text{Te}_7$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_6\text{Te}_{10}$ и др., показано, что они являются трехмерными топологическими изоляторами и весьма перспективны для применения в спинтронике, квантовых компьютерах, сканирующих устройствах, используемых в медицине, системах безопасности и т.д. Кроме того, исследования последних лет показали, что теллуриды

германия с сурьмой и висмутом относятся к классу материалов с фазовой памятью. Эти материалы, обладающие обратимым фазовым переходом между аморфным и кристаллическим состояниями, в настоящее время рассматриваются в качестве потенциальной энергонезависимой альтернативы традиционной флэш-памяти, а некоторые из них нашли применение как оптические фильтры и компоненты памяти [22–28].

На начальном этапе исследований по разработке новых сложных фаз, в частности халькогенидных, важную роль играют данные по фазовым равновесиям в соответствующих системах [29–31].

Исследованию фазовых равновесий в системах $\text{A}^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$, в частности $\text{Ge}-\text{Bi}-\text{Te}$, посвящены многочисленные работы [32–37], часть которых обобщена в [38]. Согласно [32], фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ указанной

системы характеризуется образованием соединений Ge₃Bi₂Te₆, GeBi₂Te₄ и GeBi₄Te₇, плавящихся с разложением по перитектическим реакциям, а также широких областей твердых растворов на основе обоих исходных бинарных соединений. В работе [33] построены политермические разрезы Ge-Bi₂Te₃, часть разреза GeTe-BiTe и проекция поверхности ликвидуса в области составов Ge-GeTe-Bi₂Te₃-Bi, изучена также растворимость на основе Bi₂Te₃ и BiTe. В работе [34] для твердых растворов на основе GeTe исследованы различные зависимости состав-свойство и построена изотерма растворимости при 770 К. В [35] приведены результаты термодинамического исследования некоторых тройных соединений системы GeTe-Bi₂Te₃ методом калориметрии. Фазовые равновесия в системе Ge-Bi-Te при температурах 570–770 К исследованы авторами [36] методами рентгенофазового анализа и металлографии. Эту серию исследований завершает работа [37], в которой на основе критического анализа данных по фазовым равновесиям в системе Ge-Bi-Te и ее боковым бинарным системам представлено топологическое изображение фазовой диаграммы, использованное для построения политермических и изотермических разрезов, в также поверхности ликвидуса указанной тройной системы.

В начале нашего столетия была опубликована серия работ, в которых представлены результаты детальных рентгенографических исследований указанной системы [39–41]. Авторы [40], приняв за основу фазовую диаграмму системы GeTe-Bi₂Te₃, построенную в [32], представили ее компилятивную фазовую диаграмму, на которой помимо указанных тройных соединений отмечены составы некоторых других тройных соединений без указания характера и температур их образования.

В обзорной статье [29] на основании критического анализа имеющейся литературы показано, что данные по фазовым диаграммам большинства систем A^{IV}Te-B^V₂Te₃ противоречивы и нуждаются в уточнении. В связи с этим нами предприняты повторные детальные исследования фазовых равновесий в некоторых системах типа A^{IV}Te-B^V₂Te₃ с применением специально разработанной методики синтеза равновесных образцов [42–46].

Согласно новой версии (рис. 1) фазовой диаграммы системы GeTe-Bi₂Te₃ [46], она характеризуется наличием шести тройных соединений и ограниченных областей твердых растворов на основе исходных соединений. Соединения Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀ плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям при тем-

пературах 863, 854, 848 и 843 К, а соединения Ge₄Bi₂Te₇ и Ge₃Bi₂Te₆ разлагаются по твердофазной реакции. Показано, что между α₁- и α₂-фазами на основе высоко- и низкотемпературной модификаций GeTe происходит морфотропный фазовый переход при составе ~9 мол. % Bi₂Te₃. Кристаллографические параметры тройных соединений [45, 46] приведены в табл. 1.

В работах [47, 48] методом ЭДС определены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных соединений.

Для разработки методов направленного синтеза сложных фаз особенно важна информация об их поверхностях ликвидуса и процессах кристаллизации, поэтому мы продолжили исследование системы Ge-Bi-Te. Целью настоящей работы явилось построение проекции поверхности ликвидуса, изотермического сечения при 300 К и некоторых политермических сечений фазовой диаграммы в области составов GeTe-Bi₂Te₃-Te.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов проводили в два этапа. Сначала сплавлением элементарных германия (CAS 7440–56–4), висмута (CAS 7440–69–9) и теллура (CAS 13494–80–9) высокой степени чистоты в вакуумированных до давления ~10⁻² Па кварцевых ампулах синтезировали бинарные соединения GeTe

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз в системе GeTe-Bi₂Te₃ [45, 46]

Состав	Сингония, пр. гр., параметры решетки, Å
GeTe	Ромбоэдральная, $R\bar{3}m$, $a = 4.1628(3)$, $c = 10.6675(8)$
Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	Ромбоэдральная, $R\bar{3}m$, $a = 4.2638(2)$, $c = 73.271(3)$
Ge ₃ Bi ₂ Te ₆	Ромбоэдральная, $R\bar{3}m$, $a = 4.2730(3)$, $c = 62.634(4)$
Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	Тригональная, $P\bar{3}m1$, $a = 4.2986(2)$, $c = 17.335(3)$
GeBi ₂ Te ₄	Ромбоэдральная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3176(3)$, $c = 41.259(5)$
GeBi ₄ Te ₇	Тригональная, $P\bar{3}m1$, $a = 4.3556(2)$, $c = 23.928(4)$
GeBi ₆ Te ₁₀	Ромбоэдральная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3572(3)$, $c = 101.911(2)$
90 мол. % Bi ₂ Te ₃	Ромбоэдральная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3693(2)$, $c = 30.2132(2)$

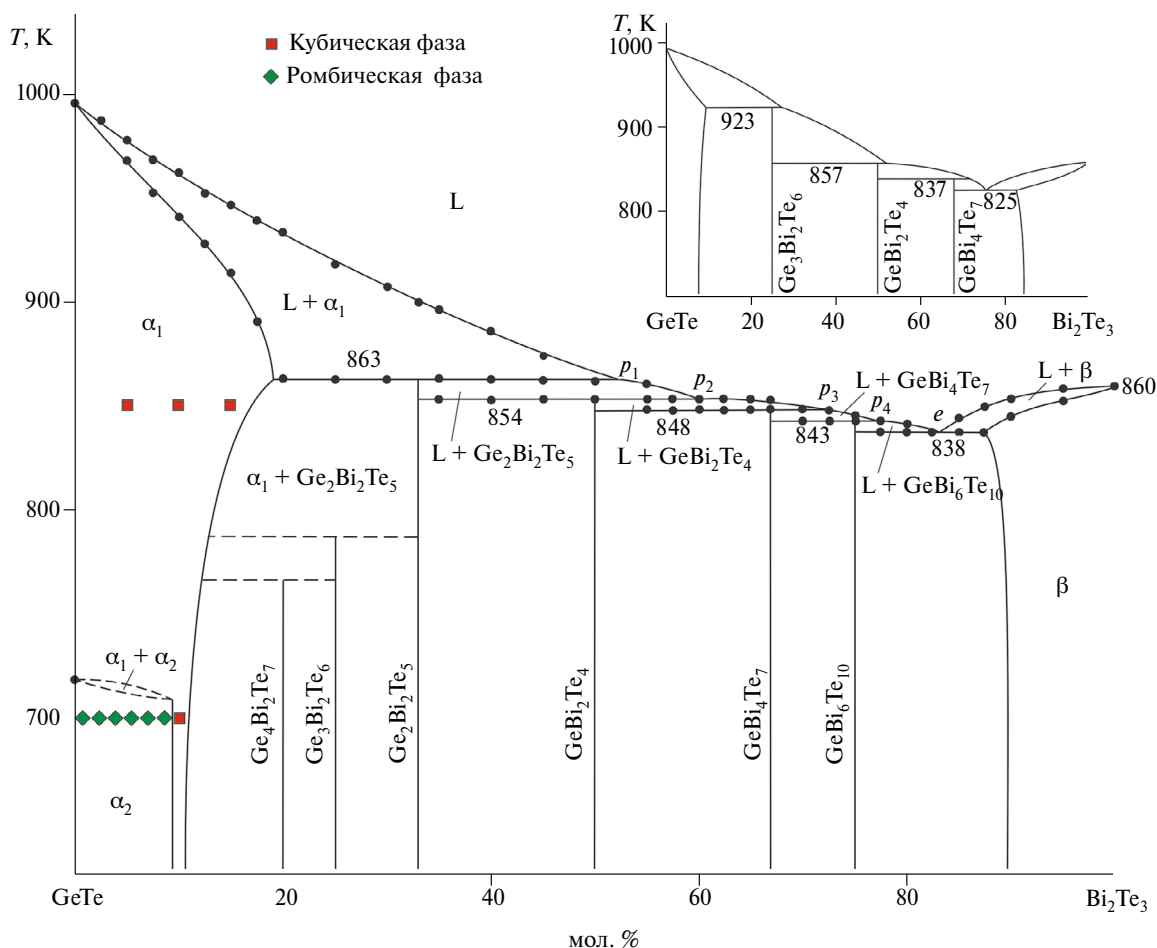


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы GeTe–Bi₂Te₃ [46]. В верхнем правом углу приведена T-x-диаграмма по данным [32].

и Bi₂Te₃ и идентифицировали их методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Затем сплавлением этих соединений и элементарного теллура в различных соотношениях также в вакуумированных кварцевых ампулах получали сплавы системы GeTe–Bi₂Te₃–Te.

На втором этапе синтеза мы исходили из данных [45, 46, 49, 50] о том, что объемные образцы слоистых тетрадимитоподобных фаз, полученные традиционным методом сплавления, даже после длительного (2000–3000 ч) термического отжига не достигают равновесного состояния. Это объясняется тем, что ван-дер-ваальсовы фазы, полученные в условиях неравновесной кристаллизации (обычное охлаждение расплава), в отличие от обычных объемных фаз, практически не претерпевают изменений при дальнейшей термической обработке из-за очень слабой диффузии между слоями. С учетом этого в вышеуказанных работах для обеспечения высокой степени дисперсности сплавов, содержащих слоистые фазы, образцы после

сплавания были закалены от жидкого состояния с последующим термическим отжигом.

В настоящей работе образцы после сплавления были закалены из жидкого состояния (в интервале температур 900–1050 К в зависимости от состава) вбрасыванием ампул в ледяную воду, а затем подвержены термическому отжигу при 620 К в течение 1000 ч и охлаждены в режиме выключенной печи.

Методы. Исследования проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ДТА образцов в вакуумированных кварцевых сосудах проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Netzsch 404 F1 Pegasus System и на установке многоканального ДТА, собранной на основе электронного регистратора данных TC-08 Thermocouple Data Logger. Порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре Bruker D8 с CuK-излучением в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. Индексирование дифрактограмм и уточнение

параметров решетки проводили с помощью программного обеспечения Toras 4.2 методом Le Bail. СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании совокупности данных ДТА, РФА и СЭМ отожженных образцов по различным сечениям (рис. 2) с использованием литературных данных по боковым системам GeTe–Te [51, 52], Bi₂Te₃–Te [52] и GeTe–Bi₂Te₃ [46] получена взаимосогласованная картина фазовых равновесий в подсистеме GeTe–Bi₂Te₃–Te (рис. 3–10, табл. 2).

Ниже в тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз: α_1 и α_2 – твердые растворы на основе высокотемпературной и низкотемпературной модификаций GeTe, β – твердые

растворы на основе Bi₂Te₃, I–VI – тройные соединения Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀ соответственно (рис. 3).

Диаграмма твердофазных равновесий. Диаграмма твердофазных равновесий при комнатной температуре (рис. 3) характеризуется наличием стабильных коннод между элементарным теллуром и всеми кристаллическими фазами граничной системы GeTe–Bi₂Te₃. Области гомогенности тройных соединений I–IV не превышают ~1 мол. % [45, 46], поэтому соответствующие двухфазные состояния практически вырождены в конноды типа тройное соединение–элементарный теллур.

Таблица 2. Нон- и моновариантные равновесия в системе GeTe–Bi₂Te₃–Te

Точки и кривые на рис. 6	Равновесие	T, К
p_1	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	863
p_2	$L + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4$	854
p_3	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$	848
p_4	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$	843
e_1	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \beta$	838
e_2	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Te}$	653
e_3	$L \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	686
U_1	$L + \beta \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	677
U_2	$L + \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	670
U_3	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	662
U_4	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	653
E	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	645
p_1K_1	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	863–815
p_2K_2	$L + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4$	854–827
p_3K_3	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$	848–830
p_4K_4	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$	843–830
e_1K_5	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \beta$	838–830
K_5U_1	$L + \beta \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$	830–677
K_4U_2	$L + \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$	830–670
K_3U_3	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4$	830–662
K_2U_4	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	827–653
K_1E	$L \leftrightarrow \alpha_1 (\alpha_2) + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	815–645
e_3U_1	$L \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	686–677
U_1U_2	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	677–670
U_2U_3	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	670–662
U_3U_4	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	662–653
U_4E	$L \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	653–638
e_2E	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Te}$	653–638

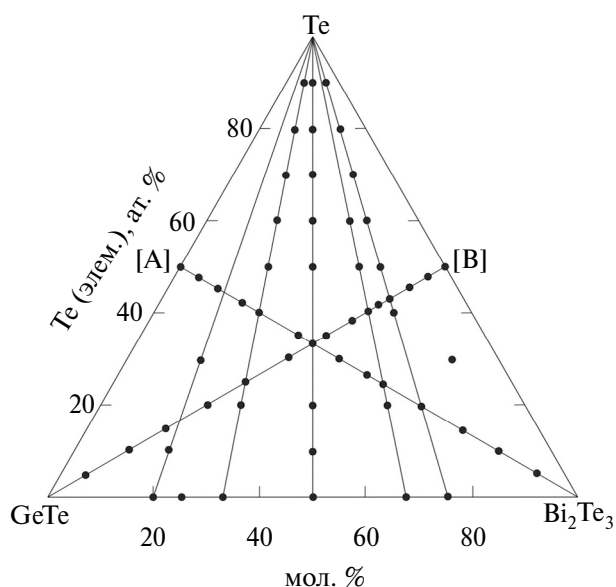


Рис. 2. Изученные разрезы и составы сплавов.

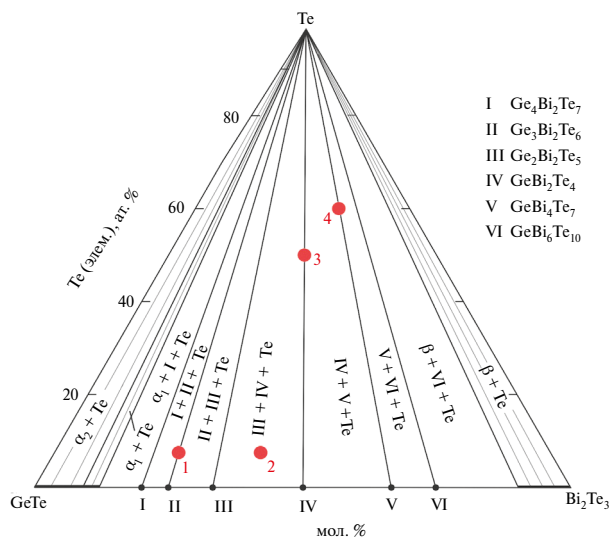


Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий в системе GeTe–Bi₂Te₃–Te.

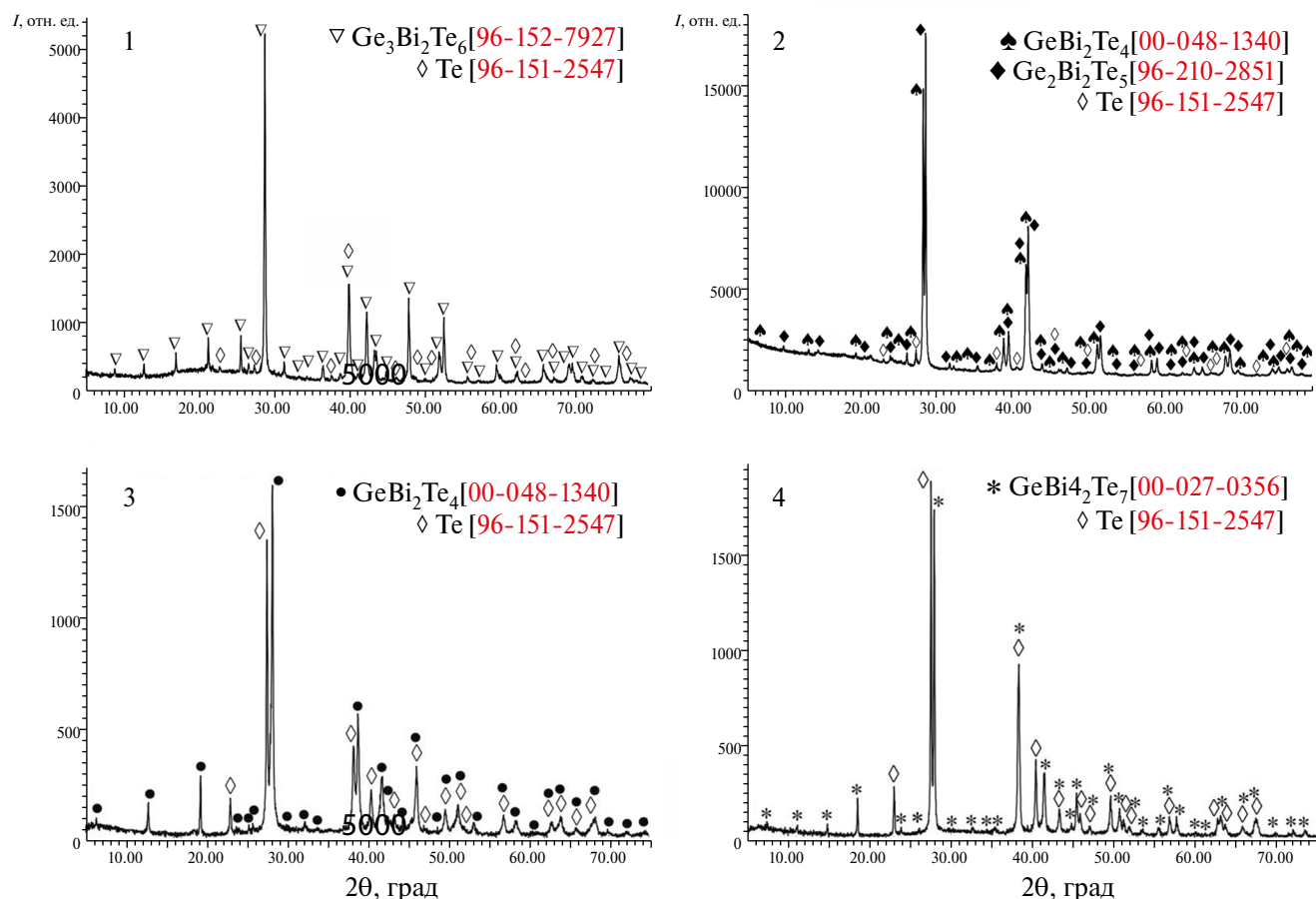


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов, указанных на рис. 3.

Фазовые области на рис. 3 подтверждены методами РФА и СЭМ. На рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы, на рис. 5 — СЭМ-изображения некоторых выборочных сплавов, состав которых указан на рис. 3.

Как видно из рис. 4, дифрактограммы сплавов, находящихся на коннодах, состоят из двухфазных смесей соответствующих тройных соединений и элементарного теллура, а дифракционная картина сплава **2** из трехфазной области $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ — GeBi_2Te_4 — Te содержит линии отражения всех трех сосуществующих фаз.

Поверхность ликвидуса. Ликвидус данной системы (рис. 6) состоит из семи поверхностей первичной кристаллизации фаз. Наиболее широкие поля (1) и (2) относятся к $\alpha_1(\alpha_2)$ - и β -твердым растворам соответственно. Поля (3)—(6), расположенные между этими поверхностями, относятся к первичной кристаллизации соединений III—VI из расплава. Эти поверхности имеют вид узких полос, направленных от граничной системы GeTe — Bi_2Te_3 в сторону теллурического угла концентрационного треугольника.

Поля первичной кристаллизации фаз разграничены рядом кривых и точек, отражающих моно- и невариантные равновесия. Типы и температуры указанных равновесий приведены в табл. 2.

Согласно нашим данным (рис. 6), на всех кривых, исходящих из перитектических (p_1 — p_4) и эвтектической (e_1) точек боковой системы GeTe — Bi_2Te_3 , в определенных переходных точках (K_1 — K_5) происходит трансформация типов моновариантных равновесий.

Подобные трансформации связаны с особенностями фазовых равновесий в граничных составляющих исследуемой системы. В боковой системе GeTe — Bi_2Te_3 температуры перитектик (p_1 — p_4) и эвтектики (e_1) уменьшаются в направлении от GeTe к Bi_2Te_3 . В то же время температура эвтектики e_2 (653 K) [37] в боковой системе GeTe — Te значительно ниже эвтектики e_3 (686 K) [38] в боковой системе Bi_2Te_3 — Te . С другой стороны, полученные нами данные ДТА показывают, что температуры точек невариантных равновесий с участием элементарного теллура также уменьшаются в направлении от эвтектики e_3 к $e_3 \rightarrow U_1 \rightarrow U_2 \rightarrow U_3 \rightarrow U_4 \rightarrow E$ и достигают

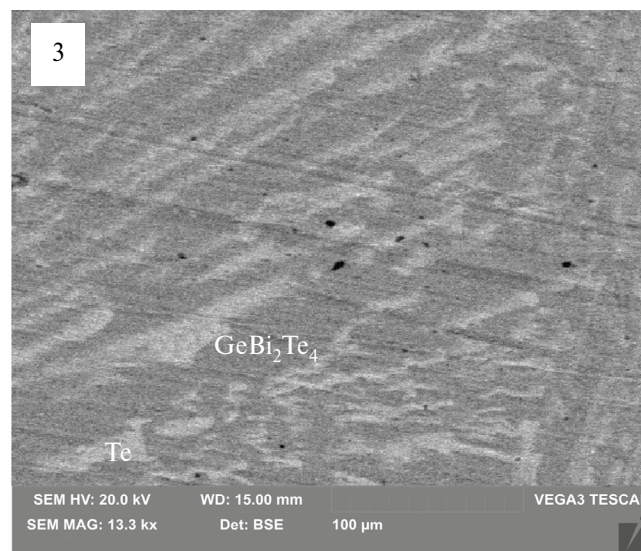
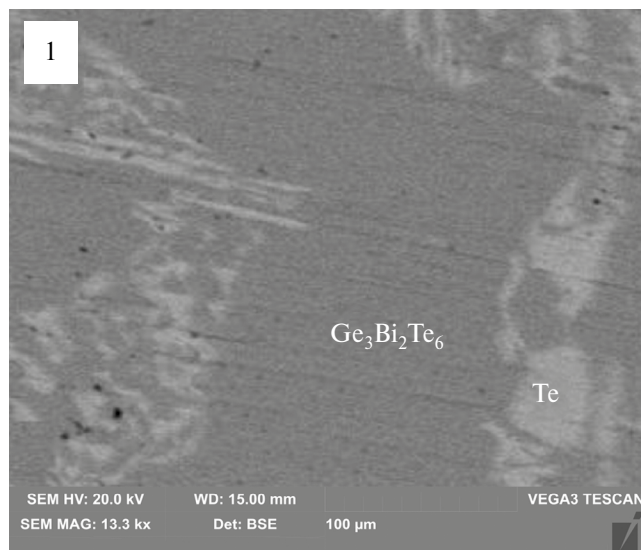


Рис. 5. СЭМ-изображения некоторых сплавов, указанных на рис. 3.

минимального значения в точке тройной эвтектики E (645 K) (рис. 6, табл. 2). Таким образом, направления изменения температур невариантных равновесий по боковой системе GeTe-Bi₂Te₃ и вблизи теллурического угла треугольника Гиббса противоположны. Это делает неизбежным трансформацию типов моновариантных равновесий на кривых, исходящих из точек p_1, p_2, p_3, p_4 и e_1 [53, 54]. С учетом этого в табл. 2 указанные кривые разделены на две серии кривых, переходящих друг в друга в переходных точках K_1-K_5 (рис. 6).

Рассмотрим некоторые кривые моновариантных равновесий. В определенной области (p_1K_1) кривой p_1E имеет место перитектическое равновесие $L + \alpha \leftrightarrow III$. При пересечении этой кривой стабиль-

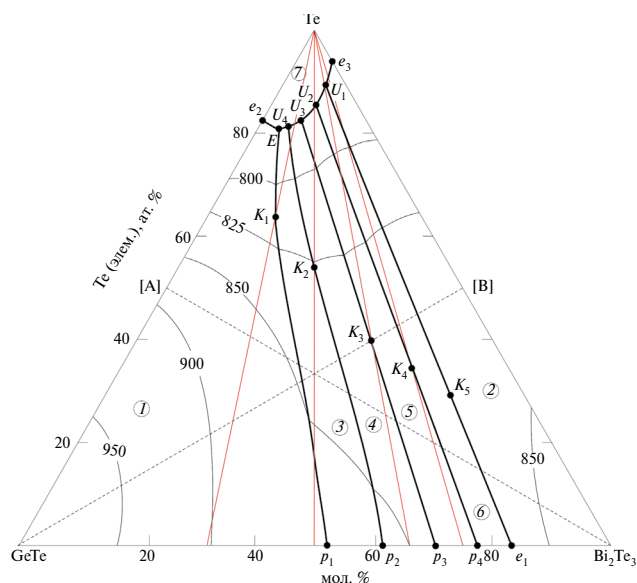


Рис. 6. Поверхность ликвидуса системы GeTe-Bi₂Te₃-Te. Поля первичной кристаллизации: 1 – α_1 (α_2); 2 – β ; 3 – Ge₂Bi₂Te₅; 4 – GeBi₂Te₄; 5 – GeBi₄Te₇; 6 – GeBi₆Te₁₀; 7 – Te.

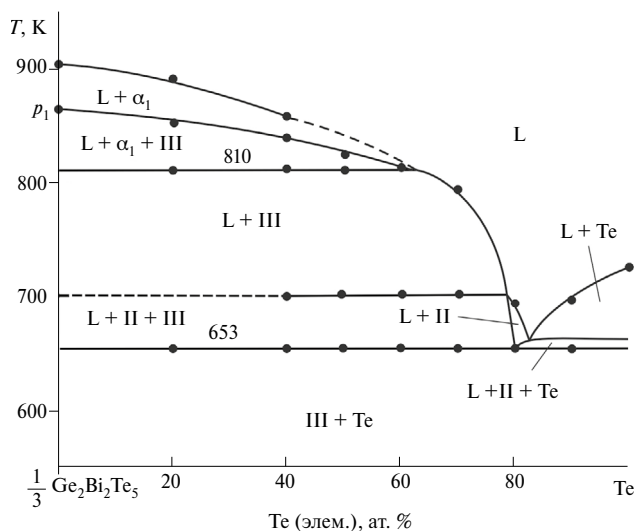


Рис. 7. Политермический разрез Ge₂Bi₂Te₅-Te фазовой диаграммы системы GeTe-Bi₂Te₃-Te.

ного сечения III-Te (точка K_1) указанное равновесие переходит в эвтектическое $L \leftrightarrow \alpha + III$ (отрезок K_1E на кривой p_1E).

Аналогичная трансформация происходит на кривой p_2U_4 . Перитектическое равновесие $L + III \leftrightarrow IV$ в интервале p_2K_2 в точке K_2 переходит сначала в эвтектическое ($L \leftrightarrow III + IV$), а затем в перитектическое равновесие $L + IV \leftrightarrow III$ (кривая K_2U_4).

Для наглядной демонстрации процессов кристаллизации и уточнения хода кривых моновариантных равновесий и координат невариантных точек

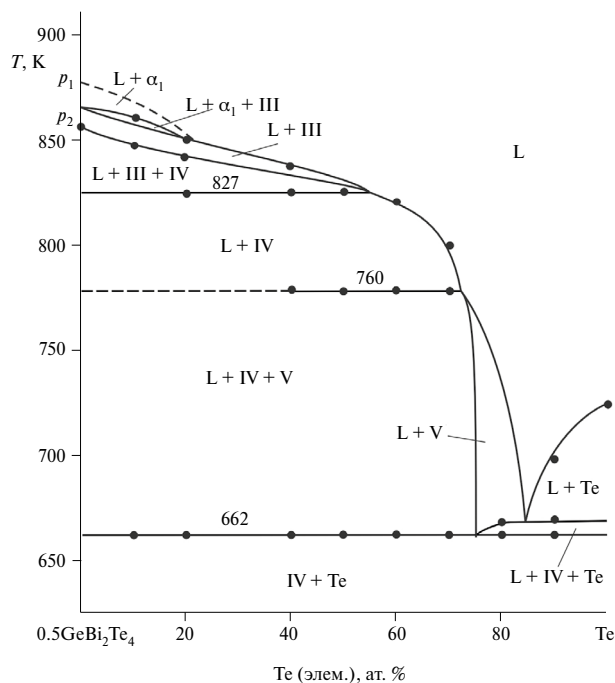


Рис. 8. Политермический разрез GeBi_2Te_4 –Te фазовой диаграммы системы GeTe – Bi_2Te_3 –Te.

целесообразно рассмотреть некоторые политермические сечения фазовой диаграммы (рис. 7–12).

Политермические разрез фазовой диаграммы. Интерпретация данных ДТА нагревания отожженных образцов с учетом проекции поверхности ликвидуса (рис. 6) и диаграммы твердофазных равновесий (рис. 3) позволила построить схематические T – x -диаграммы некоторых сечений фазовой диаграммы. Четыре ($\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ –Te, GeBi_2Te_4 –Te, GeBi_4Te_7 –Te и $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ –Te) из шести рассмотренных сечений стабильны ниже солидуса. Два других разреза – GeTe –[B] и [A]– Bi_2Te_3 ([A] и [B] – сплавы с соотношением 1 : 1 компонентов граничных систем GeTe –Te и Bi_2Te_3 –Te соответственно) – пересекают поля первичной кристаллизации практически всех фаз и отражают большинство нон- и моновариантных равновесий.

Разрез $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ –Te (рис. 7). Сравнение с поверхностью ликвидуса (рис. 6) показывает, что этот разрез проходит через поля первичной кристаллизации фаз α_1 , III, V и элементарного теллура. После первичной кристаллизации α_1 -фазы кристаллизация продолжается по перитектической реакции $L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{III}$ (рис. 6, кривая p_1K_2). В ходе этого процесса формируется трехфазная область $L + \alpha_1 + \text{III}$. После полного взаимодействия α_1 -фазы система переходит в двухфазное состояние $L + \text{III}$. Затем кристаллизация протекает по перитектической кривой K_2U_4 (рис. 7, горизонталь

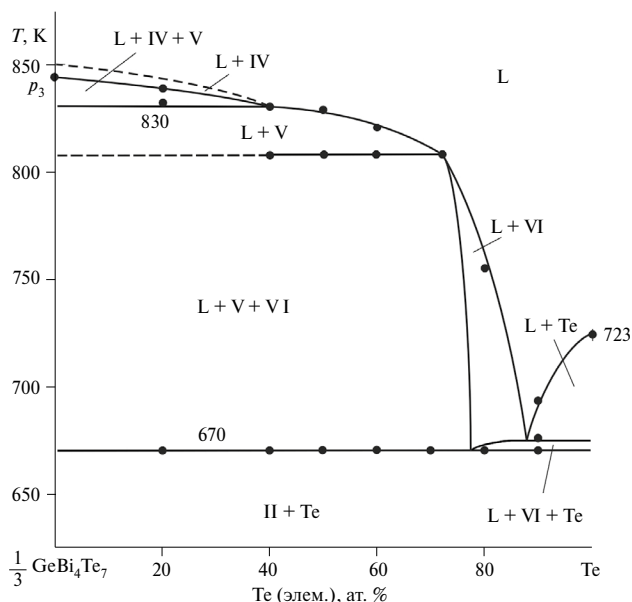


Рис. 9. Политермический разрез GeBi_4Te_7 –Te фазовой диаграммы системы GeTe – Bi_2Te_3 –Te.

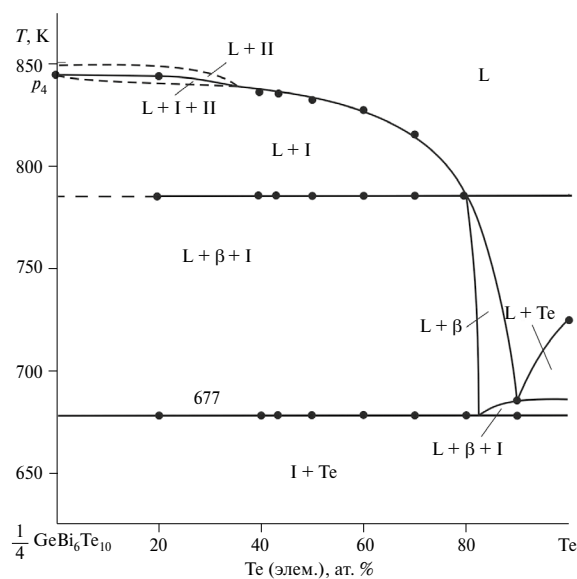


Рис. 10. Политермический разрез $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ –Te фазовой диаграммы системы GeTe – Bi_2Te_3 –Te.

при 720 K), в результате которой образуется трехфазная область $L + + \text{III} + \text{IV}$.

В богатой элементарным теллуром области после первичной кристаллизации теллура при ~660 K начинается моновариантный эвтектический процесс $L \leftrightarrow \text{IV} + \text{Te}$ (рис. 6, кривая U_3U_4). Кристаллизация по всему разрезу завершается при 653 K по нонвариантной переходной реакции U_4 и образуется двухфазная смесь $\text{IV} + \text{Te}$.

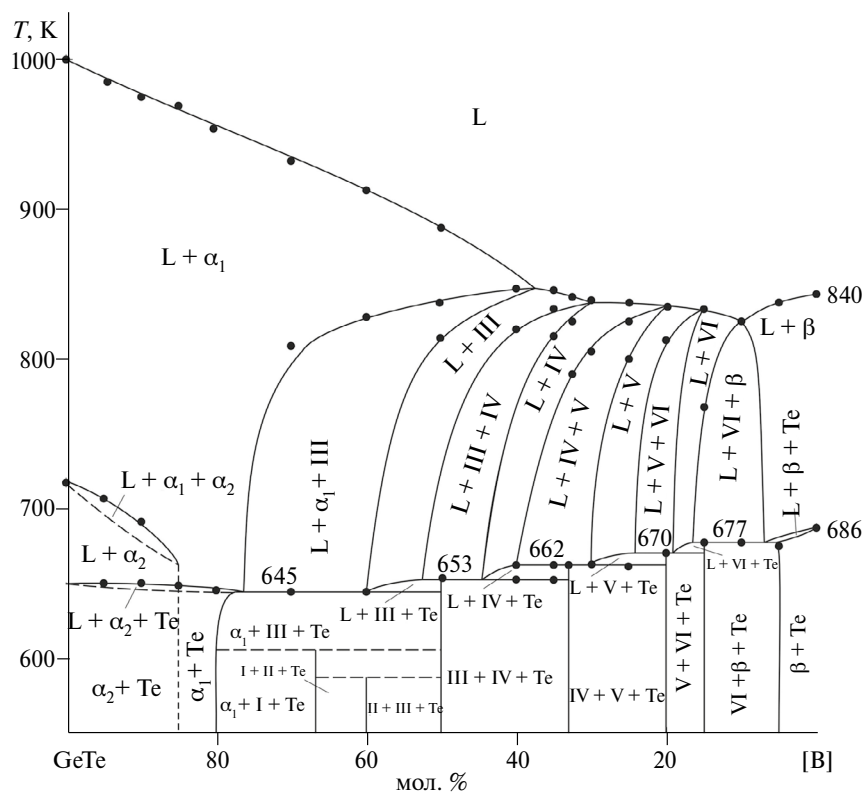


Рис. 11. Политермический разрез GeTe–[B] фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃–Te.

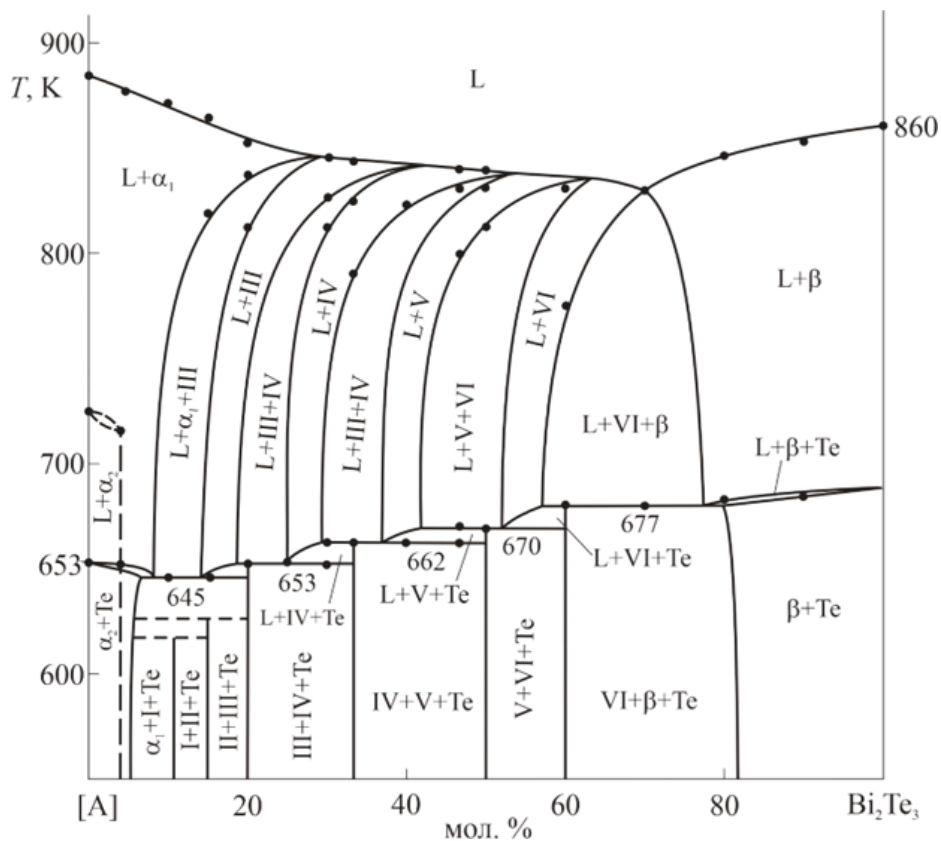


Рис. 12. Политермический разрез Bi₂Te₃–[A] фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃–Te.

Последовательность процессов кристаллизации по трем другим разрезам, соединяющим тройные соединения с элементарным теллуром (рис. 8–10), можно определить сопоставлением их с рис. 3, 6. Несмотря на то, что все они стабильны в субсолидусе, процессы кристаллизации имеют сложный многоступенчатый характер.

Разрез GeTe–[В] (рис. 11) пересекает поля первичной кристаллизации всех фаз, кроме элементарного теллура (рис. 6), а ниже солидуса проходят все фазовые области системы (рис. 3). Наибольшую протяженность имеет ликвидус α_1 -фазы. Области первичной кристаллизации других фаз разграничены с учетом рис. 6. Пары кривых, исходящих из точек 2–6 (рис. 11) и направленных в низкотемпературную область, отражают начало и конец моновариантных равновесий по кривым p_1K_1E (2), $p_2K_2U_4$ (3), $p_3K_3U_3$ (4), $p_4K_4U_2$ (5) и $p_1K_5U_1$ (6). Поля между указанными парами кривых отражают двухфазные равновесия $L + \text{III}$ (IV, V, VI) и $L + \beta$.

Указанные пары кривых моновариантных равновесий в интервале температур 645–677 К достигают кривые моновариантных равновесий, исходящих из эвтектических точек e_2 и e_3 боковых систем и образуют серию точек, соответствующих составам расплавов в равновесных переходных (U_1 , U_2 , U_3 , U_4) и эвтектическом (E) равновесиях (рис. 6). Этим равновесиям на рис. 11 соответствует каскад горизонталей при 677, 670, 662, 653 и 645 К соответственно.

Разрез [А]– Bi_2Te_3 (рис. 12). Характер фазовых равновесий в этом разрезе качественно аналогичен таковому на рис. 11. Разница состоит лишь в температурно-концентрационных интервалах первичной кристаллизации фаз и моновариантных равновесий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных данных, полученных в ходе изучения тщательно гомогенизированных сплавов методами ДТА, РФА и СЭМ, установлена картина фазовых равновесий в области составов $\text{GeTe–Bi}_2\text{Te}_3\text{–Te}$ системы Ge–Bi–Te . Построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К и проекция поверхности ликвидуса указанной подсистемы, а также ряд политермических сечений ее фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации семи фаз, в том числе четырех теллуридов германия-висмута, установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Показано, что моновариантные равновесия на кривых, исходящих из пертектических и эвтектической точек боковой системы $\text{GeTe–Bi}_2\text{Te}_3$, претерпевают трансформации в определенных

точках перехода. В области составов, богатых теллуром, в относительно узком температурном интервале кристаллизация протекает по каскаду нонвариантных переходных реакций, характеризующих совместную кристаллизацию двухфазных смесей III (IV, V, VI) + Te .

Данная работа завершает наши исследования по комплексному изучению фазовых равновесий и термодинамических свойств системы $\text{GeTe–Bi}_2\text{Te}_3\text{–Te}$, промежуточные фазы которой представляют значительный практический интерес как топологические изоляторы, термоэлектрики и материалы с фазовой памятью.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Азербайджанского фонда науки (грант № AEF-MCG-2022–1(42)-12/10/4-M-10).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1968. 616 с.
2. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEN003746>
3. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Кретова и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 54.
4. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 8616. <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>
5. Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 700. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/5/306>
6. Ma W., Record M.-C., Tian J. et al. // Materials. 2021. V. 4. P. 4086. <https://doi.org/10.3390/ma14154086>
7. Xu B., Feng T., Li Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 10938. <https://doi.org/10.1002/anie.201805890>
8. Yang X., Su X., Yan Y. et al. // J. Inorg. Mater. 2021. V. 36. P. 75. <http://dx.doi.org/10.15541/jim20200252>
9. Kihoi S.K., Shenoy U.S., Kahi J.N. // ACS Appl. Electron. Mater. 2023. V. 5. № 8. P. 4504. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00685>
10. Kane C.L., Moore J.E. // Physics World. 2011. V. 24. P. 32.
11. Moore J.E. // Nature. 2010. V. 464. P. 194. <https://doi.org/10.1038/nature08916>

12. *Heremans J.P., Cava R.J., Samarth N.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 17049.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>
13. *Politano A., Caputo M., Nappini S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21517.
<https://doi.org/10.1021/jp506444f>
14. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. 96. P. 235124.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235124>
15. *Hattori Y., Tokumoto Y., Edagawa K.* // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1. P. 074201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.074201>
16. *Pacile D., Eremin S.V., Caputo M. et al.* // Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett. 2018. P. 1800341.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
17. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2019. V. 100. № 19. P. 195127.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.195127>
18. *Jahangirli Z.A., Alizade E.H., Aliev Z.S. et al.* // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2019. V. 37. P. 062910.
<https://doi.org/10.1116/1.5122702>
19. *Wu Z., Liang G., Pang W.K. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 32. № 2. P. 1905632.
<https://doi.org/10.1002/adma.201905632>
20. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al.* // npj Quantum Mater. 2020. V. 5. P. 54.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
21. *Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. et al.* // Sci Rep. 2020. V. 10. P. 7957.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-64742-6>
22. *Tominaga J.* // MRS Bulletin. 2018. V. 43. P. 347.
<http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2018.94>
23. *Jones R.O.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2020. V. 101. P. 024103.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024103>
24. *Cao T., Wang P., Simpson R.E. et al.* // Prog. Quant. Electron. 2020. V. 74. P. 100299.
<https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100299>
25. *Wang D., Zhao L., Yu S. et al.* // Mater. Today. 2023. V. 68. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.08.001>
26. *Sun C.W., Youm M.S., Kim Y.T.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 446004.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/44/446004>
27. *Cui Y., Zhang Y., Cheng Zh.* // Adv. Opt. Mater. 2023. V. 11. P. 2300481.
<https://doi.org/10.1002/adom.202300481>
28. *Gavdush A.A., Komandin G.A., Bukin V.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2023. V. 134. P. 085103.
<https://doi.org/10.1063/5.0160772>
29. *West D.R.F.* Ternary Phase Diagrams in Materials Science. Boca Raton: CRC Press, 2019. 236 p.
30. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
31. *Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Imamaliyeva S.Z. et al.* // J. Phase Equilib. Diff. 2024.
<https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
32. *Abrikosov N.X., Danilova-Dobryakova G.T.* // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1965. № 1. P. 57.
33. *Abrikosov N.Kh., Danilova-Dobryakova G.T.* // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1970. V. 6. № 10. P. 1798.
34. *Розачева У.И., Лантев С.А., Дудкин Л.Д. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 11. С.1827.
35. *Skoropanov A.S., Valevsky B.L., Skums V.F. et al.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 90. P. 331.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87110-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87110-0)
36. *Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kretova M.A., Avilov E.S.* // J. Alloys Compd. 1996. V. 243. № 1–2. P. 194.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02394-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02394-8)
37. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Shelimova L.E. et al.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/BF02757921>
38. *Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И.* Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе Si, Ge, Sn, Pb. М.: Наука, 1991. 368 с.
39. *Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Kosyakov V.I.* // J. Struct. Chem. 2000. V. 41. № 1. P. 81.
<https://doi.org/10.1007/BF02684732>
40. *Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Zemskov V.S.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 3. P. 235.
<https://doi.org/10.1007/BF02757928>
41. *Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 5. P. 530.
42. *Seidzade A.E., Orujlu E.N., Doert T., Babanly M.B.* // J. Phase Equilib. Diff. 2021. V. 42. P. 373.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8>
43. *Gojayeva I.M., Babanly V.I., Aghazade A.I., Orujlu E.N.* // Azerbaijan Chem. J. 2022. № 2. P. 47.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-2-47-53>
44. *Orujlu E.N., Seidzade A.E., Babanly D.M.* // J. Solid. State Chem. 2024. V. 330. P. 124494.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124494>
45. *Alakbarova T.M., Meyer H.-J., Orujlu E.N. et al.* // Phase Transit. 2021. V. 94. № 5. P. 366.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
46. *Alakbarova T.M., Meyer H.-J., Orujlu E.N. et al.* // Condens. Matter Interphases. 2022. V. 24. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>
47. *Alakbarova T.M., Orujlu E.N., Babanly D.M. et al.* // Phys. Chem. Solid State. 2022. V. 23. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.25-33>
48. *Orujlu E.N., Babanly D.M., Alakbarova T.M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2024 (accepted).
49. *Hasanova G.S., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z. et al.* // JOM. 2021. V. 73. P.1511.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>

50. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Babanly D.M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2021.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
51. Bletskan D.I. // J. Ovonic Research. 2005. V. 1. № 5. P. 53.
52. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio: ASM International. Materials Park, 1990. V. 3. 3589 p.
53. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. P. 2331.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415130245>
54. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 2593.
<https://doi.org/10.1134/S003602441713013>

GeTe–Bi₂Te₃–Te SYSTEM

E. N. Orujlu^a, T. M. Alakbarova^b, M. B. Babanly^{b, c, d, *}

^a*Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, AZ-1010 Azerbaijan*

^b*Baku State University Baku, AZ-1048 Azerbaijan*

^c*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku AZ-1143 Azerbaijan*

^d*Azerbaijan State University of Economics Baku, AZ-1001 Azerbaijan*

^{*}*e-mail: babanlymb@gmail.com*

Alloys of the GeTe–Bi₂Te₃–Te system, synthesized using a special technique that makes it possible to obtain them in a state as close as possible to equilibrium, have been studied using the methods of differential thermal and X-Ray diffraction analysis, as well as scanning electron microscopy. A solid-phase equilibria diagram, a projection of the liquidus surface, some polythermal sections and an isothermal section at 300 K of the phase diagram were constructed. The fields of primary crystallization of phases, types and coordinates of non— and monovariant equilibria are determined. It has been established that monovariant equilibria on curves emanating from the peritectic and eutectic points of the GeTe–Bi₂Te₃ boundary system undergo transformations at certain transition points. Near the tellurium corner of the concentration triangle, a cascade of invariant transition reactions has been identified, characterizing the joint crystallization of two-phase mixtures of telluride phases and elemental tellurium.

Keywords: germanium-bismuth tellurides, phase memory materials, topological insulator, phase diagram, tetradymite-like layered phases

УДК [546.43:546.273:546.87]/[546.64:546.62:546.666]:544.232:544.015.4

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВИСМУТ-БАРИЙ-БОРАТНОГО СТЕКЛА И $\text{Er} : \text{YAG}$

© 2024 г. А. Д. Плехович^а, *, А. М. Кутыин^а, К. В. Балужева^а,
Е. Е. Росточкина^а, М. Е. Комшина^а, К. Ф. Шумовская^а

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, ул. Тропинина, 49,
Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Оригинальное сочетание термической активации с воздействием сильного неоднородного электрического поля превращает многокомпонентный раствор в прекурсор. Превращение аэрозоля в готовую шихту исключает стадию образования геля, его длительную сушку и последующий загрязняющий размол, обеспечивая присущий золь-гель методу молекулярный уровень смешения разнообразных компонентов. Методом синхронного термического анализа изучены фазовые, химические и другие термические проявления висмут-барий-боратной ($0.2\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{B}_2\text{O}_3-0.2\text{BaO}$) части шихты, шихты из компонентов ($\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$)AG, а также шихтового прекурсора, изначально объединяющего все необходимые компоненты стеклокерамики. Методом минимизации энергии Гиббса определены условия образования кристаллических фаз граната и бората иттрия, выявленных с помощью рентгенофазового анализа в образцах стеклокерамики, сформированных из ультрадисперсной шихты при различных температурах.

Ключевые слова: стеклокерамика, алюмоиттриевый гранат, висмут-барий-боратное стекло, синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24080085, EDN: XJOMOY

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачная стеклокерамика, проявляя синергию свойств кристаллов алюмоиттриевого граната (YAG) и боратного стекла в качестве известных преобразователей УФ-излучения в видимый и ИК-диапазоны, представляется весьма перспективным в этой области материалом, особенно ввиду того, что работа с высокотемпературным YAG по изготовлению таких преобразователей затруднительна. В связи с близкими значениями плотности и показателя преломления для получения оптически прозрачных стеклокристаллов на основе YAG подходит висмут-барий-боратное стекло. Предварительные исследования с использованием оригинального шихтового метода [1, 2] показали, что усложнение системы за счет взаимодействия компонентов стекла и граната с образованием боратов, с одной стороны, дает дополнительную ап-конверсионную (зеленая и красная) люминесценцию и люминесценцию в области 1.45–1.6 и 2.55–2.7 мкм при воздействии полупроводникового лазера на длине волны 975 нм, а с дру-

гой — требует развития средств управления синтезом стеклокристалла.

Современные компьютерные средства термодинамического анализа состояний многокомпонентных гетерофазных систем (ИВТАНТЕРМО [3], ТЕРРА (ранее АСТРА) [4, 5], CHEMCAD [6], Aspen HYSYS [7]) все более активно применяются в химии для описания транспортных реакций [8–10], процессов термолиза [11], химического осаждения [12], для оценки содержания структурных составляющих стекол и их вязкости [13, 14], расчета термодинамических характеристик расплавов [15, 16] и других лабораторных и промышленных процессов. Так, в работе [17] с помощью программы Thermo-Calc [18] проведен термодинамический анализ состава равновесных фаз в сплавах Ni–B, Ni–P(–Sn), Fe–Ni–P, Fe–Ni(–Cr)–P–B и Ni–W–P. В работе [19] дана оценка влияния температуры и избытка теллура на степень разложения теллурида германия(II).

Физико-химические свойства стеклообразующей системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, включая используемый

состав, исследованы в работах [20–23], где определена область стеклообразования и оптические свойства в зависимости от состава.

В работе [24] методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована кинетика кристаллизации, совмещенная с последующим плавлением образовавшихся фаз при изменении состава стеклообразующей системы $0.2\text{Bi}_2\text{O}_3-(0.8-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ при $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ мол. д. Выделенные при установленных температурах кристаллические фазы исследованы методом РФА.

YAG, легированный различными редкоземельными элементами, уже нашел свое коммерческое применение как лазерный материал. Однако исследовательский поиск его новых форм в работе [25] привел к получению керамического волокна при 1100°C , которое показало максимальную прочность на разрыв благодаря небольшому диаметру (10 мкм) и малому размеру частиц (23 нм). Новые формы YAG с дополнительными и улучшенными функциональными характеристиками в настоящее время востребованы на пути получения стеклокристаллических материалов с пассивными или активными оптическими свойствами для планарных устройств фотоники средствами аддитивной технологии.

Цель настоящей работы – получение ультрадисперсной стеклообразующей шихты на основе компонентов Er : YAG и висмут-барий-боратного стекла с изучением последующего синтеза стеклокерамики методами термического анализа и идентификацией фаз методом РФА; определение состава и условий образования кристаллических фаз в образцах стеклокерамики, сформированных при различных температурах, методом минимизации энергии Гиббса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стеклокристалла и его составляющих.

Синтез ультрадисперсной шихты проводили по разработанной методике на оригинальной лабораторной установке ультразвукового распыления многокомпонентного раствора. Улавливание и осаждение твердофазной дисперсии на термически контролируемую ($575\text{--}675\text{ K}$) и химически инертную поверхность осуществляли действием сильного неоднородного электрического поля. В работе использовали три варианта шихтового материала.

1. Исходным для первой шихты являлся раствор прекурсоров $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ квалификации “ос ч.” в бидистиллированной воде. Молярное соотношение оксидов соответствовало кристаллизационно устойчивому стеклу состава $0.2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}$

$0.6\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0.2\text{BaO}$, близкому по плотности и показателю преломления к эрбийзамещенному гранату.

2. Для шихты, соответствующей кристаллической составляющей, бинарный гидрозолю ($\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$)AG был синтезирован смешением индивидуально сформированных гидрозолей $\text{Al}_5(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_{12}$ и $\text{Y}(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_3$ в стехиометрическом соотношении граната. Более детальная схема синтеза приведена в работах [26, 27].

3. Для наработки стеклокристаллической шихты к сформированному бинарному гидрозолю из пункта 2 добавляли раствор 1 для стеклофазы в количестве молярного соотношения стеклокристалла $0.46(0.2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}0.6\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0.2\text{BaO})\text{--}0.54(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{AG}$.

Термический анализ. Образцы стеклокерамической шихты исследовали на приборе STA 409 PC LUX, откалиброванном с использованием эталонов: нитрата рубидия (RbNO_3), нитрата калия (KNO_3), перхлората калия (KClO_4), сульфата серебра (Ag_2SO_4), хлорида цезия (CsCl), хромата калия (K_2CrO_4), карбоната бария (BaCO_3), карбоната стронция (SrCO_3). Термографирование проводили в платиновых тиглях в потоке 80 мл/мин высокочистого и осушенного Ar при скорости нагрева 10 град/мин на образцах массой не более 30 мг.

Подготовку образцов для рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (излучение CuK_α , геометрия съемки на отражение, шаг сканирования 0.02° , интервал углов 2θ $10^\circ\text{--}60^\circ$) проводили в программно-управляемой печи. При температурной обработке (отжиге) образцы нагревали до заданных температур (1150, 1240 и 1425 K) со скоростью 15 град/мин, по достижении которых без изотермической выдержки переходили в контролируемое охлаждение до комнатной температуры со скоростью не более 20 град/мин.

Метод динамического рассеяния света. Размер стеклообразных частиц определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе частиц и ζ -потенциала NanoBrook 90 Plus Zeta (Brookhaven Instruments, USA).

Термодинамическое моделирование. Термодинамическое моделирование проводили при помощи авторской компьютерной программы (А.М. Кутын) Chemical Thermodynamics Calculator [28]. Моделирование многокомпонентных гетерогенных систем с химическими и фазовыми превращениями с использованием данной программы осуществляется посредством расчетов как равновесных, так и условно-равновесных состояний [29], включая

ассоциативные равновесия для описания неидеальных растворов. Алгоритм программы основан на методе минимизации энергии Гиббса.

Основу необходимых для расчетов стандартных термодинамических функций компонентов системы составляет банк данных ИВТАНТЕРМО. Отсутствующие сведения о стандартных энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкости и характеристиках переходов между состояниями для ряда компонентов были взяты из справочников [30–33]. При отсутствии исходных данных, в частности для тройных ассоциативных компонентов, аппроксимационные коэффициенты приведенной энергии Гиббса вычисляли по их более простым составляющим в рамках аддитивной схемы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аппарат синхронного термоанализа (СТА) использован для исследования процессов превращения индивидуальных стекло- и керамической составляющих, а также стеклокерамической ультрадисперсной шихты — продуктов одностадийного термического преобразования диспергируемого водного раствора соответствующих прекурсоров.

Результаты СТА для полученной нами стеклообразующей шихты $0.2\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{V}_2\text{O}_5-0.2\text{BaO}$ представлены на рис. 1. Температурное поведение теплоемкости с температурами характерных переходов между состояниями обозначено сплошной линией, термогравиметрическая (ТГ) потеря массы — пунктирной. Наличие расстеклования — перехода из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние при температурах $\sim 745\text{ K}$ (синяя линия) — свидетельствует о стеклообразном состоянии субмикронных частиц со средним размером $\sim 500\text{ нм}$, что подтверждается методом динамического рассеяния света. Отметим, что уменьшение массы на ТГ-кривой не более 5–7 мас. % свидетельствует о достаточно полном превращении исходных прекурсоров в стекло $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{BaO}$. Повышенный термический отклик образца, представленного синей кривой, обусловлен возможным разложением остатков наиболее устойчивого нитрата бария выше температуры расстекловывания, совмещенным со “слипанием” ультрадисперсных частиц.

На рис. 2 приведены СТА-кривые ксерогелей, полученных высушиванием бинарного гидрозоля состава $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$ при различных условиях. В первом случае убыль массы составляет 10–15 мас. %, во втором — 45–50 мас. %. Оставшаяся во втором образце вода и фрагменты кислот, используемых при синтезе, как показывает ТГ-кривая, могут быть

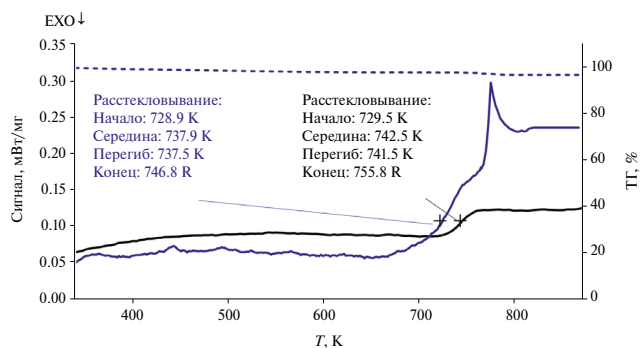


Рис. 1. СТА-кривая ультрадисперсного образца стекла $0.2\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{V}_2\text{O}_5-0.2\text{BaO}$ (синяя линия) и стекла такого же состава в форме диска из работы [24] (черная линия). Скорость нагрева 10 град/мин.

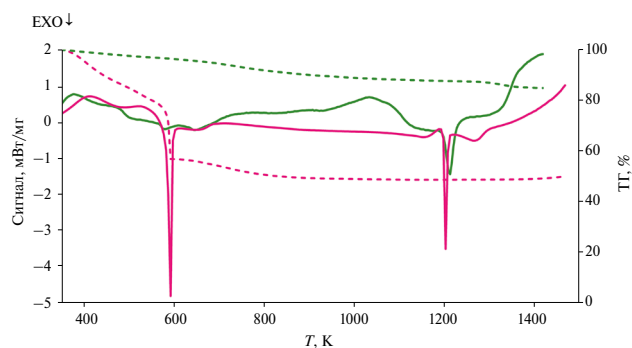


Рис. 2. СТА-кривые образцов шихты $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$ из гидрозоля состава $\text{Al}_5(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{Y}(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_3$: зеленые линии соответствуют одностадийному распылительному варианту синтеза ультрадисперсной шихты при 675 K, розовые линии отвечают шихте, полученной высушиванием бинарного гидрозоля при 425 K в сушильном шкафу с последующим диспергированием в планетарной мельнице.

удалены только при температуре $>575\text{ K}$. Однако в обоих случаях гранат формируется практически при одной температуре — около 1200 K, немного отставая для менее теплопроводящего ультрадисперсного образца, при этом его более широкий пик уменьшается по длине.

Из термограмм и рентгенофазового анализа следует, что процесс интенсивного формирования граната начинается при температуре 1125 K.

Рентгенофазовый анализ. На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов стеклокерамики после отжига при 1150–1425 K. В результате взаимодействия $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ISCD 067103) с оксидом бора V_2O_5 из стекла при 1150 K наблюдается образование дополнительных кристаллических фаз $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{BO}_3$ (ISCD 100015) и $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{BO}_6$ (ISCD 84966). Однако уже при 1240 K фаза $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{BO}_6$ не идентифицируется. Дальнейший рост темпе-

Таблица 1. Вычисленные параметры элементарной ячейки $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$, $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{BO}_3$ и $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{BO}_6$

Химическая формула, сингония, пр. гр.	Параметры элементарной ячейки		
	1150 К	1240 К	1425 К
$\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$ кубическая, $Ia\bar{3}d$	$a = 11.978(5) \text{ \AA}$ $V = 1718.4(8) \text{ \AA}^3$	$a = 11.9756(4) \text{ \AA}$ $V = 1717.5(2) \text{ \AA}^3$	$a = 11.9735(4) \text{ \AA}$ $V = 1716.6(2) \text{ \AA}^3$
$\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{BO}_3$ гексагональная, $P6\bar{c}2$	$a = 3.788(3) \text{ \AA}$ $c = 8.817(1) \text{ \AA}$ $V = 109.6(9) \text{ \AA}^3$	$a = 3.765(5) \text{ \AA}$ $c = 8.796(4) \text{ \AA}$ $V = 108.0(8) \text{ \AA}^3$	$a = 3.7645(2) \text{ \AA}$ $c = 8.7880(1) \text{ \AA}$ $V = 107.9(2) \text{ \AA}^3$
$(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{BO}_6$ моноклинная, $C2/m$	$a = 18.121(3) \text{ \AA}$ $b = 3.637(6) \text{ \AA}$ $c = 14.046(5) \text{ \AA}$ $\beta = 119.5(5)^\circ$ $V = 806(1) \text{ \AA}^3$	—	—

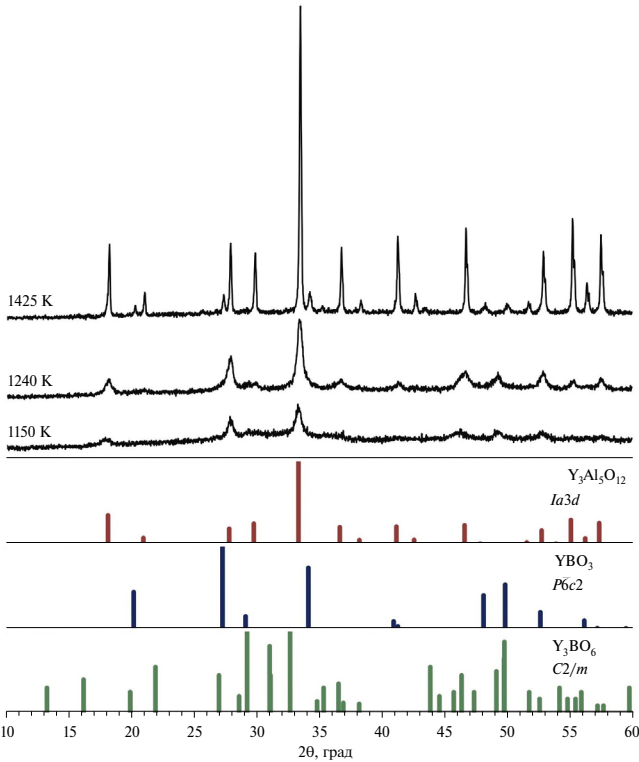


Рис. 3. Рентгенограммы образцов стеклокерамики после отжига при 1150, 1240 и 1425 К. Приведенные штрихдиаграммы соответствуют Y_3BO_6 (ICSD 84966), YBO_3 (ICSD 100015) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ICSD 067103).

ратуры обработки способствует более высокой степени кристалличности как целевой фазы граната $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Al}_5\text{O}_{12}$, так и небольшого количества сопутствующей примесной фазы бората эрбия-иттрия, при этом при температурах $>1175 \text{ K}$ содержание фазы граната увеличивается.

По приведенным рентгенограммам были рассчитаны параметры элементарной ячейки каждой идентифицированной кристаллической фазы (табл. 1).

При температурах 1150 и 1240 К интенсивность рефлексов значительно меньше, чем при 1425 К, что обуславливает разницу в погрешностях расчетов.

В изначально рентгеноаморфном гранате $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$ в составе стеклокерамики его кристаллическая фаза идентифицируется после обработки при 1150 К. Следовательно, формированию кристаллического граната соответствует первый из трех экзотермических пиков на красной линии термограммы рис. 4, пиковое значение которого достигается при температуре 1160 К. Для сравнения, соответствующее пиковое значение, отражающее процесс формирования индивидуального кристаллического граната из аморфного состояния на зеленой линии термограммы (рис. 3), равно 1210 К, что на 50° больше.

Таким образом, рекомендуемый режим термической обработки ультрадисперсной шихты для получения стеклокристалла по разработанной методике не превышает 1375 К.

Термодинамическое моделирование. Расчет содержания компонентов в гетерогенной системе $\text{YAG} + \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} + \text{газ}$ и характеристик равновесия осуществляли при равновесных условиях, близких к условиям получения стеклокристаллов (табл. 2).

Качественный состав конденсированной фазы был взят согласно фазовым диаграммам бинарных, псевдобинарных и тройных систем между элементами Al, Y, Ba, B, Bi и O [42–44]. Однако из-за отсутствия в литературе необходимой для расчетов термодинамической информации в качестве входных данных использовали лишь основные простые бораты, для которых недостающие сведения (в том числе аппроксимационные коэффициенты приве-

Таблица 2. Входные данные для термодинамических расчетов*

Характеристика	Значение
Температурный диапазон, К	700–2100
Общее давление, включая аргон, атм	1
Количественный состав конденсированной фазы	$0.54\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + 0.46[0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.6\text{B}_2\text{O}_3 - 0.2\text{BaO}]$
Качественный состав конденсированной фазы (твердое и жидкое состояния)	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [34], Y_2O_3 , YBO_3 [31], Bi_2O_3 , Al_2O_3 , BaO , B_2O_3 , AlBO_3 [35], Al_3BO_9 [36], $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ [37], $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ [38], BaB_2O_4 [39], BiBO_3 [40], $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ [41]
Состав газовой фазы	Ar , O , O_2 , O_3 , Y , YO , YO_2 , Y_2O_2 , Y_2O , Al , Al_2 , AlO , Al_2O , Al_2O_2 , Al_2O_3 , Ba , Ba_2 , BaO , Bi , Bi_2 , Bi_3 , Bi_4 , BiO , Bi_4O_6 , B , B_2 , BO , BO_2 , B_2O , B_2O_2 , B_2O_3

* Из-за недостатка необходимой термодинамической информации по редкоземельному эрбию он не учитывался в выполненных расчетах, поскольку его поведение в отношении образования оксидов и боратов подобно иттрию. При этом присутствующая в системе часть эрбия как бы замещалась иттрием.

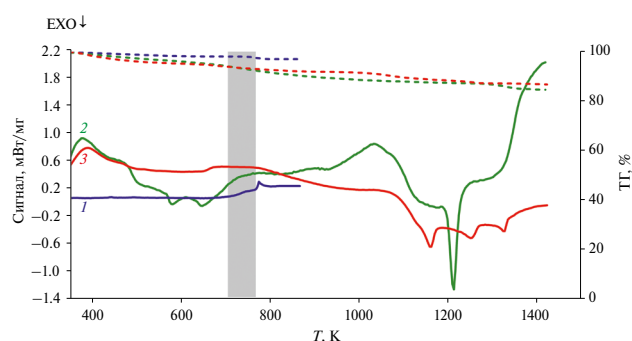


Рис. 4. Сравнение СТА-кривых синтезированных в одинаковых условиях трех вариантов ультрадисперсной шихты: 1 – стекла $0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.6\text{B}_2\text{O}_3 - 0.2\text{BaO}$ (рис. 1), 2 – ксерогеля $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$ (рис. 2) и 3 – шихтового прекурсора, изначально объединяющего все компоненты стеклокерамики $0.46(0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.6\text{B}_2\text{O}_3 - 0.2\text{BaO}) - 0.54\text{Er:YAG}$. Серым цветом выделен температурный интервал расстекловывания для кривых 1 и 3.

денной энергии Гиббса) были получены в рамках аддитивной схемы по более простым составляющим. Вместе с тем приведенное термодинамическое моделирование, коррелируя с данными РФА, конкретизирует температурную зависимость соотношений фаз и компонентов при образовании стеклокристалла, показывая преобладающее содержание YAG и наличие $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{BO}_3$, при используемых ограничениях (см. примечание к табл. 2) в термодинамическом расчете заменяемого близким по энергетике соединением YBO_3 , но по уточненным данным РФА не учитывает бората $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{BO}_6$.

Расплав исследуемой системы $\text{YAG} + 0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.6\text{B}_2\text{O}_3 - 0.2\text{BaO}$, включая его переохлажденную часть, был представлен в виде ассоциированных растворов жидкофазных компонентов.

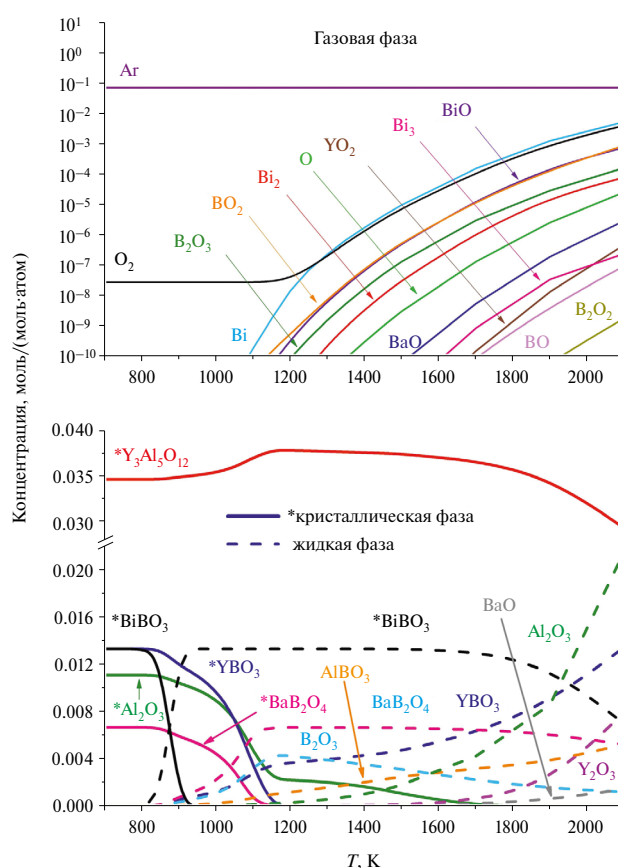


Рис. 5. Равновесный состав стеклокристаллов $0.54\text{YAG} + 0.46[0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.6\text{B}_2\text{O}_3 - 0.2\text{BaO}]$. В нижней части рисунка – отдельно кристаллизующиеся фазы и компоненты ассоциированного раствора (расплава).

Как видно из рис. 5, взаимодействие YAG с компонентами стекла $0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.6\text{B}_2\text{O}_3 - 0.2\text{BaO} = 0.4\text{BiBO}_3 - 0.2\text{BaB}_2\text{O}_4 - 0.2\text{B}_2\text{O}_3$, кроме входящих в его состав боратов висмута и бария, приводит к образованию прежде всего бората иттрия. Расчет

подтверждает термодинамическую выгоду образования простых боратов BiBO_3 , BaB_2O_4 , YBO_3 . При этом последний образуется за счет оксида иттрия из YAG, что приводит к соответствующему выделению Al_2O_3 из YAG. После температур $\sim 1100\text{--}1200$ К параллельно с плавлением ассоциированного раствора боратов и растворенных в нем компонентов, а также испарением продуктов их разложения (красная линия в нижней части рис. 5) происходит своеобразный ресинтез YAG с увеличением его содержания до температур ~ 1450 К. Увеличение количества YAG подтверждается данными РФА (рис. 3). Сравнение кривых на рис. 3 показывает, что ресинтез поверхностного слоя частиц шихты, измененного взаимодействием со стеклофазой (красная кривая 3), происходит в том же температурном интервале ($\sim 1100\text{--}1450$ К), практически совпадающем с интервалом кристаллизации в шихте индивидуального YAG (зеленая кривая 2)). Отличие от кристаллизации YAG заключается в менее глубоком и последовательном по цепочке трех кристаллизационных процессов. Отметим, что структура и состав скрепляющего межкристаллитного слоя между частицами YAG требуют отдельного исследования в своеобразном химическом методе формирования стеклокристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования возможностей и условий получения стеклокерамики $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG} + 0.2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}0.6\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0.2\text{BaO}$ использовали следующие методики и методы.

По оригинальной экспресс-методике получена ультрадисперсная шихта, перспективная для формирования, в частности, функциональных микроструктурных оптических элементов, например, лазерным излучением со специально подобранными параметрами.

Методами синхронного термоанализа и РФА исследованы фазовые и химические превращения висмут-барий-боратной части шихты, шихты $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$, а также шихты, приготовленной для получения стеклокерамики $0.46(0.2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}0.6\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0.2\text{BaO})\text{--}0.54(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})$. Согласно полученным данным, рекомендуемый режим термической обработки не должен превышать t 1375 К, что способствует высокой кристалличности целевой фазы граната в составе стеклокерамики и оптимизирует содержание примесной фазы $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{BO}_3$.

Методом минимизации энергии Гиббса определены условия образования кристаллических фаз

граната и бората иттрия из ультрадисперсной стеклокристаллической шихты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-73-10110, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plekovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E. et al.* // Int. Conf. Laser Optics (ICLO 2022). Proceedings, 2022. WeR9-p24. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9840279>
2. *Plekovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E. et al.* // Int. Conf. Laser Optics (ICLO 2022). Proceedings, 2022. WeR9-p33. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9840272>
3. *Belov G., Iorish V.S., Yungman V.S.* // Calphad. 1999. V. 23. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1)
4. *Bourago N.G.* // Proc. 7th Nordic Seminar on Computational Mechanics. Trondheim, Norway, 1994. P. 48. <https://doi.org/10.13140/2.1.3798.3520>
5. *Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
6. CHEMCAD, Chemstations, Inc., USA. <https://www.chemstations.com/>
7. Aspen HYSYS, Aspen Technology, USA. <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>
8. *Никонов К.С., Ильясов А.С., Бреховских М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1222. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090123>
9. *Piekarczyk W.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 55. № 3. P. 543. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90113-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90113-5)
10. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Anoshina D.E. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 585. P. 121529. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121529>
11. *Ежов Ю.С.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 575.
12. *Косяков В.И., Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 777. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X>

13. Гончаров О.Ю., Канунникова О.М. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2205.
14. Chromčíková M., Liška M., Macháček J., Chovanec J. // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.021>
15. Сенин А.В., Кузнецова О.В., Лыкасов А.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1992.
<https://doi.org/10.1134/S003602440611015X>
16. Cruz R.A., Romero S.A., Vargas R.M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. № 16–17. P. 1359.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.008>
17. Sha W. // J. Alloys Compd. 2001. V. 322. № 1–2. P. L17.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01258-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01258-0)
18. Sundman B., Jansson B., Andersson J.-O. // Calphad. 1985. V. 9. P. 153.
[http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916\(85\)90021-5](http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916(85)90021-5)
19. Velmuzhov A.P., Tyurina E.A., Sukhanov M.V. et al. // SeP. Purif. Technol. 2023. V. 324. P. 124532.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124532>
20. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397.
<https://doi.org/10.1134/S0020168508110228>
21. Кьяо В., Чен П. // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 3. С. 376.
<https://doi.org/10.1134/S1087659610030053>
22. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е., Захаревич Г.Б. // Стекло и керамика. 2012. Т. 85. № 11. С. 9.
<https://doi.org/10.1007/s10717-013-9480-2>
23. Плехович А.Д., Ростокина Е.Е., Комишина М.Е. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 763.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22060094>
24. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 588. P. 121629.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121629>
25. Lu B., Gai K., Wang Q., Zhao T. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 19. P. 32318.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.098>
26. Плехович А.Д., Ростокина Е.Е., Кутыин А.М., Гаврищук Е.М. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1353.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0002337X22120090>
27. Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1114.
<http://dx.doi.org/10.7868/S0002337X14100030>
28. Балужева К.В., Плехович А.Д., Кутыин А.М., Суханов М.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1046.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0044457X2108002X>
29. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
30. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 928 P.
<http://dx.doi.org/10.1002/9783527618347>
31. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
32. Robie R.A., Hemmingway B.S., Fisher J.R. // U.S. Geol. Survey Bull. 1978. V. 1452.
<https://doi.org/10.3133/b1452>
33. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. N.Y., 1995.
34. Konings R.J.M., van der Laan R.R., van Genderen A.C.G., van Miltenburg J.C. // Thermochim. Acta. 1998. V. 313. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00261-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00261-5)
35. Chizhikov A.P., Bazhin P.M., Stolin A.M. // Lett. Mater. 2020. V. 10. P. 135.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-135-140>
36. Zhou Y., Xiang H. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 2742.
<https://doi.org/10.1111/jace.14261>
37. Ray S.P. // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 2605.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05622.x>
38. Liu L., Yang Y., Dong X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 3328.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201500399>
39. Bekker T.B., Rashchenko S.V., Seryotkin Y.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 101. P. 450.
<https://doi.org/10.1111/jace.15194>
40. Pottier M.J. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1974. V. 83. P. 235.
<https://doi.org/10.1002/bscb.19740830704>
41. Muehlberg M., Burianek M., Edongue H., Poetsch Ch. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237. P. 740.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01993-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01993-5)
42. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2013. № 2. С. 132.
43. Wong-Ng W., Roth R.S., Vanderah T.A., McMurdie H.F. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2001. V. 106. P. 1097.
<https://doi.org/10.6028/jres.106.059>
44. Hovhannisyann M. Phase diagram of the ternary BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ system: new compounds and glass ceramic characterization // Advances in Ferroelectrics. London, 2012. P. 127.
<https://doi.org/10.5772/52405>

**ANALYSIS OF CHEMICAL AND PHASE TRANSFORMATIONS DURING
THE SYNTHESIS OF GLASS CERAMICS
BASED ON BISMUTH-BARIUM-BORATE GLASS AND Er : YAG**

**A. D. Plekhovich^{a, *}, A. M. Kutin^a, K. V. Balueva^a, E. E. Rostokina^a,
M. E. Komshina^a, K. F. Shumovskaya^a**

^aDevyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, 603951 Russia

**e-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru*

An original combination of thermal activation with exposure to a strong non-uniform electric field transforms a multicomponent solution into a precursor. The transformation of an aerosol into a finished mixture eliminates the stage of gel formation, its lengthy drying and subsequent polluting grinding, providing the molecular level of mixing of various components inherent in the sol-gel method. Using the method of synchronous thermal analysis (STA), the phase, chemical and other thermal manifestations of 1) the bismuth-barium borate part of the charge ($0.2\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{B}_2\text{O}_3-0.2\text{BaO}$), 2) the charge of $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{AG}$ components, and 3) the charge precursor, which initially combines all the necessary components of glass-ceramics, were studied. The Gibbs energy minimization method was used to determine the conditions for the formation of crystalline phases of garnet and yttrium borate, identified by X-ray phase analysis (XRD) data in glass ceramic samples formed at different temperatures from an ultrafine charge.

Keywords: glass-ceramics, yttrium aluminum garnet, bismuth-barium-borate glass, STA, XRD

УДК 544.01, 546.02

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. А. В. Егорышева^{a, *}, С. В. Голодухина^a, К. Р. Плукчи^{a, b},
Л. С. Разворотнева^{a, c}, А. В. Хорошилов^a, О. Г. Эллерт^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

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

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, ул. Мясницкая, 20,
Москва, 101000 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Изучены фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области. В системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ обнаружено неизвестное ранее соединение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, которое разлагается при температуре 1060°C с образованием La_3SbO_7 и LaSbO_4 . В системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ обнаружены новые тройные оксиды $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Показано, что впервые синтезированные соединения стабильны и не испытывают полиморфных превращений во всем исследованном интервале температур ($25-1350^\circ\text{C}$). Также подтверждено существование ранее известных тройных оксидов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурами перовскита и розиаита соответственно. Установлено, что в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ кроме известных соединений со структурами перовскита ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$), розиаита ($\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{3/3}\text{O}_6$) и ромбоэдрически искаженного пирохлора ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) присутствуют новые соединения $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, изоструктурные найденным в системе с оксидом никелем. Соединение $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, в отличие от аналогичного соединения никеля, разлагается при температуре 990°C . Для $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ никаких тепловых эффектов на кривых ДСК, связанных с полиморфными переходами или плавлением, не обнаружено вплоть до 1003°C . Анализ оптических спектров диффузного отражения впервые синтезированных фаз $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ показал, что никель и кобальт в них имеют степень окисления +2. Построены изотермические сечения систем $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C .

Ключевые слова: фазовые равновесия, антимонаты, оксиды никеля, оксиды кобальта

DOI: 10.31857/S0044457X24080095, **EDN:** XJMASX

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых функциональных материалов на основе сложных оксидов и разработка оптимальных методик их синтеза напрямую связаны с изучением фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Несмотря на проведенную к настоящему времени огромную исследовательскую работу по изучению фазовых равновесий в бинарных и многокомпонентных оксидных системах, количество малоизученных систем остается очень большим. К последним можно отнести системы с оксидом сурьмы, поскольку их изучение осложняется его высокой летучестью. В то же время на основе антимонатов создано много перспективных функциональных материалов, в частности катализаторов.

Двойные оксиды $\text{M}-\text{Sb}-\text{O}$ различного состава ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{Ag}, \text{In}, \text{La}, \text{Pb}, \text{Bi}$) уже показали свою эффективность в процессе фотокаталитического разложения воды [1–8]. Антимонаты переходных металлов MSb_2O_6 , где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni , используются в качестве дешевых катализаторов (в составе отсутствуют благородные металлы), отличающихся хорошей энергией связывания кислорода, проводимостью, термической фазовой стабильностью и стабильностью в водной среде. Они могут быть использованы в реакции электрокаталитического восстановления кислорода [3–7], а также для электрохимического выделения хлора [2, 6]. Причиной проявления каталитической активности антимонатов в окислительно-восстановительных реакциях является низкий редокс-

потенциал превращений $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ [9]. Благодаря этой особенности антимонат железа FeSbO_4 является эффективным катализатором окисления в различных реакциях органического синтеза [10–13]. Недавно нами было показано [14–20], что тройные оксиды со структурой пироклора $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Tb}, \text{Bi}$) и розиаита $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Sm}$) и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ проявляют высокую активность и стабильность в реакциях каталитического окисления CO и полного окисления метана.

Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных системах, содержащих сурьму, позволит выявить ранее неизвестные фазы и, возможно, расширить круг перспективных функциональных материалов на основе антимонатов. В частности, представляют интерес ранее не изученные системы $\text{La}_2\text{O}_3–(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}–\text{Sb}_2\text{O}_5$, двойные граничные системы которых рассмотрены достаточно подробно.

В системе $\text{Ni}–\text{Sb}–\text{O}$ существуют только два смешанных оксида: NiSb_2O_4 и NiSb_2O_6 [21]. NiSb_2O_6 имеет структуру трирутила (пр. гр. $P4_2/mnm$) [22, 23], стабилен на воздухе (по крайней мере до 1523°C) и может быть использован в качестве датчика C_3H_8 и CO [24], а также сжиженного нефтяного газа [25]. NiSb_2O_6 имеет метастабильную модификацию со структурой типа розиаита (пр. гр. $P\bar{3}1m$) [26] и параметрами элементарной ячейки $a = 4.691(7)$, $c = 9.299(3)$ Å. Однако при нагревании более 1 ч при 500°C данное соединение переходит в стабильную фазу. Соединение NiSb_2O_4 относится к структурному типу Pb_3O_4 (пр. гр. $P4_2/mbc$) [27] и может быть получено только путем нагревания смеси NiO и Sb_2O_3 в вакууме или в токе азота [21].

В системе $\text{Co}–\text{Sb}–\text{O}$, как и в случае никелевой системы, присутствует фаза со структурой трирутила [28]. Известны также фазы $\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{Co}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) со структурами шпинели [29] и пироклора [30, 31] соответственно. Фаза $\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ была получена отжигом при 900°C из сульфата кобальта и оксида сурьмы (Sb_2O_3), $\text{Co}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ — при температуре 450°C из ацетата кобальта и оксида сурьмы (Sb_2O_5), однако неизвестно, устойчива ли эта фаза при высоких температурах.

Система $\text{La}–\text{Ni}–\text{O}$ была подробно изучена при 1200°C [32]. На воздухе в системе могут реализовываться LaNiO_3 , а также гомологический ряд фаз Раддлсдена–Поппера с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (n — количество октаэдрических слоев) [33]: La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Их кристалли-

ческие решетки образованы чередованием слоев со структурой перовскита и слоев, относящихся к структурному типу NaCl. LaNiO_3 имеет структуру перовскита [34], стабилен в диапазоне температур $<850^\circ\text{C}$ на воздухе или при повышенном давлении кислорода. При температурах $>850^\circ\text{C}$ данная фаза постепенно разлагается на оксиды $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ [32, 33, 35]. Также, согласно работе [32], существует фаза $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$, которая была получена при 1200°C на воздухе. Однако, по данным [36], рентгенограмма образца номинального состава $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ представляет собой отражения от двух фаз: $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ и NiO. LaNiO_2 существует между 300 и 400°C и только в восстановительной атмосфере [37].

В граничной системе $\text{La}–\text{Co}–\text{O}$ в зависимости от соотношения лантана и кобальта термодинамически стабильными являются фазы двойных оксидов: перовскит LaCoO_3 и фазы Раддлсдена–Поппера La_2CoO_4 и $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ [38]. Все фазы содержат катионы кобальта в разной степени окисления [39]. Стабильность фаз зависит от парциального давления кислорода и температуры. Устойчивость фаз, содержащих кобальт +3, больше при низкой температуре и более высоком парциальном давлении кислорода. При синтезе в атмосфере воздуха ($p(\text{O}_2) = 0.2$ атм) соединение LaCoO_3 является единственным устойчивым соединением вплоть до температуры $T < 1600$ К.

Систематическое изучение фазовых равновесий в системе $\text{La}–\text{Sb}–\text{O}$ на воздухе не проводили. Имеются данные о трех соединениях: La_3SbO_7 , LaSbO_4 и LaSb_3O_9 [40–42]. Орторомбическая фаза LaSb_3O_9 (пр. гр. $Cmcm$) стабильна только до 1100°C и инконгруэнтно плавится выше этой температуры с образованием фазы LaSbO_4 [40]. LaSbO_4 имеет моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/m$ [43]) и существует до температуры 1450°C , при которой разлагается, образуя орторомбическую фазу La_3SbO_7 (пр. гр. $Cmcm$) [41]. Следует отметить, что во всех перечисленных выше соединениях сурьма находится в состоянии окисления +5.

В квазитройной системе $\text{La}_2\text{O}_3–\text{NiO}–\text{Sb}_2\text{O}_3$ на данный момент известно о существовании двух тройных оксидов: $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$. Соединение $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ имеет слоистую структуру типа розиаита (пр. гр. $P\bar{3}1m$) [44, 45]. Слои образованы шестичленными кольцами из сшитых по ребрам октаэдров $(\text{Ni}/\text{Sb})\text{O}_6$, в которых ионы Ni^{2+} и Sb^{5+} распределены случайным образом. Ионы La^{3+} находятся в межслоевом пространстве, занимая позиции на тройной оси в гексагонально-призматических туннелях. Параметры элементарной ячейки

$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ соответствуют $a = 5.26142(4)$ и $c = 5.21945(6)$ Å. Соединение существует вплоть до 1050°C. При более высоких температурах соединение не исследовали. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ имеет моноклинную перовскитоподобную структуру (пр. гр. $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.0675(1)$, $b = 5.6380(1)$, $c = 7.9379(2)$ Å, $\beta = 89.999(6)^\circ$ при комнатной температуре [46]. Две кристаллографически различные октаэдрические позиции заняты статистически ионами Ni^{2+} и Sb^{5+} . Также имеются данные о существовании ограниченного твердого раствора $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1/3$) в температурном диапазоне 850–950°C. В отличие от LaNiO_3 , имеющего ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пр. гр. $R3c$) [47], для твердых растворов $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 1/3$) характерна структура орторомбически искаженного перовскита (пр. гр. $Pbmn$), в котором катионы Ni и Sb размещены случайным образом в В-узлах решетки [48].

Только смешанные оксиды $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ [44], $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [49] и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [50], реализующиеся в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, описаны в литературе. $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ изоструктурен упомянутому выше розианиту $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Соединение $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ имеет структуру ромбоэдрически искаженного пирохлора (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 7.52954(2)$, $c = 17.59983(6)$ Å [49]). В его кристаллической решетке катионы Co^{2+} занимают позиции как La, так и Sb в соответствии с формулой $[\text{La}_3\text{Co}'][\text{Sb}_3\text{Co}'']\text{O}_{14}$. При этом атомы La, Sb и Co распределены упорядоченно. Перовскит $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}^{2+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_9$ (пр. гр. $P2_1/n$) имеет моноклинную структуру. В $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}^{2+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_9$ ионы кобальта и сурьмы занимают одни и те же октаэдрические позиции [50].

Таким образом, на основании имеющихся данных следует считать системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—(Ni/Co)O—Sb}_2\text{O}_5$ недостаточно изученными. В настоящей работе приведены результаты исследования фазовых равновесий в субсолидусной области систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—(Ni/Co)O—Sb}_2\text{O}_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложность синтеза антимонов обусловлена высокой летучестью сурьмы. Это делает нежелательным длительный отжиг при высоких температурах. С другой стороны, тугоплавкие исходные реагенты, содержащие лантан, никель и кобальт, вступают в реакцию только при высоких температурах. Поэтому для снижения температуры синтеза был выбран цитратный метод с последующим ступенчатым отжигом. В данном методе синтеза реакция протекает при более низких температурах

(по сравнению с твердофазным методом синтеза из оксидов), а также нивелируется разница в индивидуальном поведении катионов в растворах (что приводит к потере реагентов и отклонению от требуемого состава образцов при синтезе методом соосаждения). Преимуществом цитратного метода также является высокая степень гомогенизации смеси реагентов и меньшее время установления равновесия.

В качестве исходных реагентов использовали $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и Sb_2O_3 (99%). Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ч.) и лимонная кислота 1-водная (х. ч.) были взяты в двукратном избытке относительно катионов металлов. Компоненты смешивали и выдерживали на водяной бане при 80°C. При этом наблюдалось растворение всех компонентов, загустевание раствора и вспенивание. После этого реакционную смесь высушивали при 110°C до образования ломкой пены и перетирали. Порошок отжигали сначала при 350 (4 ч) и 450°C (4 ч) для разложения нитратов и выгорания органических компонентов. Полученный порошок далее отжигали при 650 (24 ч), 900 (24 ч) и 1050°C (48 ч) в Pt-тиглях на воздухе. Ступенчатый отжиг обеспечивал образование промежуточных нелетучих продуктов реакции, что позволило предотвратить потерю сурьмы.

Фазовый состав образцов определяли методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE). Для идентификации известных фаз использовали базу данных (ICDD) PDF-2. Термическое поведение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 404 F1. Измерения проводили в платиноводородных тиглях с крышкой в атмосфере сухого аргона марки 5.5 (99.9995 об. % Ar) со скоростью 10 град/мин.

Спектр диффузного отражения в диапазоне 300–1100 нм регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics DH-2000, оснащенного интегрирующей сферой (50 mm ISP-50-8-R-GT). В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу HPX-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано во введении, в отличие от граничных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MO}$ и $\text{MO—Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_5$ в атмосфере воздуха изучены недостаточно. Поэтому мы рассмотрели возможность существования в ней ранее неизвестных фаз. Был синтезирован ряд

образцов с различным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_5$ и обнаружено новое соединение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ (рис. 1). Количество кислорода в формуле данного соединения указано в расчете на присутствие ионов Sb^{5+} . Данные о межплоскостных расстояниях $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ приведены в приложении (табл. 1).

Обнаружено, что $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ существует до температуры 1060°C . На ДСК-кривой нагревания образца в диапазоне $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ имеется три эндотермических эффекта (рис. 2а). Первый эффект начинается при температуре 1060°C и соответствует разложению фазы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ с образованием La_3SbO_7 и LaSbO_4 (рис. 2б). Эндотермический эффект с началом при 1320°C связан с инконгруэнтным плавлением LaSbO_4 , в результате которого образуется жидкая фаза. Присутствие жидкой фазы создает благоприятные условия для улетучивания оксида сурьмы, поэтому состав образца при охлаждении не соответствует первоначальному. Это объясняет от-

сутствие эффектов на кривой охлаждения. Другие ранее неизвестные фазы в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ нами не обнаружены.

Триангуляцию систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Ni}/\text{Co})\text{O--Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C проводили методом перекрещивающихся разрезов на основе данных РФА.

В квазитройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ впервые были обнаружены новые тройные оксиды $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (рис. 3, табл. 2, 3). Данные соединения оказались устойчивыми при нагревании во всем исследованном интервале температур ($25\text{--}1350^\circ\text{C}$). Также подтверждено существование двух ранее известных фаз $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурами перовскита и розаита соответственно [44–46].

Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ (рис. 4) при 1050°C содержит четыре тройных оксида: $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Вследствие того, что устойчивой формой оксида сурьмы при 1050°C на воздухе является Sb_2O_4 , изображение равновесия между компонентами LaSb_3O_9 , NiSb_2O_6 и оксидом сурьмы является

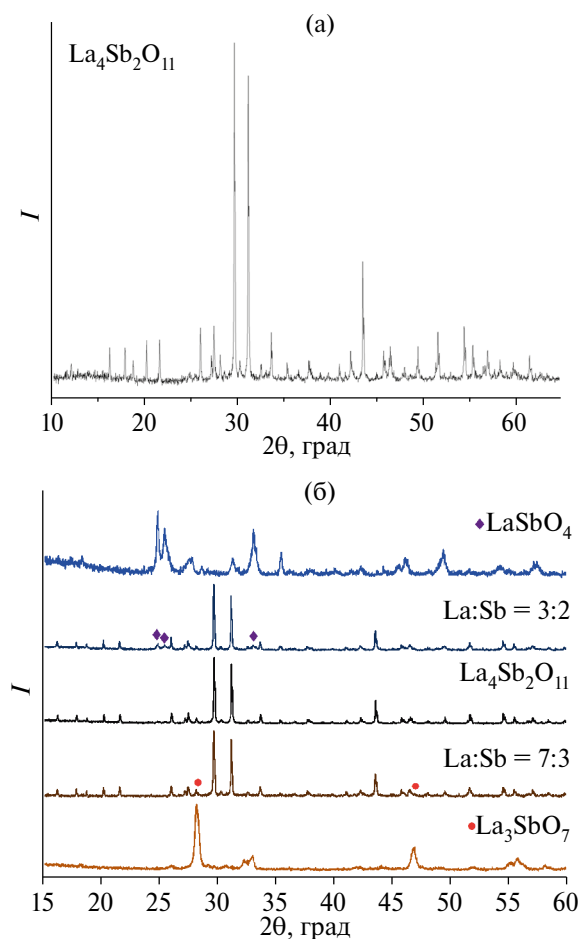


Рис. 1. Рентгенограмма фазы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ после отжига при 1050°C (а); дифрактограммы образцов с различным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_5$ (б). Для идентификации фаз использованы данные PDF 36-950 (LaSbO_4) и PDF 23-1138 (La_3SbO_7).

Таблица 1. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
12.074	7.324	49	5	41.022	2.1984	33	4
16.23	5.4569	115	12	42.232	2.1381	62	7
17.878	4.9574	128	14	43.56	2.0764	227	25
18.493	4.7939	24	3	45.764	1.981	85	9
18.77	4.7236	68	7	45.948	1.9735	43	5
20.216	4.389	149	16	46.482	1.9521	30	3
21.612	4.1084	159	17	48.054	1.8918	23	2
26.029	3.4204	185	20	49.487	1.8403	52	6
27.205	3.2752	78	8	51.422	1.7758	55	6
27.489	3.2421	160	17	51.66	1.7685	185	20
28.164	3.1658	65	7	54.495	1.6828	236	26
28.596	3.119	23	2	55.416	1.6569	161	17
29.694	3.0061	921	100	56.554	1.6264	53	6
30.294	2.9479	33	4	57.011	1.6145	95	10
31.19	2.8652	822	89	58.361	1.5801	33	4
32.562	2.7476	44	5	59.025	1.5638	30	3
33.681	2.6588	116	13	59.791	1.5457	47	5
37.702	2.384	80	9	61.545	1.5058	109	12
37.713	2.3833	28	3				

проекцией более сложной системы LaSb_3O_9 – NiSb_2O_6 – Sb_2O_3 – Sb_2O_5 . Также мы подробно не изучали область La_2O_3 – NiO_x – La_3SbO_7 , так как из-за присутствия в этой области никеля в смешанной степени окисления ее надо рассматривать как проекцию четверной системы. Следует отметить, что новые тройные оксиды в областях составов, относящихся к четверным системам, нами не обнаружены. Сечение La_3SbO_7 – NiO – NiSb_2O_6 – LaSb_3O_9 может быть представлено в виде 11 треугольников сосуществующих фаз: La_3SbO_7 – $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ – $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – LaSbO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – LaSbO_4 – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – NiO , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – NiO – NiSb_2O_6 , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – NiSb_2O_6 , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, LaSbO_4 – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, LaSbO_4 – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – LaSb_3O_9 , $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – NiSb_2O_6 – LaSb_3O_9 .

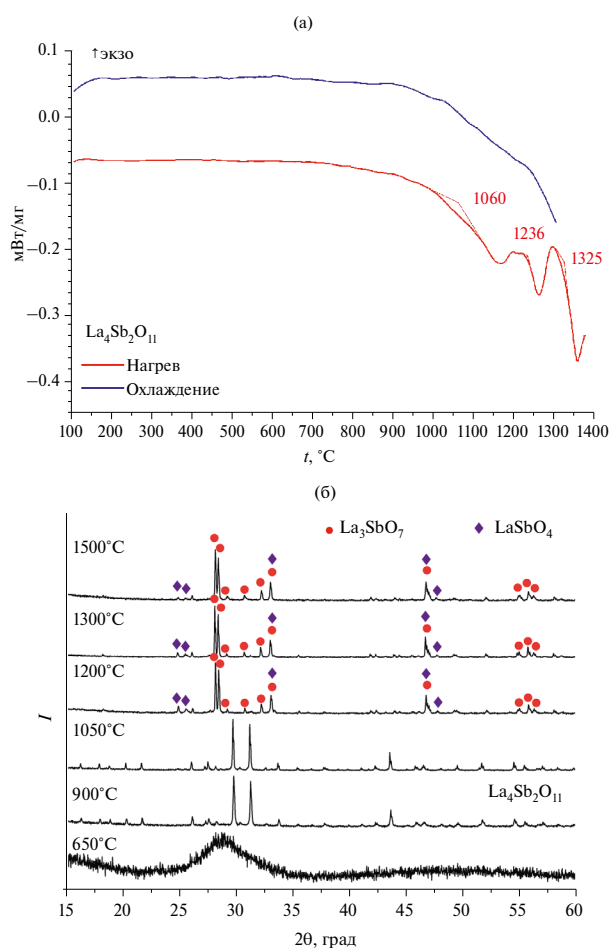


Рис. 2. ДСК-кривые нагрева и охлаждения $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ (а); дифрактограммы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ после отжига при различной температуре (б). Для идентификации фаз использованы данные PDF 36-950 (LaSbO_4) и PDF 23-1138 (La_3SbO_7).

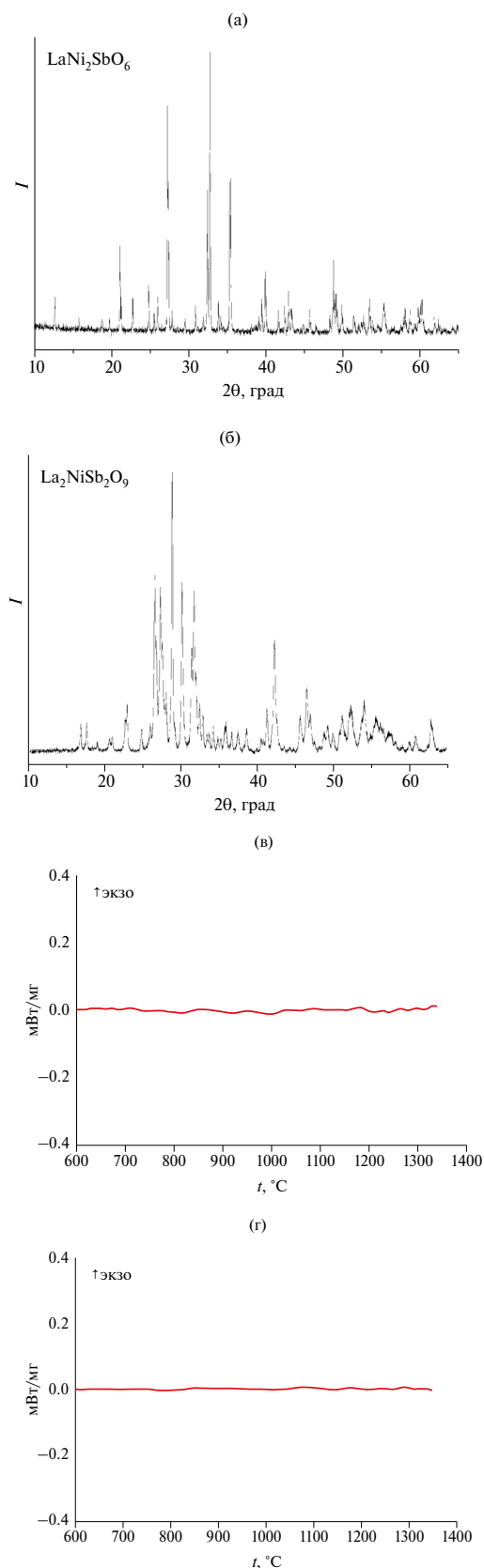


Рис. 3. Дифрактограммы (а, б) и ДСК-кривые нагрева (в, г) тройных оксидов $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ (а, в) и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (б, г).

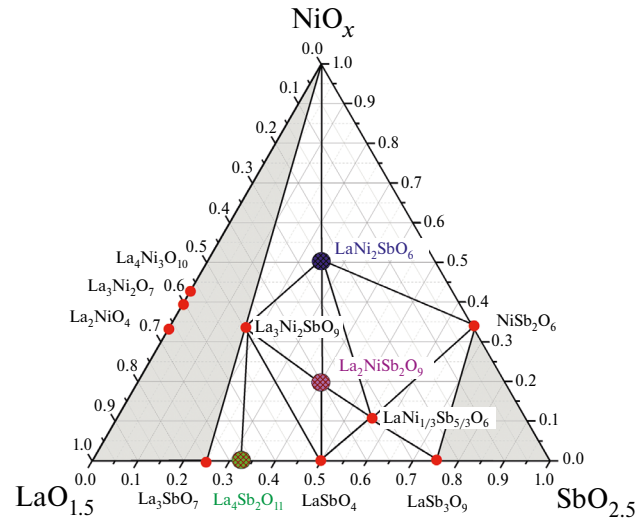


Рис. 4. Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 1050°C .

Таблица 2. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
16.977	5.2182	45	8	33.504	2.6725	37	6
17.795	4.9803	65	11	33.774	2.6517	32	6
20.708	4.2857	46	8	34.344	2.609	53	9
21.087	4.2095	43	7	35.339	2.5378	23	4
22.795	3.8979	64	11	35.8	2.5061	35	6
23.047	3.8558	79	14	36.027	2.4909	35	6
24.96	3.5645	48	8	36.773	2.442	33	6
26.072	3.415	52	9	37.489	2.3971	48	8
26.663	3.3406	318	55	38.703	2.3246	53	9
26.91	3.3105	147	25	41.33	2.1827	47	8
27.398	3.2526	278	48	42.303	2.1347	155	27
27.671	3.2211	153	26	45.698	1.9837	84	14
28.158	3.1665	85	15	46.515	1.9507	83	14
28.945	3.0821	580	100	48.831	1.8635	39	7
30.223	2.9547	335	58	49.268	1.848	47	8
31.483	2.8393	165	28	49.978	1.8234	32	6
31.797	2.8119	237	41	51.197	1.7828	53	9
32.076	2.7881	76	13	52.039	1.7559	41	7
32.522	2.7508	60	10	53.997	1.6968	89	15
32.961	2.7152	80	14	54.025	1.696	71	12

В отличие от никельсодержащей системы, для системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ ранее было известно три соединения со структурами розиита ($\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$), ромбоэдрически искаженного пирохлора ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) и перовскита ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$) [44, 49, 50]. Кроме перечисленных соединений, нами показано существование еще двух – $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, изоструктурных найденным в системе с никелем (рис. 5, табл. 4, 5). Соединение $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ устойчиво во всей области исследования вплоть до 1350°C , $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, в отличие от изоструктурного ему соединения никеля, разлагается при температуре 1003°C . В области $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--La}_3\text{SbO}_7$ тройных оксидов не обнаружено. Таким образом, изотермическое сечение $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C в области $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--CoO--LaSb}_3\text{O}_9\text{--CoSb}_2\text{O}_6$ может быть представлено в виде 14 треугольников сосуществующих фаз (рис. 6): $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{--La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{--La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{--La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{--La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9\text{--LaSbO}_4$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{--LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--LaCo}_2\text{SbO}_6\text{--CoO}$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6\text{--CoO--Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6\text{--Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{--CoSb}_2\text{O}_6$,

Таблица 3. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
12.735	6.9456	150	12	39.112	2.3016	68	5
15.831	5.5935	53	4	39.457	2.2823	165	13
18.84	4.7063	48	4	39.912	2.2574	414	33
19.756	4.4901	53	4	41.61	2.1692	113	9
21.129	4.2013	376	30	42.404	2.1302	150	12
22.781	3.9002	138	11	42.929	2.1054	240	19
24.844	3.5808	179	14	43.268	2.0896	115	9
25.561	3.482	74	6	44.829	2.0202	63	5
27.265	3.2681	890	70	45.657	1.9857	136	11
27.383	3.2544	470	37	46.502	1.9513	47	4
27.86	3.1997	67	5	48.266	1.8844	97	8
29.544	3.0221	47	4	48.63	1.8708	118	9
30.883	2.8934	108	9	48.772	1.8658	385	30
31.898	2.8032	44	3	49.08	1.8549	245	19
32.441	2.758	265	21	49.809	1.8294	169	13
32.764	2.7315	1269	100	51.343	1.7781	93	7
33.841	2.6478	188	15	53.389	1.7147	178	14
35.343	2.5382	949	75	53.768	1.7035	71	6
35.435	2.5377	490	39	55.275	1.6605	74	6

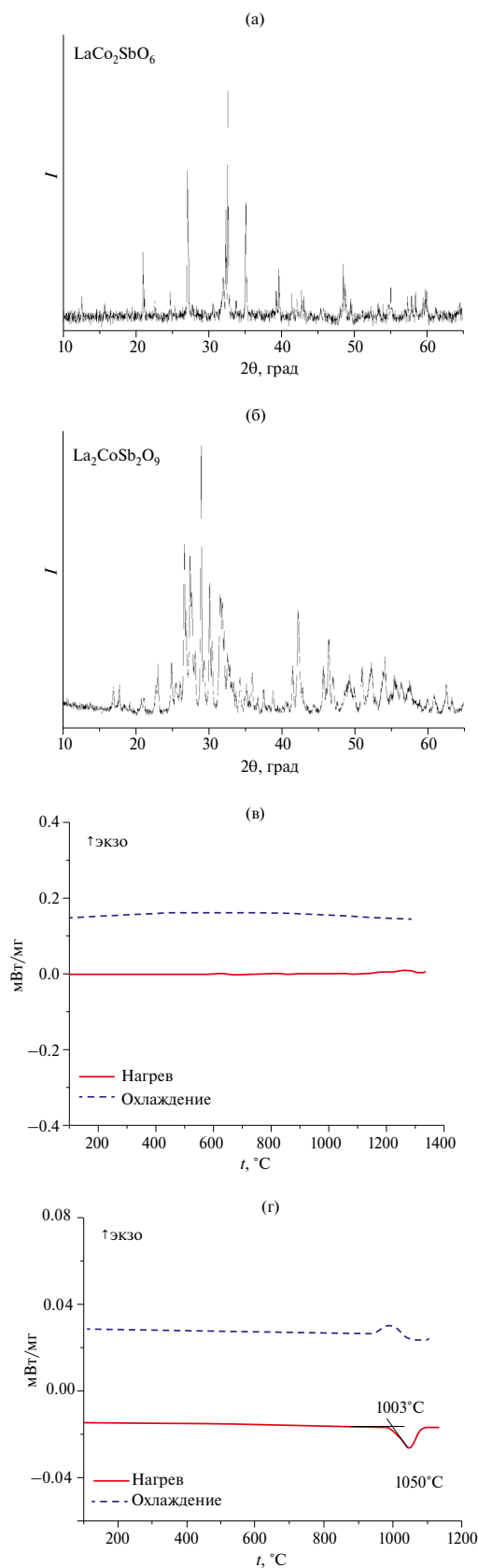


Рис. 5. Дифрактограммы (а, б) и кривые ДСК (в, г) новых тройных оксидов $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (а, в) и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ (б, г).

$\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ – CoSb_2O_6 – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ – $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ – LaSbO_4 – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, LaSbO_4 – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – LaSb_3O_9 , $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – LaSb_3O_9 – CoSb_2O_6 .

Оптические спектры (рис. 7) диффузного отражения впервые полученных фаз подтвердили, что никель и кобальт находятся в них в степени окисления +2. Известно [51], что в спектре октаэдрически координированного Ni^{2+} наблюдаются три разрешенных d – d -перехода с основного уровня $^3\text{A}_{2g}$ на $^3\text{T}_{2g}$, $^3\text{T}_{1g}$ и $^3\text{T}_{1g}(\text{P})$. В оксидах соответствующие этим переходам полосы наблюдаются в диапазонах 7000 – $10\,000$, $12\,000$ – $16\,000$ и $22\,000$ – $27\,000\text{ см}^{-1}$. Возможно также наблюдение полос, связанных с запрещенными по спину переходами $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ и $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$. Состояния $^1\text{E}_g$ и $^3\text{T}_{1g}$ по энергиям близки. В результате спин-орбитального взаимодействия интенсивность запрещенного перехода $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ возрастает за счет разрешенного, поэтому в спектрах Ni^{2+} в области $12\,000$ – $16\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдается дублет. Запрещенный по спину переход $^3\text{A}_{2g} \rightarrow$

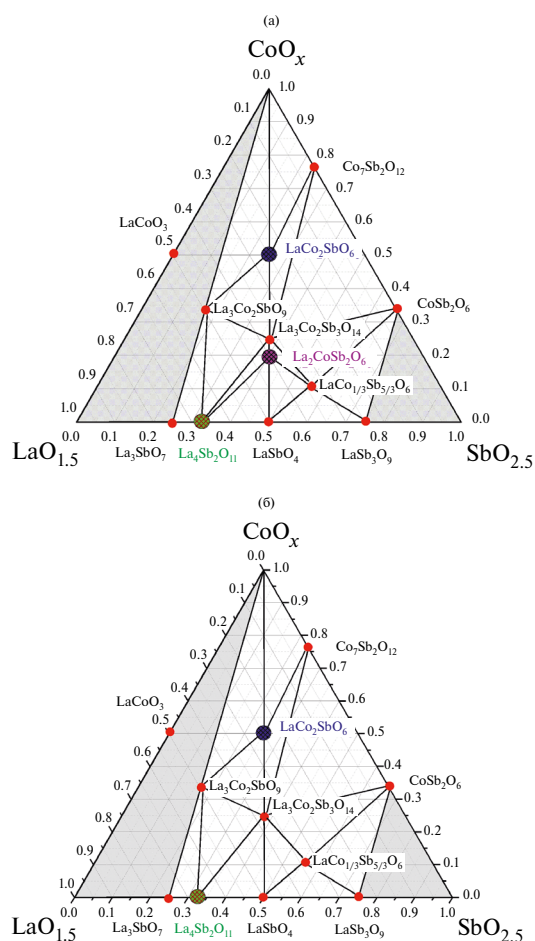


Рис. 6. Изотермические сечения системы La_2O_3 – CoO – Sb_2O_5 при 900°C (а) и 1050°C (б).

Таблица 4. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
17.012	5.2077	58	8	33.429	2.6782	54	7
17.832	4.9699	63	8	33.762	2.6526	43	6
20.813	4.2644	35	5	34.304	2.6119	78	10
21.186	4.1902	30	4	35.206	2.547	50	7
22.792	3.8984	49	6	35.553	2.523	26	3
23.09	3.8488	128	17	35.952	2.4959	99	13
24.954	3.5653	91	12	36.722	2.4453	29	4
25.57	3.4808	32	4	37.526	2.3947	56	7
26.146	3.4054	51	7	38.799	2.3191	44	6
26.7	3.336	410	54	41.465	2.1759	111	15
27.471	3.2441	279	37	42.244	2.1376	186	24
27.779	3.2089	192	25	45.684	1.9843	79	10
28.187	3.1633	124	16	46.43	1.9541	142	19
28.996	3.0769	788	104	48.789	1.865	77	10
30.49	2.9294	178	23	49.155	1.852	94	12
31.589	2.83	162	21	49.899	1.8261	31	4
31.903	2.8028	132	17	50.992	1.7895	69	9
32.155	2.7815	128	17	52.032	1.7561	130	17
32.602	2.7443	78	10	53.998	1.6967	143	19
32.895	2.7205	67	9	55.376	1.6577	48	6

Таблица 5. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
12.733	6.9464	120	5	39.013	2.3068	53	2
15.854	5.5852	67	3	39.357	2.2876	155	7
18.848	4.7043	52	2	39.718	2.2677	482	21
19.674	4.5086	30	1	41.526	2.1727	105	5
21.123	4.2026	358	16	42.185	2.1406	172	8
22.751	3.9064	155	7	42.814	2.1106	233	10
24.853	3.5809	249	11	43.119	2.0961	142	6
25.466	3.4955	101	4	44.625	2.0289	42	2
27.189	3.279	1529	67	45.485	1.9925	73	3
27.261	3.2686	780	34	46.38	1.9561	37	2
27.842	3.2017	63	3	48.114	1.8896	63	3
29.363	3.0393	79	3	48.426	1.8782	142	6
30.71	2.9089	112	5	48.562	1.8731	506	22
31.846	2.8077	49	2	48.833	1.8634	232	10
32.451	2.7572	778	34	49.567	1.8377	137	6
32.733	2.7342	2277	100	51.127	1.7851	48	2
33.838	2.6469	127	6	53.332	1.7162	132	6
35.145	2.5515	1114	49	53.651	1.7069	65	3
35.234	2.5451	796	35	55.074	1.6662	169	7

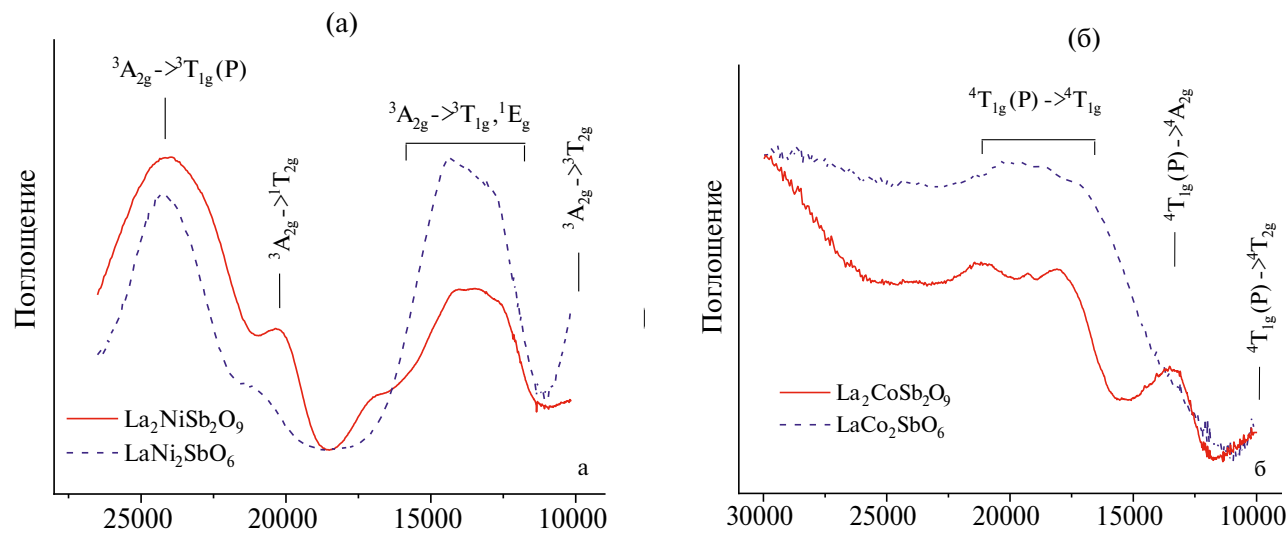


Рис. 7. Спектры диффузного отражения в видимой области $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (а) и $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ (б).

$\rightarrow {}^1T_{2g}$ обычно наблюдается в виде слабой полосы с длинноволнового края перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$. Как видно из рис. 7, в спектрах $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$

и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ наблюдаются все перечисленные особенности. $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ приведен в качестве образца сравнения. Это указывает на то, что в этих

соединениях ионы никеля присутствуют в степени окисления +2.

В спектрах октаэдрически координированного Co^{2+} обычно наблюдаются две интенсивные полосы в областях 8000–10 000 и 16 000–20 000 см^{-1} , связанные с разрешенными переходами ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ соответственно [51]. Полоса ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, как правило, имеет мультиплетную структуру из-за примешивания запрещенных по спине переходов. В области 11 000–14 000 см^{-1} фиксируется менее интенсивный переход ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, часто имеющий вид плеча на низкоэнергетической стороне полосы перехода ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$. Спектры $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, так же как и спектр $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, приведенного в качестве образца сравнения, имеют все перечисленные особенности, что указывает на присутствие в этих соединениях ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Различная степень расщепления наблюдаемых переходов объясняется структурными особенностями этих соединений.

Таким образом, исходя из того, что во всех синтезированных тройных оксидах никель и кобальт существуют в виде Ni^{2+} и Co^{2+} , рассмотренные нами области $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--NiO--NiSb}_2\text{O}_6\text{--LaSb}_3\text{O}_9$ и $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--CoO--LaSb}_3\text{O}_9\text{--CoSb}_2\text{O}_6$ действительно принадлежат системам $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--(Ni/Co)O--Sb}_2\text{O}_5$ не являются тождественными. В них реализуются четыре пары изоструктурных соединений: $\text{La}(\text{Ni/Co})_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3(\text{Ni/Co})_2\text{SbO}_9$, $\text{La}(\text{Ni/Co})_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2(\text{Ni/Co})\text{Sb}_2\text{O}_9$, однако в системе с оксидом кобальта существует еще одно соединение $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$. Все перечисленные соединения отличаются разным соотношением катионов $(\text{Ni/Co})^{2+}/\text{Sb}^{5+}$ и имеют различную структуру. Свойства известных ранее соединений уже изучены. Показано, что некоторые из этих тройных оксидов обладают функциональными свойствами, которые позволяют считать их перспективными для применения. Так, соединение $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита уже показало высокую каталитическую активность в реакции окисления CO [20]. Поэтому дальнейшее изучение впервые синтезированных в данном исследовании фаз представляет несомненный интерес.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 23-23-00113). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato J., Saito N., Nishiyama H. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2002. V. 148. № 1–3. P. 85. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00076-X)
2. Moreno-Hernandez I.A., Brunshwig B.S., Lewis N.S. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. № 4. P. 1241. <https://doi.org/10.1039/C8EE03676D>
3. Gunasooriya G.K. K., Kreider M.E., Liu Y. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 6334. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c00420>
4. Moreno-Hernandez I.A., MacFarland C.A., Read C.G. et al. // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 10. P. 2103. <https://doi.org/10.1039/C7EE01486D>
5. Zhou L., Shinde A., Montoya J.H. et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 12. P. 10938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02689>
6. Evans T.A., Choi K.-S. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 6. P. 5563. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00526>
7. Ham K., Hong S., Kang S. et al. // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. № 2. P. 364. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c02359>
8. Zhou L., Wang Y., Kan K. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. V. 10. № 48. P. 15898. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05239>
9. Gadgil M.M., Kulshreshtha S.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 95. № 3. P. 211. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00027-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00027-1)
10. Karimi M., Dariush S., Kobra A. et al. // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. № 21. P. 2674. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.03.114>
11. Grasselli R.K. // J. Chem. Educ. 1986. V. 63. P. 216. <https://doi.org/10.1021/ed063p216>
12. Burriesci N., Garbassi F., Petrera M. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. № 3. P. 817. <https://doi.org/10.1039/F19827800817>
13. Teller R.G., Brazdil J.F., Grasselli R.K. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1985. V. 81. P. 1693. <https://doi.org/10.1039/F19858101693>
14. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E. Yu. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 655. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>

15. Элерт О.Г., Егорышева А.В., Либерман Е.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1335.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X191200301>
16. Liberman E.Yu., Ellert O.G., Naumkin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 592.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040117>
17. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Liberman E.Yu. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 27725.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.271>
18. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Т. 67. № 13. P. 2127.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601349>
19. Egorysheva A.V., Plukchi K.R., Golodukhina S.V. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 608.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.005>
20. Егорышева А.В., Голодухина С.В., Плукчи К.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1702.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601220>
21. Swaminathan K., Sreedharan O.M. // J. Alloys Compd. 1999. V. 292. № 1–2. P. 100.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00283-2)
22. Haeuseler H. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Spectrosc. 1981. V. 37. № 7. P. 487.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(81\)80036-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(81)80036-0)
23. Ehrenberg H., Wltschek G., Rodriguez-Carvajal J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 184. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01122-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01122-0)
24. Rodríguez-Betancourt V.M., Bonilla H.G., Martínez M.F. et al. // J. Nanomater. 2017. V. 2017. Art. 8792567.
<https://doi.org/10.1155/2017/8792567>
25. Singh A., Singh A., Singh S. et al. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 646. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.005>
26. Nikulin A.Y., Zvereva E.A., Nalbandyan V.B. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 6059.
<https://doi.org/10.1039/C6DT04859E>
27. Gavarri J.R., Chater R., Ziolkowski J. // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. № 2. P. 305.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90114-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90114-4)
28. Turbil J.P., Bernier J.C. // C. R. Acad. Sci. (Paris), Ser. C. 1973. V. 277. P. 1347.
29. Odier P., Nigara Y., Coutures J. et al. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. № 1. P. 32.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90249-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90249-X)
30. Brito M.S.L., Escote M.T., Santos C.O.P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 404.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.008>
31. Zhou H.D., Wiebe C.R., Janik J.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 890.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.025>
32. Kitayama K. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90078-C](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90078-C)
33. Ram R.A.M., Ganapathi L., Ganguly P. et al. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90163-5)
34. Wold A., Post B., Banks E. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4911.
<https://doi.org/10.1021/ja01575a022>
35. Zinkevich M., Aldinger F. // J. Alloys Compd. 2004. V. 375. № 1–2. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.138>
36. Demina A.N., Cherepanov V.A., Petrov A.N. et al. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. P. 736.
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0201-2>
37. Hayward M.A., Green M.A., Rosseinsky M.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8843.
<https://doi.org/10.1021/ja991573i>
38. Zhang W.-W., Povoden-Karadeniz E., Xu H. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. P. 219.
<https://doi.org/10.1007/s11669-019-00717-z>
39. Adachi Y., Hatada N., Uda T. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. F1084.
<https://doi.org/10.1149/2.0811609je>
40. Ok K.M., Gittens A., Zhang L. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 116.
<https://doi.org/10.1039/B307496J>
41. Siqueira K.P.F., Borges R.M., Granado E. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 203. P. 326.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.001>
42. Варфоломеев М.Б., Тороренская Т.А., Буляев В.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 319.
43. Siqueira K.P.F., Borges R.M., Soares J.C. et al. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 140. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.031>
44. Blasse G., De Pauw A.D.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 8. P. 2533.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80298-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80298-6)
45. Элерт О.Г., Егорышева А.В., Голодухина С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2021. № 12. С. 2397.
46. Battle P.D., Evers S.I., Hunter E.C. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 11. P. 6648.
<https://doi.org/10.1021/ic400675r>
47. Alvarez I., Veiga M.L., Pico C. // Solid State Ionics. 1996. V. 91. № 3–4. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83028-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83028-1)
48. Alvarez I., Veiga M.L., Pico C. // J. Alloys Compd. 1997. V. 255. № 1–2. P. 74.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02870-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02870-8)
49. Li K., Hu Y., Wang Y. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 217. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.003>
50. Franco D.G., Fuertes V.C., Blanco M.C. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 194. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.045>
51. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. V. 2. Elsevier A. 1984.

PHASE EQUILIBRIA IN THE La_2O_3 –(Ni/Co)O– Sb_2O_5 SYSTEMS IN THE SUBSOLIDUS REGION

A. V. Egorysheva^{a, *}, S. V. Golodukhina^a, K. P. Plukchi^{a, b}, L. S. Razvorotneva^{a, c},
A. V. Khoroshilov^a, O. G. Ellert^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bFaculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Subsolidus phase equilibria in the La_2O_3 –(Ni/Co)O– Sb_2O_5 systems have been studied. A previously unknown compound $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ was found in the system La_2O_3 – Sb_2O_5 . $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ has been shown to be decomposed at a temperature of 1060°C to form La_3SbO_7 and LaSbO_4 . Two ternary oxides $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ and $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ were found in the La_2O_3 –NiO– Sb_2O_5 system for the first time. These new compounds are stable and do not undergo polymorphic transformations throughout the studied temperature range (25–1350°C). The existence of previously known triple oxides $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ and $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ with structures of perovskite and rosiaite, respectively, has also been confirmed. Two more new compounds $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ and $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ are formed in the La_2O_3 –CoO– Sb_2O_5 system along with previously known compounds with the structures of perovskite $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, rosiaite $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ and rhombohedral pyrochlore $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. These compounds are isostructural to those found in the nickel oxide system. The $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ compound, unlike similar nickel compound, decomposes at a temperature of 990°C. For $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, no thermal effects on DSC curves associated with polymorphic transitions or melting were detected up to 1350°C. Analysis of the optical diffuse reflection spectra of the newly synthesized phases $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ and $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ showed that nickel and cobalt in them are in the oxidation state of 2+. Isothermal sections of La_2O_3 –(Ni/Co)O– Sb_2O_5 systems at 1050°C have been constructed.

Keywords: phase equilibria, $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, antimonates, nickel oxides, cobalt oxides

УДК 542.616546.65/66

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭКСТРАКЦИЮ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ФОСФОРИЛМОЧЕВИНАМИ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Е. И. Горюнов^с, И. Б. Горюнова^с, В. К. Брель^{с, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 06.04.2024 г.

Принята к публикации 11.04.2024 г.

Исследовано влияние ионной жидкости *bis*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия на экстракцию U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилмочевинами RR'P(O)NHC(O)NHC₈H₁₇-н, различающимися природой заместителей при атоме фосфора. Обнаружен значительный синергетический эффект при экстракции ионов металлов в присутствии ионной жидкости в органической фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента, природы органического разбавителя и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, синергизм, уран(VI), торий(IV), лантаниды(III), фосфорилмочевины, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0044457X24080107, EDN: XJLMSF

ВВЕДЕНИЕ

С развитием атомной энергетики возрастает актуальность решения экологических проблем, связанных с переработкой радиоактивных отходов. Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и лантанидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2–9], в частности диоксиды замещенных метилendifосфинов [8, 9] и оксиды (N,N-диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) [10, 11]. В молекулах этих экстрагентов координирующие P=O- и P=O- или C=O-группы соединены метиленовым мостиком, что создает условия для образования шестичленных хелатных комплексов в процессе взаимодействия таких лигандов с ионами металлов. Поэтому увеличение длины алкиленового мостика между координирующими группами приводит к резкому сниже-

нию экстракционной способности таких реагентов [8]. Замена алкильных радикалов при одном или двух атомах фосфора молекулы диоксида метилendifосфина или КМФО на арильные, приводящая к снижению основности экстрагента, тем не менее сопровождается значительным увеличением экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов [8]. Причины такого эффекта аномального арильного упрочнения (ЭАУ) экстрагируемых комплексов рассмотрены в [8].

Соединения с имидной группой –NH– между двумя координирующими группами давно привлекают внимание исследователей. Известно, что Ph₂P(O)NHP(O)Ph₂ – структурный аналог одного из самых мощных экстрагентов Ph₂P(O)CH₂P(O)Ph₂ – существует в таутомерной форме Ph₂P(O)N=P(OH)Ph₂ и в твердом состоянии находится в полимерной форме вследствие образования водородных связей OH...O [12]. Это делает его практически нерастворимым в большинстве органических растворителей, что препятствует использованию его

в качестве экстрагента. Между тем имидофосфаты $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Alk}$) растворимы в органических растворителях и эффективно экстрагируют ионы $\text{Ln}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ и щелочно-земельных металлов по катионообменному механизму как фосфорорганические кислоты [13, 14].

В последние десятилетия вырос интерес к использованию в экстракционной практике фосфорилмочевин $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}'$ [15–20] – соединений, молекула которых содержит $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -группы, соединенные имидным линкером. Синтез этих соединений отличается большей простотой по сравнению с используемыми в настоящее время КМФО. Экстракционная способность таких реагентов существенно зависит от природы заместителей при атоме фосфора и терминальном атоме азота. Наиболее высокую эффективность при экстракции $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ проявляет $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_8\text{H}_{17-n}$ (**1**) [19]. Отмечалось, что экстракционная способность этого соединения в хлороформе выше, чем его аналога с линкером $-\text{CH}_2-$ между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ [15]. Результаты квантово-химического моделирования показали, что это связано с уменьшением торсионного угла между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в комплексах $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_8\text{H}_{17-n}$ с ионами металлов и увеличением ширины зоны молекулярных электростатических полей вокруг $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -групп по сравнению с КМФО [15, 20].

В последнее время наблюдается большой интерес к использованию ионных жидкостей (**ИЖ**) в экстракционной практике концентрирования и разделения ионов металлов в качестве не смешивающейся с водой фазы [21–26]. Было показано, что экстракция актинидов и $\text{Ln}(\text{III})$ растворами КМФО в ИЖ (гексафторфосфатах и *bis*[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолия) значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [26]. Кроме того, для эффективного извлечения РЗЭ(III) из растворов HNO_3 и HCl достаточно даже небольшой

концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем КМФО [27–29]. Это позволяет рассматривать ИЖ как компонент синергетической смеси. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов $\text{Ln}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$ и $\text{Th}(\text{IV})$ в присутствии ИЖ [27].

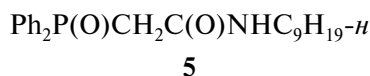
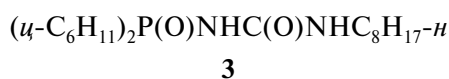
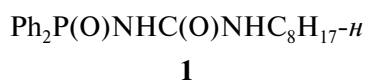
Цель настоящей работы – исследование влияния ионной жидкости *bis*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия на экстракцию $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ и лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилмочевинами **1–4**, различающимися природой заместителей при атоме фосфора. Экстракционная способность соединения **1** в присутствии ИЖ сопоставлена с экстракционной способностью его аналога **5** [29] с линкером $-\text{CH}_2-$ между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1–4** описан в работах [15, 17]. Ионную жидкость *bis*[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (*bmimTf₂N*) (Merck) использовали без дополнительной очистки. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, нитробензол и 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.” (Вектон). Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

Распределение $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ и лантанидов(III) в экстракционных системах изучали на модельных 0.5–7.0 М растворах HNO_3 . Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 4×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Все $\text{Ln}(\text{III})$, кроме Pm , присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке “х. ч.”.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Перемешивание осуществляли на роторном аппарате со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени



достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием.

Содержание U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeriesII (ThermoScientific, США), содержание элементов в органической фазе — по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. В тех случаях, когда эта разница была $< 10\%$, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции 0.1 М раствором оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Не менее трех параллельных опытов проводили при определении коэффициентов распределения. Погрешность их определения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 1–4 в хлороформе (рис. 1, 2). Полученные при этом зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ с максимумом соответствуют экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV) и обусловлены высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагентов азотной кислотой. Положение максимума на кривых зависимостей D – $[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере снижения основности экстрагента, т.е. его способности экстрагировать HNO_3 , в ряду $3 > 2 > 1 > 4$. При экстракции из 3 М растворов HNO_3 величины D_U возрастают в ряду экстрагентов $4 < 1 < 2 < 3$ (рис. 1) по мере уменьшения суммы электроотрицательностей заместителей при атоме фосфора. Эти данные указывают на то, что ЭАУ не проявляется при экстракции U(VI) фосфорилированными мочевинами. Следует отметить, что увеличение D_U не наблюдалось и в случае экстракции U(VI) при переходе от тетраоктил- к тетрафенилзамещенному диоксиду метилendifосфина в качестве экстрагента [8].

При экстракции Th(IV) из 3 М растворов HNO_3 величины D_{Th} возрастают в ряду экстрагентов $4 < 3 < 2 < 1$ (рис. 2). Замена двух циклогексильных заместителей в лиганде 3 на фенильные сопровож-

дается увеличением D_{Th} , при этом отношение $D_{\text{Th}}(1)/D_{\text{Th}}(3)$ увеличивается от 1.3 до 60 с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе от 0.5 до 7 моль/л. Это свидетельствует о проявлении ЭАУ в указанной системе. При замене одного фенильного заместителя в лиганде 1 на метильный наблюдается увеличение D_{Th} при экстракции соединением 2 в диапазоне концентраций HNO_3 0.5–2 моль/л и лишь при $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л $D_{\text{Th}}(1) > D_{\text{Th}}(2)$ (рис. 2).

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых растворами соеди-

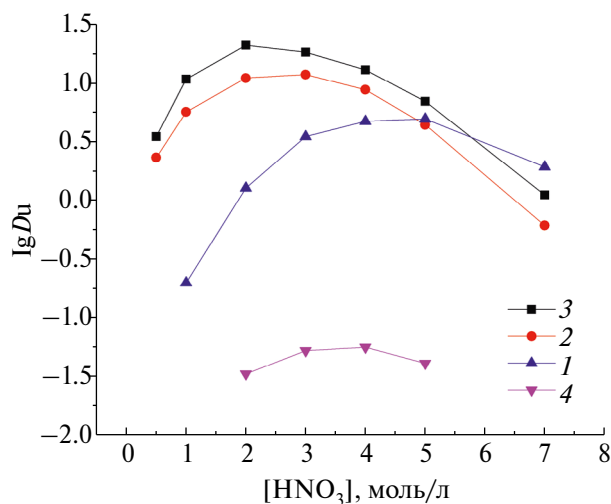


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.01 М растворами соединений 1–4 в хлороформе.

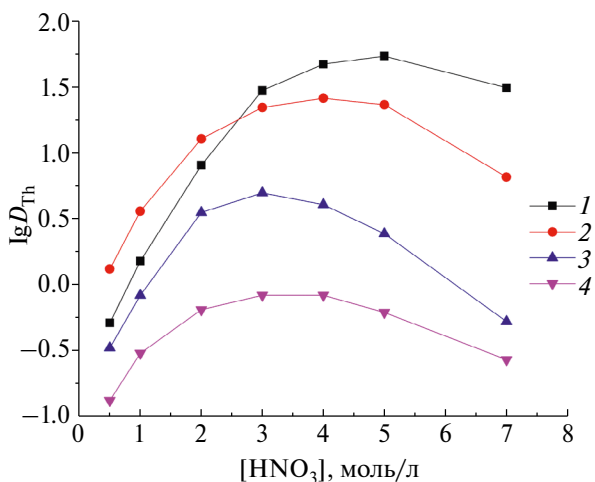


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.01 М растворами соединений 1–4 в хлороформе.

нений **1–4** в хлороформе из 3 М растворов HNO_3 . При экстракции U(VI) угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{U}} - \lg [L]$ составляет 2.40 ± 0.1 , 2.71 ± 0.1 , 2.78 ± 0.1 и 2.21 ± 0.1 при экстракции растворами соединений **1**, **2**, **3** и **4** соответственно (рис. 1S), что отвечает переходу ионов U(VI) в органическую фазу в условиях избытка экстрагента в виде смеси ди- и трисольватов. Угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{Th}} - \lg [L]$ в тех же условиях составляет 2.70 ± 0.1 , 3.0 ± 0.1 , 2.0 ± 0.1 и 1.78 ± 0.1 при экстракции растворами соединений **1**, **2**, **3** и **4** соответственно (рис. 1S). Это указывает на переход Th(IV) при экстракции соединениями **1** и **2** в органическую фазу в виде ди- и трисольватов, а при экстракции соединениями **3** и **4** в основном в виде дисольватов.

При экстракции ионов U(VI) и Th(IV) растворами соединений **1–4** в хлороформе, содержащем bmimTf_2N , происходит значительное увеличение их экстракции в органическую фазу. Предварительно установлено, что растворы bmimTf_2N в хлороформе не экстрагируют U(VI), Th(IV), а также Ln(III) из азотнокислых растворов (величина D не превышает 10^{-2}). Наблюдаемый синергетический эффект связан, по-видимому, с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами U(VI) и Th(IV). В присутствии bmimTf_2N в органической фазе существенно изменяется характер зависимости эффективности экстракции U(VI) и Th(IV) растворами соединений **1–4** от концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 3). В присутствии ИЖ наблюдается снижение D_{U} и D_{Th} с ростом $[\text{HNO}_3]$, которое отмечалось ранее и при экстракции растворами КМФО и других нейтральных экстрагентов в ИЖ [27, 28]. Такой характер зависимости $D - [\text{HNO}_3]$ может быть вызван снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие его взаимодействия как с HNO_3 , так и с HTf_2N , присутствующей в равновесной водной фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [30].

Величина синергетического эффекта $SC = D/D_0$ (D и D_0 – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$, однако синергизм наблюдается даже в сильно кислых средах.

Для сравнения экстракционной способности соединений **1–4** по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 1 приведены данные по экстракции этих ионов из азотнокислых растворов. Видно, что в присутствии ИЖ в органической фазе соединение **1** экстрагирует U(VI) более эффективно, чем **2**. Вели-

чина SC возрастает в ряду экстрагентов $4 < 2 < 3 < 1$ и значительно выше в системах с Th(IV), чем с U(VI).

Экстракция ионов Ln(III) растворами соединений **1–4** в хлороформе возрастает в ряду $4 < 3 < 2 < 1$, при этом соединение **4** с феноксильным заместителем при атоме фосфора практически не экстрагирует ионы Ln(III) ($D_{\text{Ln}} < 10^{-2}$). Это свидетельствует о том, что в указанной системе проявляется ЭАУ. Значительный синергетический эффект наблюдается в присутствии ИЖ (рис. 4, табл. S1). Этот эффект наиболее заметно проявляется в системе с лигандом **1**. Величина SC при экстракции Eu(III) возрастает в ряду экстрагентов **3** (2.2) < 2 (5.4) < 1 (148).

Эффективность экстракции Ln(III) соединениями **1–4** возрастает от La(III) к Sm(III), а затем снижается с увеличением атомного номера лантанида (Z) (рис. 4, табл. S1). Аналогичный характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - Z$ наблюдался при экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} с увеличением Z [31].

Характеризуя величину ЭАУ как отношение $D_{\text{Ln}}(\mathbf{1})/D_{\text{Ln}}(\mathbf{3})$, можно отметить, что при экстракции Eu(III) этими экстрагентами в хлороформе $D_{\text{Eu}}(\mathbf{1})/D_{\text{Eu}}(\mathbf{3}) = 4.4$, тогда как в системе с bmimTf_2N $D_{\text{Eu}}(\mathbf{1})/D_{\text{Eu}}(\mathbf{3}) = 295$ (рис. 4, табл. S1). Отметим, что в системе с bmimTf_2N при экстракции тория $D_{\text{Th}}(\mathbf{1})/D_{\text{Th}}(\mathbf{3}) = 4.7$, а при экстракции урана $D_{\text{U}}(\mathbf{1}) < D_{\text{U}}(\mathbf{3})$ (рис. 3). Подобное влияние природы экстрагируемого иона металла на величину ЭАУ отмечалось при экстракции замещенными диоксидами метилendifосфинов из азотнокислых растворов [8].

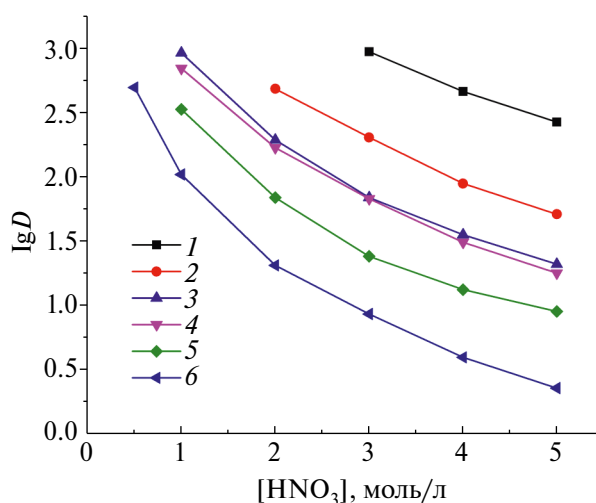


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (**1–3**) и U(VI) (**4–6**) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.003 М растворами соединений **1** (**1**, **5**), **2** (**3**, **6**) и **3** (**2**, **4**) в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N .

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(V) и Th(IV) при экстракции из 3 М раствора HNO_3 0.003 М растворами соединений **1–4** в хлороформе (D_0) и в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (D)

Экстрагент	U(VI)			Th(IV)		
	$\lg D_0$	$\lg D$	SC	$\lg D_0$	$\lg D$	SC
1	−0.72	1.38	126	0.07	2.98	1122
2	−0.31	0.93	17.4	−0.21	1.84	112
3	−0.15	1.83	95.5	−0.25	2.31	363
4	<−1.5	−0.54		−0.95	0.67	42.7

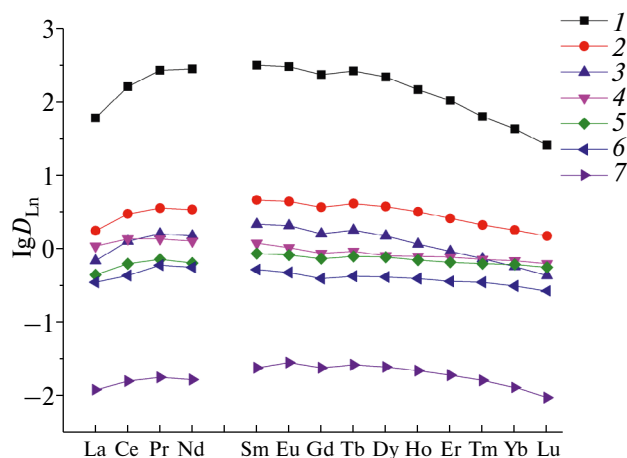


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции 0.05 М растворами соединений **1** (1, 3), **2** (2, 5), **3** (4, 6) и **4** (7) в хлороформе (3, 5, 6) и в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1, 2, 4, 7), из 3 М раствора HNO_3 .

Как и при экстракции U(VI) и Th(IV), зависимости $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ при экстракции соединением **1** в хлороформе и в хлороформе, содержащем ИЖ, существенно отличаются (рис. 5). Величина синергетического эффекта уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$. Так, при экстракции Eu(III) величина SC снижается от 3160 до 42 при увеличении $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л (рис. 5).

Стехиометрические соотношения Ln(III) : **1** в экстрагируемых комплексах определены методом сдвига равновесия. При экстракции ионов Ln(III) из 3 М растворов HNO_3 угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{Ln}} - \lg [L]$ составляет 3.50 ± 0.1 в системе **1**—хлороформ и 3.0 ± 0.1 в системе **1**—хлороформ— bmimTf_2N (рис. 2S), что соответствует переходу ионов Ln(III) в органическую фазу в условиях избытка экстрагента в виде смеси три- и тетра сольватов. В виде комплексов такого же состава ионы Ln(III) экстрагируются растворами КМФО **5** из азотнокислых растворов [29].

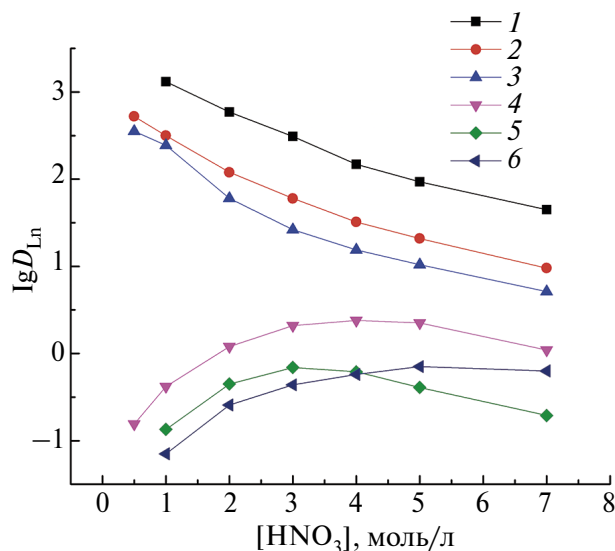


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (1, 4), La(III) (2, 5) и Lu(III) (3, 6) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.05 М растворами соединения **1** в хлороформе (4–6) и в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1–3).

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на экстракцию лантанидов(III) фосфорилмочевинами. При экстракции ионов Ln(III) 0.05 М растворами соединения **1** из 3 М раствора HNO_3 величины D_{Eu} возрастают в ряду нитробензол (0.063) < 1,2-дихлорэтан (0.43) < хлороформ (2.1) по мере снижения полярности органического разбавителя. В такой же последовательности изменяются величины D_{Ln} при экстракции ионов лантанидов(III) растворами соединения **1** в органических растворителях в присутствии ИЖ (рис. 6, табл. S2). Отметим, что при экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО и диоксидов дифосфинов с метиленовым мостиком между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ или $\text{P}=\text{O}$ величины D_{Ln} , напротив, возрастают с увеличением полярности органического разбавителя [32].

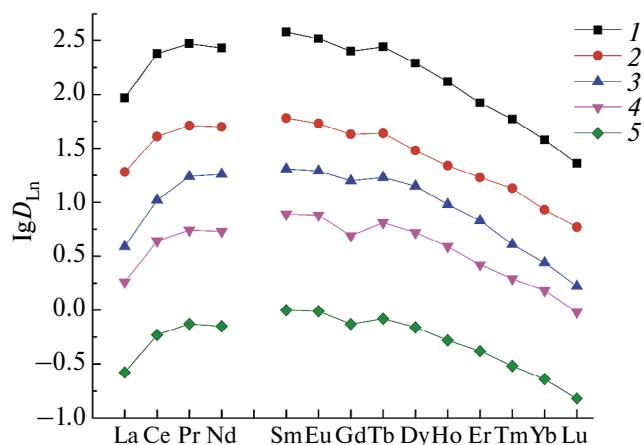


Рис. 6. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции 0.02 М растворами соединений **1** (3, 4, 5) и **5** [29] (1, 2) в дихлорэтаноле (1, 4), хлороформе (2, 3) и нитробензоле (5), содержащими 0.1 моль/л bmimTf₂N, из 3 М раствора HNO₃.

Сопоставление величин D_{Ln} при экстракции соединением **1** и его аналогом **5** с линкером $-\text{CH}_2-$ показало, что в присутствии ИЖ экстракционная способность **5** значительно выше (рис. 6, табл. S2). Ранее было показано, что в системе с соединением **1** величины D_{Eu} почти на два порядка выше, чем величины D_{Eu} для соединения Ph₂P(O)CH₂C(O)NHC₈H_{17-n} при использовании хлороформа в качестве растворителя [17].

Установлено, что экстракционная способность фосфорилмочевин сильно зависит от природы заместителей при атоме фосфора. Соединение **1** с фенильными заместителями экстрагирует лантаниды(III) и торий(IV) из азотнокислых растворов более эффективно, чем его аналог **3** с циклогексильными заместителями, что указывает на проявление эффекта арильного упрочнения экстрагируемых комплексов при экстракции фосфорилмочевинами. Эффективность экстракции ионов актинидов и лантанидов фосфорилмочевинами из азотнокислых растворов значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе. При этом ЭАУ проявляется в большей степени, чем при экстракции растворами фосфорилмочевин в молекулярных растворителях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080107>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E. // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1156.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943.
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 23. P. 7229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 123.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. Werner E.J., Biro S.M. // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 2067.
<https://doi.org/10.1039/c9qo00242a>
6. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 12. P. 5162.
<https://doi.org/10.1039/c5dt04963f>
7. Сафиуллина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 513.
8. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
9. Platt A.W.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.012>
10. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. Goud E.V., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. // *Top. Curr. Chem. (Z).* 2017. V. 375. № 1 (10).
<https://doi.org/10.1007/s41061-016-0090-7>
12. Noth H. // *Z. Naturforsch., B.* 1982. V. 37. P. 1491.
13. Navratil O., Herrmann E., Grossmann G. // *Collect. Chesh. Chem. Commun.* 1990. V. 55. № 2. P. 364.
<https://doi.org/10.1135/cccc19900364>
14. Sladec P., Navratil O., Herrmann E. // *Czech. J. Phys.* 1999. V. 49. Suppl. 1. P. 747.
<https://doi.org/10.1007/s10582-999-1058-4>
15. Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиуллина А.М. и др. // *Докл. АН.* 2008. Т. 422. № 6. С. 762.
<https://doi.org/10.1134/S0012500808100054>
16. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б. и др. // *Докл. АН.* 2011. Т. 438. № 4. С. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811060012>
17. Safiullina 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>

18. Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 141.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0408-y>
19. Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Баулина Т.В. и др. // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 3. С. 45.
20. Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Семенов А.А. и др. // Аналитика. 2022. Т. 12. № 2. С. 114.
<https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.2.114.128>
21. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 1. P. 307.
<https://doi.org/10.1039/c9ra08996a>
22. Raut D.R., Sharma S., Ghosh S.K., Mohapatra P.K. // Sep. Sci. Technol. 2017. V. 52. № 8. P. 1430.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1290112>
23. Khodakarami M., Alagha L. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 232. P. 115952.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115952>
24. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 325. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
25. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
26. Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. P. 408.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 2. С. 164.
28. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Radiochim. Acta. 2023. V. 111. № 8. P. 601.
<https://doi.org/10.1515/ract-2022-0096>
29. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 2. С. 132.
<https://doi.org/10.1134/S106636222100020953>
30. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I. et al. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. № 12. P. 2653.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>
31. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 3. P. 449.
<https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
32. Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45.

INFLUENCE OF IONIC LIQUID ON THE EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES(III) WITH PHOSPHORYLUREAS FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, E. I. Goryunov^c, I. B. Goryunova^c and V. K. Brel^c *

^a*Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Pure Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^c*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

*e-mail: v_brel@mail.ru

The effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide on the extraction of U(VI), Th(IV) and lanthanides(III) from nitric acid solutions with phosphorylureas RR'P(O)NHC(O)NHC₈H₁₇ *n* differing in the nature of the substituents at the phosphorus atom was studied. A significant synergistic effect was discovered during the extraction of metal ions in the presence of an ionic liquid in the organic phase. The stoichiometry of the extracted complexes was determined. The influence of the structure of the extractant, the nature of the organic diluent, and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase is considered.

Keywords: extraction, synergism, uranium(VI), thorium(IV), lanthanides(III), phosphorylureas, ionic liquids

УДК 544.478+669.018.73

ДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (ОБЗОР)

© 2024 г. Ю. В. Руднева^a, *, С. В. Корнев^a^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rudneva@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.02.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Обзор посвящен дисперсным порошкообразным пористым (в том числе нанесенным) двойным и тройным металлическим сплавам. Рассмотрены различные подходы к синтезу данных сплавов, а также области их практического применения. Дана оценка актуальности исследования высокодисперсных сплавов и целесообразности создания новых методик их получения.

Ключевые слова: дисперсные сплавы, пористые сплавы, металлы, сплавные катализаторы, порошкообразные сплавы, нанесенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044457X24080112, EDN: XJKBDA

ВВЕДЕНИЕ

Металлсодержащие системы являются распространенными катализаторами в различных химических процессах. Один из очевидных способов изменения свойств и характеристик такого катализатора — добавление к исследуемому металлу другого металла. Синергетический эффект [1], возникающий при образовании сплавов и значительно улучшающий их каталитические свойства по сравнению с индивидуальными металлами, является причиной появления целого раздела гетерогенного катализа с участием сплавных катализаторов. Стремление исследователей к получению дисперсных катализаторов объясняется повышением активности катализаторов с увеличением площади их поверхности. Различные комбинации металлических дисперсных сплавов и соотношения металлов в них ограничены их термодинамическими свойствами, которые можно изучить по фазовым диаграммам состояния. Получение метастабильных сплавов в областях не смешивания или ограниченного смешивания некоторых систем частично решает даже эту проблему [2–9]. Разнообразие химических подходов к синтезу дисперсных сплавов, возможность их совершенствования, а также наличие ряда практически важных процессов, катализируемых ими, способствуют сохранению высокой актуальности исследования данных объектов в настоящее время.

В обширной обзорной статье, посвященной синергетическому эффекту катализаторов на основе биметаллических сплавов в различных реакциях [1], приведено подробное описание множества интересных исследований в данном направлении до 2013 г. За последние 10 лет было дополнительно описано значительное количество исследований сплавных катализаторов в ряде практически значимых реакций (рис. 1). Таким образом, во избежание напрасного дублирования информации из указанной выше обзорной статьи в разделе, посвященном каталитическим свойствам дисперсных сплавов, будут описаны лишь наиболее примечательные исследования ка-

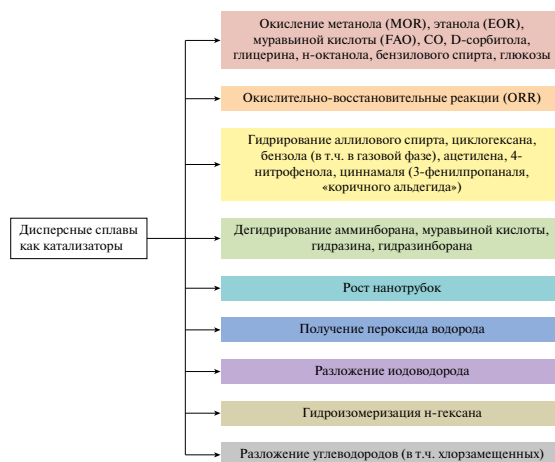


Рис. 1. Практически значимые процессы, катализируемые дисперсными сплавами.

талитических свойств дисперсных сплавов в ряде наиболее практически значимых реакций за период 2014–2023 гг. Анализ литературы показал, что наибольшее количество статей в указанном периоде относится к исследованию свойств дисперсных сплавов как катализаторов в процессе окисления СО, электроокислению различных спиртов, а также к разложению углеводородов и хлоруглеводородов. Повышенный интерес к указанным реакциям можно объяснить возможностью решения с их помощью экологических проблем нашей планеты [10–14].

Исследования в области сплавных материалов, опубликованные в последние годы, посвящены также изучению массивных объектов и монокристаллов [15–19], обладающих интересными термическими, магнитными и прочностными характеристиками. Знания о существующих комбинациях биметаллических и триметаллических систем и их свойствах, приведенные в данном обзоре, могут быть полезны исследователям, работающим с массивными и монокристаллическими сплавами.

Таким образом, в данной обзорной статье рассмотрены существующие классификации дисперсных сплавов, подробно описаны методики их синтеза. Приведены последние исследования дисперсных сплавов как катализаторов наиболее практически значимых процессов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Дисперсными сплавами называют порошки изолированных частиц и нанесенные частицы, содержащие атомы двух и более металлов, с размером частиц от 1 нм до 5 мкм. В сфере гетерогенного катализа разные авторы предлагают различные определения термина “сплав”. Так, в обзорной статье, посвященной металлическим сплавам в гетерогенном катализе [20], авторы называют сплавными катализаторами системы, содержащие в качестве активной фазы биметаллические или полиметаллические композиции различного строения. Тошима в своей известной обзорной статье [21] сплавами называют структуры различного строения, состоящие из атомов двух металлов. Автор указанной статьи относит к биметаллическим сплавам твердые растворы, интерметаллиды и структуры core-shell. В работе [22] сплав определяют как металлическую систему, состоящую из двух или более элементов и не зависящую от того, в какой степени и каким образом эти элементы перемешаны. В этой же работе предлагается более широкий вариант классификации сплавов по составу, который используют иссле-

дователи в области гетерогенного катализа. Все металлические сплавы можно разделить на четыре группы (рис. 2а–2г):

1) твердые растворы (атомы металлов в кристаллической решетке распределены статистически, сверхструктурное упорядочение отсутствует); по данным рентгенофазового анализа, они являются однофазными;

2) индивидуальные соединения или интерметаллиды (атомы металлов в структуре упорядочены); согласно рентгенофазовому анализу, они являются однофазными;

3) системы, состоящие из отдельных компонентов (би- и полифазные сплавы); дифракционная картина данных структур зависит от особенностей их строения;

4) структуры core-shell (структура, в которой атомы одного металла образуют ядро в структурной единице, а атомы другого — оболочку); дифракционная картина данных структур, как и в случае полифазных систем, зависит от особенностей их строения.

В обзорной статье [23] авторы дополнительно к представленным выше группам сплавов добавляют многослойные сплавные структуры core-shell (рис. 2д, 2е).

Частицы тройных сплавов в большинстве случаев представляют собой либо твердый раствор трех металлов, либо структуры core-shell трех типов [24–26]:

- смесь двух металлов в ядре и третий металл в оболочке;
- один металл в ядре и смесь двух остальных металлов в оболочке;
- один металл в ядре и два других металла по отдельности в двух разных оболочках (структура ядро–оболочка–оболочка).

Для изолированных частиц и порошков классификация может быть проведена по размеру [27, 28]:

- 1) грубодисперсные частицы (1–100 мкм);
- 2) высокодисперсные частицы (10 нм–1 мкм);
- 3) ультрадисперсные частицы (1–10 нм).

В научной литературе также встречается термин “наносплавы”, применяемый к ультрадисперсным сплавам [20].

На рис. 3 представлены микрофотографии высокодисперсных сплавов Ni–Pd с различным размером зерен, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Несмотря на то, что разветвленная структура, построенная из свя-

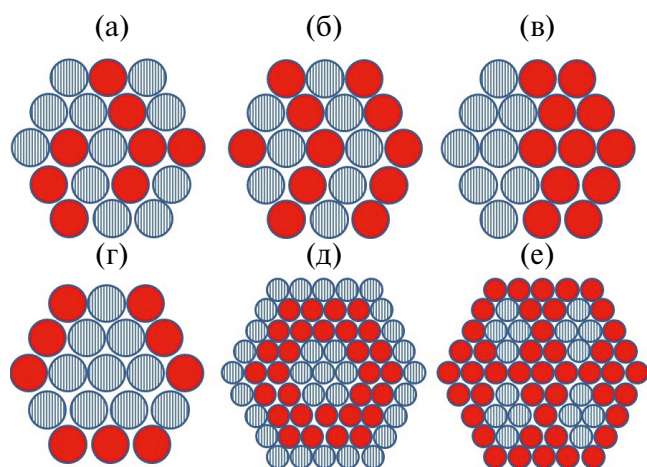


Рис. 2. Модельные изображения частиц различных типов сплавов: твердый раствор (а); интерметаллид (б); полифазный сплав (в); однослойная структура core-shell (г), варианты многослойных сплавов структуры core-shell (д, е).

занных между собой зерен диаметром ~ 200 нм (рис. 3а), с увеличением температуры синтеза спекается в блоки с диаметром зерен 500–600 нм (рис. 3б) и 1–2 мкм (рис. 3в), данные образцы представляют собой именно высокодисперсные порошки сплавов [29]. При этом сплавы Ni–Pd, полученные при 600 и 800°C, не являются пористыми. Экспериментально показано, что удельный объем пор составляет для них <0.001 см³/г. В обзорных статьях [30, 31] на примере платиносодержащих наноструктурированных материалов показано, что частицы как изолированных, так и нанесенных дисперсных сплавов могут принимать самые различные формы (полиэдры, цилиндры, сферы и т.д.) в зависимости от их качественного состава и условий синтеза.

Пористыми сплавами в литературе называются би- и полиметаллические системы, построенные из нано- или микроразмерных зерен, связанных перемычками в трехмерную структуру [32]. Они харак-

теризуются развитой площадью поверхности, устойчивостью к спеканию и разветвленной структурой, способствующей процессам массопереноса. Согласно ИЮПАК, пористые материалы разделяют на макропористые (диаметр пор >50 нм), мезопористые (диаметр пор от 2 до 50 нм) и микропористые (диаметр пор <2 нм). Объекты с диаметром пор <100 нм называют в том числе нанопористыми. Основными свойствами пористых материалов являются развитая поверхность (значения удельной площади поверхности пор для сплавов составляют в среднем 5–50 м²/г [32]) и наличие жесткого каркаса. Поэтому представляется логичным тот факт, что наиболее важным применением дисперсных пористых сплавов является катализ. В ожидании синергетического эффекта в отношении активности и стабильности сплавных катализаторов на данный момент исследованы различные комбинации металлов.

В зависимости от целей применения дисперсных сплавов используются различные подходы к их синтезу. Все они имеют как преимущества, так и недостатки, и при выборе метода, а затем конкретной методики синтеза порошкообразных сплавов исследователю необходимо учитывать предполагаемые свойства, которыми будет обладать полученный сплав, а именно: размер частиц целевого сплава, степень однородности частиц по размеру, пористость, морфологию, степень чистоты продукта, тип сплава (твердый раствор, интерметаллид, core-shell и т.д.). Кроме того, при разработке методов синтеза также следует учитывать наличие необходимого оборудования и реагентов. Многообразие методик, описанных в научной литературе, позволяет получать сплавы с любым набором указанных параметров. Оптимизация уже имеющихся методик синтеза также способствует улучшению тех или иных свойств сплавов в зависимости от цели их применения.

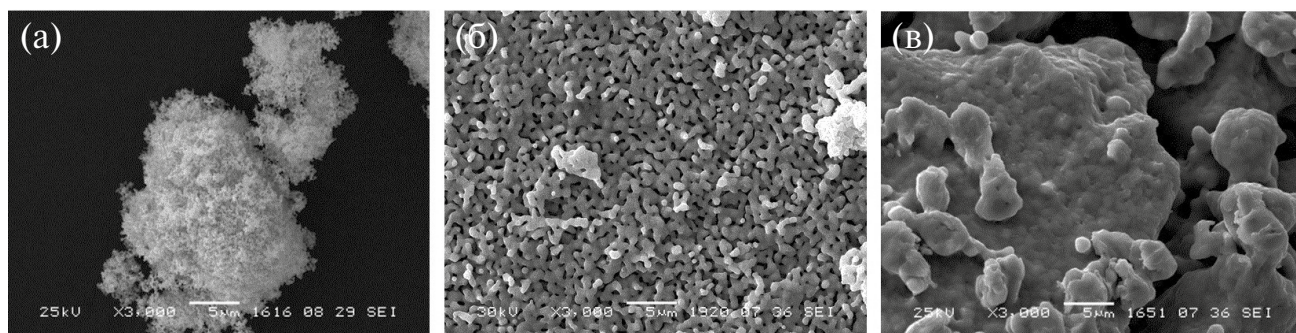


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии интер дисперсных сплавов Ni_{1-x}Pd_x (5 вес. % Pd), полученных при температурах синтеза 400 (а), 600 (б), 800°C (в) [29].

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Способы получения изолированных порошков дисперсных сплавов условно разделяют на механические и физико-химические [33].

Суть механических способов заключается в измельчении металлического сплава в результате воздействия внешних сил без изменения химического состава. К ним относятся измельчение в твердом состоянии и грануляция — получение порошков из расплава [34].

Измельчение в твердом состоянии

Измельчение в твердом состоянии производят в шаровых, вихревых, вибромельницах и мельницах планетарно-центробежного размола путем дробления и истирания в барабанах между размалывающими телами (обычно используются стальные или твердосплавные шары) или при помощи мощного вихревого потока. Размер частиц порошков сплавов составляет 40–300 мкм при шаровом размоле, 50–200 мкм при вихревом и до 60 мкм в вибромельницах и планетарно-центробежных мельницах. Недостатками данного способа получения порошков сплавов как потенциальных катализаторов являются большой размер частиц и загрязненность получаемых порошков продуктами истирания размалывающих тел и футеровки барабана.

Метод грануляции

Из расплава порошки сплавов получают методом грануляции, при котором тонкая струя расплава после дробления о ленту транспортера охлаждается в воде. Порошки, полученные таким способом, имеют сферическую или каплеобразную форму размером 500–1000 мкм. Они поступают, как правило, на дальнейшее измельчение. Кроме того, грануляция легкоплавких сплавов может осуществляться методом распыления расплава газовым потоком (воздухом, азотом, инертными газами), жидкостями, центробежным распылением в аргоне, гелии или вакууме [35]. В этом случае размер полученных частиц может достигать от 50 до 100 мкм. Кроме того, в металлургии распространены подходы к грануляции металлов и сплавов, основанные на контактном охлаждении капель расплава. В этих способах тепло частицы отводится через теплоотводящую поверхность, с которой контактирует охлаждаемая частица. В частности, это расплющивание капель о холодный барабан, двухроликовое дробление, способ распыления ударной волной, способ намораживания на холодную подложку [36]. Особо крупный размер

частиц и сложность процесса являются недостатками метода грануляции сплавов, не позволяющими получать эффективные двойные и тройные сплавные катализаторы.

К физико-химическим методам относятся метод электрического взрыва, синтез в плазменном дуговом разряде, сонохимический синтез, химическое восстановление солей металлов из раствора, гидротермальный синтез, травление (химическое, электрохимическое, при помощи жидкого металла), термолит многокомпонентных соединений-предшественников (табл. 1).

Метод электрического взрыва

Принцип метода электрического взрыва комбинации различных проволок в атмосфере инертного газа характеризуется двумя важными процессами [37, 38]. Во-первых, это образование расплавленных кластеров, происходящее в условиях нагревания и последующего одновременного взрыва двух скрученных между собой проволок из разных металлов. Во-вторых, это коагуляция кластеров разных металлов с образованием наночастиц биметаллических сплавов. Соотношение металлов в сплаве задается путем варьирования диаметра металлических проволок. Так, в работе [37] указанным методом получены биметаллические сплавы в системе Ag–Cu. Размер полученных частиц составил 75–82 нм. Образцы сплавов, полученные в данной работе, содержали от одной до трех фаз биметаллических твердых растворов различного состава. Аналогичным способом получены дисперсные сплавы и смеси сплавов в системах Ti–Ag, Fe–Ag [39], Ta–Cu [40], Fe–Pb [41], Ni–Cu, Al–Cu [42], Cu–Zn [43]. Несомненными преимуществами метода являются его простота и удобство, но трудности с воспроизводимостью состава конечных продуктов и получением полифазных смесей сплавов являются серьезным препятствием на пути к применению данного метода для потокового получения сплавных катализаторов.

Плазменный дуговой разряд

Способ получения дисперсных порошков наноразмерных сплавов в плазменном дуговом разряде по своей сути схож с методом электрического взрыва проволок. В качестве предшественников используют механическую смесь металлических порошков компонентов сплава [44, 45], а также двойные комплексные соли [46] или специально приготовленные массивные сплавы [47]. Через образец предшественника, помещенный в специальную установку, проходит плазменный дуговой разряд в атмосфере ре-

Таблица 1. Дисперсные сплавы, получаемые физико-химическими методами

Метод получения	Получаемые объекты	Ссылки	Метод получения	Получаемые объекты	Ссылки
Электрический взрыв проволок	Ag–Cu	[37]	Химическое вытравливание	Co–Cr	[79]
	Al–Cu	[42]		Co–Pt	[73]
	Cu–Zn	[43]		Cr–Ta	[74]
	Fe–Ag	[39]		Fe–Co	[80]
	Fe–Pb	[41]		Fe–Cr	[80]
	Ni–Cu	[42]		Fe–Pt	[78]
	Ta–Cu	[40]		Pd–Au	[77]
	Ti–Ag	[39]		Pd–Ni	[68, 72]
Плазменный дуговой разряд	Co–Pt	[46]		Pt–Cu	[71]
	Fe–Pt	[46]		Pt–Fe	[69, 78]
	Mg–Al	[47]		Pt–Ni	[70]
	Mn–Al	[44]		Pt–Ru	[67]
	Co–Cr–Cu–Fe–Ni	[45]		Rh–Ni	[71]
Сонохимический синтез	Au–Pd	[23]	Метод термолиза многокомпонентных предшественников	Au–Cu	[101, 102]
	Au–Ru	[23]		Au–Ir	[98, 100]
	Co–Cu	[23]		Au–Pd	[95, 96, 97]
	Co–Ni	[51]		Au–Pt	[94]
	Fe–Co	[50]		Au–Rh	[98, 99]
	Fe–Ni	[52]		Co–Fe	[90]
	Fe–Pt	[23]		Co–Pd	[84, 87, 91]
	Hg–Pd	[23]		Co–Pt	[84, 87, 91]
	Pt–Cu	[23]		Cr–Pd	[87, 93]
	Fe–Ag–Pt	[23]		Cr–Pt	[87, 93]
	Pd–Co–Pt	[53]		Ir–Pd	[93]
Химическое восстановление солей металлов	Co–Cu	[55]		Ir–Pt	[5]
	Co–Ni	[54, 55]		Ni–Pd	[29]
	Ni–Au	[57]		Ni–Pt	[106]
	Ni–Cu	[54]		Pd–Rh	[81, 86, 88, 89]
	Ni–Zn	[54]		Pd–Zn	[83–85]
	Pt–Co	[56]		Pt–Cd	[85]
	Co–Ni–Cu	[59]		Pt–Zn	[83, 85]
	Ni–Au–Pd	[61]		Ru–Co	[92]
	Pd–Pt–Ni	[58]		Ru–Cu	[103]
	Pt–Pd–Co	[60]		Ru–Ni	[92]
Гидротермальный синтез	Ni–Cu	[63]		Ru–Pd	[87, 93]
	Ni–Fe	[62]		Ru–Pt	[87, 93]
				Au–Ir–Rh	[98, 100]
				Pd–Ir–Rh	[104]

акционной газовой смеси водорода и аргона, обеспечивая плавление металлических частиц или разложение комплексных солей с последующей возгонкой паров металлов и сплавлением. В настоящее время данным методом получен ограниченный ряд дисперсных би- и полиметаллических сплавных систем в виде смесей различного состава: Mn–Al (размер частиц 95 нм) [44], Co–Cr–Cu–Fe–Ni (80–120 нм) [45], Co–Pt (3–12 нм), Fe–Pt (7–9 нм) [46], Mg–Al (52–160 нм) [47]. Достоинства данного подхода заключаются в возможности легко контролировать химический состав сплавов, форму и размер наночастиц путем изменения параметров процесса: состава предшественников, концентрации водорода в реакционной газовой смеси, времени реакции. Недостатком метода, как и в случае электрического взрыва проволок, является образование полифазных смесей сплавов различного строения, что затрудняет исследование их физико-химических свойств, в том числе каталитических.

Сонохимический синтез

Сонохимический синтез дисперсных металлов и сплавов осуществляют путем ультразвукового воздействия на исходные реагенты, содержащие переходные металлы. Сонохимический синтез проводят в реакционной установке, оснащенной высокочастотным генератором, титановой воронкой, газовой или вакуумной линией и водяной баней [48]. В качестве предшественников используют растворы карбониллов металлов ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и др.) в высококипящих алканах либо ацетилацетонаты металлов в присутствии восстанавливающих агентов, например трифенилфосфина или диэтилалюмогидрида [49]. При этом размер полученных частиц в указанных исследованиях не превышает 10 нм. При использовании в качестве исходных реагентов смеси карбониллов металлов получают дисперсные сплавы. В работе [50] ультразвуковым воздействием на раствор карбониллов железа и кобальта в декане получен ультрадисперсный сплав Fe–Co с размером частиц 6–10 нм. Аналогичным образом из раствора соответствующих карбониллов получены серии сплавов в системах Co–Ni [51] и Fe–Ni [52]. Размер частиц не превышал 10 нм в случае сплавов Co–Ni и 25 нм в случае сплавов Fe–Ni. Тот же подход был взят за основу при разработке методик сонохимического синтеза тройных сплавов: в работе [53] ультрадисперсные сплавы Pd–Co–Pt с размером частиц <10 нм получены из смеси ацетилацетонатов соответствующих металлов. Помимо сплавов в описанных выше системах, ука-

занным методом получены разнообразные дисперсные двойные и тройные сплавы: Au–Pd, Co–Cu, Fe–Pt, Hg–Pd, Au–Ru, Pt–Cu, Fe–Ag–Pt [23]. Преимущество сонохимического синтеза заключается в простоте и удобстве применяемой методики. Недостатками данного подхода являются ограниченный выбор предшественников и, следовательно, качественного состава сплавов, а также неоднородность структуры получаемых частиц сплавов. В работах [51, 52] показано, что в рамках одной методики авторы получили как аморфные, так и кристаллические дисперсные порошки сплавов. Следует отметить, что неоднородность структуры получаемых сплавов напрямую влияет на воспроизводимость и корректную оценку результатов каталитического эксперимента, что может быть критическим для применения указанных объектов в катализе.

Химическое восстановление

Химическое восстановление солей металлов в растворе с получением порошковых пористых дисперсных двойных и тройных сплавов характеризуется многообразием методик синтеза. Этим способом получены двойные сплавы в системах Ni–Au, Ni–Cu, Ni–Zn, Co–Cu, Co–Ni, Pt–Co [54–57] и тройные сплавы в системах Pd–Pt–Ni, Co–Ni–Cu, Pt–Pd–Co, Ni–Au–Pd [58–61]. В качестве восстановителей использовали водород (Pd–Pt–Ni), гидразин (Ni–Cu, Ni–Zn, Co–Cu, Co–Ni, Co–Ni–Cu) и боргидрид натрия (Pt–Co, Pt–Pd–Co, Ni–Au–Pd). Во всех указанных работах были получены нанодисперсные порошки сплавов, размер зерен в которых не превышал 40 нм. Суть метода химического восстановления заключается в растворении исходных солей металлов в органическом растворителе (например, этиленгликоле) или воде с последующим добавлением в полученный раствор восстановителя. Полученная смесь активно перемешивается в течение определенного времени до восстановления металлов при невысокой температуре, что является важным преимуществом данного метода. Существенным недостатком метода является необходимость добавления в ходе синтеза стабилизирующего агента ПАВ, например поливинилпирролидона, который, будучи примесью, может оказывать влияние на каталитическую активность получаемых сплавов.

Гидротермальный синтез

Гидротермальным синтезом называют метод получения веществ с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протека-

ющих в водных растворах при температурах $>100^{\circ}\text{C}$ и давлениях >1 атм [23]. В работе [62] в системе Ni–Fe методом гидротермального синтеза получены однофазные дисперсные частицы сплава размером 750 нм. Суть подхода заключалась в восстановлении гидразином растворенных в воде предшественников Ni^{2+} и Fe^{2+} в присутствии стабилизатора в автоклаве при 120°C . По сообщению авторов [63], аналогичным способом получены дисперсные частицы сплава в системе Ni–Cu, однако, согласно дифрактограмме, приведенной в работе, авторами получена смесь двух фаз – никеля и меди. Кажущаяся простота гидротермального синтеза нивелируется созданием сложных условий его проведения. Возникает вопрос о рентабельности данного подхода к синтезу сплавных катализаторов в отношении перспективы его широкого применения на производственном уровне.

Химическое вытравливание

Другой метод получения дисперсных материалов заключается в химическом вытравливании наиболее активного металла из заранее приготовленного массивного сплава. Синонимами данного термина в англоязычной научной литературе являются термины dealloying, selective leaching, demetalification, parting и selective corrosion [64]. Данный метод представляет собой процесс удаления вспомогательных компонентов заранее приготовленного полиметаллического сплава в контролируемых условиях. Сплав, как правило, состоит из благородных и неблагородных металлов. При определенном воздействии, чаще всего путем обработки приготовленных сплавов реагентами, наиболее активный компонент селективно удаляется из кристаллической решетки сплава. В это время атомы металлов-компонентов целевого сплава быстро диффундируют на границе раздела сплав–реакционная среда и претерпевают самосборку в разветвленные пористые структуры. Необходимым условием протекания процесса травления является существенное различие равновесного электрохимического потенциала окисления вымываемого компонента и компонентов получаемого дисперсного пористого сплава.

Характерным представителем нанопористых дисперсных материалов, известным с давних времен и полученным данным способом, является никель Ренея – пористый никелевый катализатор, широко применяемый в процессах гидрирования или восстановления водородом органических соединений (например, гидрирования аренов, алкенов, растительных масел и т.п.), а также в процессах изомеризации и окисления [65]. Никель Ренея представляет

собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400–800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 вес. %) и насыщенный водородом (до 33 ат. %). Частицы порошка имеют большое количество пор, удельная поверхность составляет ~ 100 м²/г. Структурная и термическая стабильность никеля Ренея в восстановительной атмосфере позволяет использовать его в качестве катализатора различных реакций [66]. Получают никель Ренея по различным методикам. В качестве примера можно привести методику сплавления никеля с алюминием при 1200°C с последующей обработкой размолотого сплава горячим водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 10–35% для удаления алюминия. Остаток промывают водой в атмосфере водорода. Аналогичным способом получены дисперсные сплавы в системах Pt–Ru [67] и Pd–Ni [68].

При получении пористых сплавов в системах Pt–Fe [69], Pt–Ni, Pt–Cu, Rh–Ni, Pd–Ni и Co–Pt использован метод химического травления кислотами (азотной, серной) [70–73]. При получении дисперсного порошка интерметаллида Cr_2Ta используют травление соляной кислотой с удалением кальция и его оксида [74]. Травление массивного сплавного предшественника может быть осуществлено также электрохимическим способом [75, 76]. Его суть заключается в растворении компонента сплава с образованием пористой структуры под действием постоянного электрического тока. Так были получены биметаллические пористые порошки сплавов в системах Pd–Au [77] и Fe–Pt [78] из тройного сплава Pd–Au–Ni и Fe–Pt–В соответственно. Размер зерен и перемычек полученных сплавов в случае Pd–Au составляет 10–20 нм, в случае Fe–Pt – 7 нм.

Помимо традиционных способов травления существуют и более экзотические подходы к получению дисперсных пористых сплавов, такие как травление жидким металлом. Принцип получения пористой структуры сплава заключается в том, что травление протекает за счет селективного растворения компонентов сплава в жидком металле. В качестве металла-растворителя обычно применяют Cu, Mg, Bi. “Жертвенный” компонент травящегося сплава подбирают с учетом значений энтальпии смешения компонентов сплава и жидкого металла. Важно, чтобы для вымываемого компонента значение этой величины было отрицательным, а для компонентов получаемого пористого сплава – положительным. Таким образом были получены дисперсные пористые порошки сплавов в системах Co–Cr [79], Fe–Co и Fe–Cr [80]. В случае Co–Cr травление мас-

сивного тройного сплава Co–Cr–Ni проводили расплавленным висмутом. Размер фрагментов сплава после травления составлял 55 нм. В случае Fe–Co травление проводили жидкой медью, а в роли предшественника выступал тройной сплав Fe–Co–Ni. Полученный биметаллический сплав представлен системой перемычек диаметром 1–2 мкм. Аналогичным образом был получен сплав в системе Fe–Cr–Ni травлением жидким магнием. Общие недостатки методов травления заключаются в ограниченном выборе металлов–компонентов получаемого сплава и неполном удалении вспомогательного компонента (особенно данная проблема актуальна при работе со сплавами благородных металлов).

Метод термолиза многокомпонентных предшественников

Метод термолиза многокомпонентных предшественников (single-source precursors), которые содержат в своем составе все необходимые компоненты сплава, является одним из перспективных способов получения наносплавов. Возможность задавать необходимое соотношение атомов металлов составом предшественника является ключевым преимуществом данного метода.

Одним из вариантов такого предшественника являются изоморфные твердые растворы изоструктурных солей металлов, например $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_x[\text{IrCl}_6]_{1-x}$ в работе [5]. Данные соединения содержат атомы металлов в различном соотношении, которые находятся в близком контакте в структуре прекурсора. Это условие обеспечивает образование при термолизе гомогенного наносплава с заданным составом. Подбор изоструктурных солей не является простой задачей, так как исходные соли могут сильно различаться по термическим свойствам, что при термолизе неизбежно приведет к получению двухфазных сплавов.

Помимо изоморфных твердых растворов солей металлов в качестве многокомпонентного предшественника могут выступать двойные комплексные соли (ДКС) – комплексные соединения, содержащие в своем составе атомы разных металлов в анионной и катионной части, которые можно описать формулой $[\text{ML}_n][\text{M}'\text{L}'_m]$, где M и M' – комплексообразующие металлы, а L и L' – соответствующие лиганды. Термолиз ДКС при низких температурах (100–400°C) приводит к получению наноразмерных сплавов (рис. 4). Данные сплавы обычно представляют собой либо фазы неупорядоченных твердых растворов, либо интерметаллиды. Синтез большин-

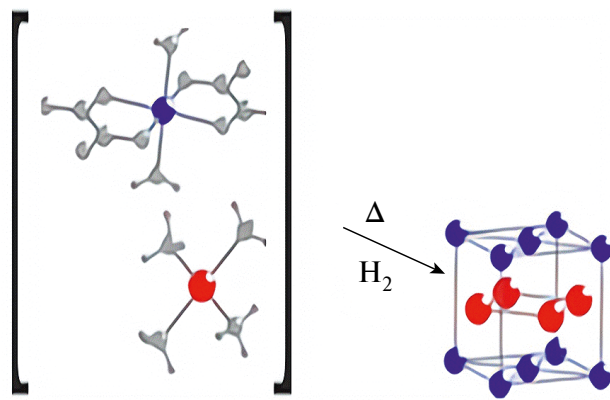


Рис. 4. Принципиальная схема получения биметаллических сплавов методом термолиза ДКС на примере реакции, описанной в [91]. Символ Δ означает воздействие на систему (в данном случае это повышение температуры).

ства ДКС легко осуществляется в водном растворе ввиду их малой растворимости, поэтому указанный метод приобретает серьезные преимущества в технологическом отношении. Например, трехмаршрутные катализаторы (TWC) очистки выхлопных газов (окисление CO и углеводородов, восстановление оксидов азота), содержащие в качестве активных компонентов мелкодисперсные металлические частицы Pd–Rh, получены путем разложения ДКС $[\text{PdEn}_2]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ [81]. Этот метод, в отличие от традиционного в промышленности способа приготовления TWC, позволяет получать на поверхности носителя устойчивые высокодисперсные металлические частицы. В промышленности традиционным методом является пропитка по влагеомкости оксидных носителей водными растворами солей металлов с последующим прокаливанием полученных образцов в различной газовой атмосфере [82]. ДКС служат предшественниками для множества биметаллических сплавов, которые применяют в гетерогенном катализе: Ni–Pd, Ni–Pt, Pd–Zn, [83, 84] Pt–Zn [83, 85], Rh–Pd [86–89], Co–Fe [90], Co–Pd, Co–Pt [84, 87, 91], Ru–Co, Ru–Ni [92], Ir–M, Cr–M, Ru–M, где M = Pt, Pd [87, 93], Au–Pt [94], Au–Pd [95–97], Au–Ir, Au–Rh [98–100], Au–Cu [101, 102], Ru–Cu [103]. Уникальность данных предшественников также заключается в том, что они позволяют успешно получать однофазные двойные и тройные сплавы в случае несмешивающихся (Au–Ir, Au–Rh, Au–Ir–Rh, Pd–Ir–Rh) или частично смешивающихся металлов (Pd–Rh; Pd–Ru, Au–Pt) [98, 100, 104]. Основным недостатком данного подхода заключается в невозможности непрерывного регулирования состава получаемых сплавов.

Другим многокомпонентным предшественником, позволяющим путем восстановительного термоллиза получать однофазные сплавы, являются микрогетерогенные смеси, которые обычно получают соосаждением соединений металлов в неравновесных условиях. Конкретным примером получения микрогетерогенной смеси служит совместное соосаждение гидроксокомплексов кобальта и никеля из водного раствора нитратных солей этих металлов при воздействии гидроксида натрия в качестве осадителя [105]. При разработке методики синтеза сплавов для конкретной системы необходимо учитывать особенности химических свойств металлов, составляющих сплав. Так, в случае синтеза предшественника сплава Ni–Pd соосаждение проводят из водного раствора солей K_2PdCl_4 и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при pH среды 7–9, так как в более щелочной среде палладий образует растворимые гидроксокомплексы и остается в растворе [29]. По этой причине осаждение проводят не гидроксидом натрия, а гидрокарбонатом натрия ($NaHCO_3$). Смешанные гидроксокарбонаты никеля-палладия выпадают в осадок одновременно, в результате чего достигается высокая степень перемешивания никеля и палладия в полученном предшественнике. Бывает и так, что наиболее полное соосаждение микрогетерогенных смесей затруднено даже при контроле pH среды, как в случае предшественника сплава Ni–Pt [106]. В таком случае оптимальным является метод замены растворителя: водный раствор исходных солей переносят в многократный избыток другого растворителя, например ацетона. Растворимость обеих солей резко понижается, в результате чего происходит мгновенное выпадение высокодисперсного осадка предшественника, в котором атомы металлов тесно перемешаны. В качестве основных преимуществ получения сплавов путем восстановления микрогетерогенных смесей можно выделить следующие:

- исходные соединения могут быть неизоструктурными, что позволяет использовать практически любую их комбинацию при условии, что они способны сосуществовать в одном растворе;
- микрогетерогенные смеси позволяют варьировать соотношение металлов в дисперсном сплаве.

Недостатком метода является то, что микрогетерогенные смеси обладают худшей степенью перемешивания атомов различных металлов по сравнению с ДКС, что может затруднить получение гомогенных по составу дисперсных сплавов.

Нанесенные дисперсные сплавы

Нанесенные дисперсные сплавы получают пропиткой носителя по влагоемкости [3–8, 58, 101, 102].

Данный подход является наиболее распространенным способом получения сплавных катализаторов. Суть метода заключается в пропитке пористого носителя (C, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2) раствором соли переходных металлов с последующей сушкой и прокаливанием, при этом объем раствора должен быть полностью поглощен носителем. Например, в работе [101] нанесенный катализатор Au–Cu/CeO₂ готовили путем двухстадийной последовательной пропитки оксида церия. Для этого к носителю сначала добавляли необходимое количество водного раствора $[Au(en)_2](NO_3)_3$, а затем после высушивания водный раствор $(NH_4)_2[Cu(ox)_2]$ (при этом во второй раствор добавляли небольшое количество $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ для повышения растворимости оксалата меди в воде). После каждой пропитки образец сушили при температуре 80°C в течение 12–16 ч. Затем полученный предшественник восстанавливали в атмосфере H_2/Ag при 400°C в течение 2 ч. Содержание золота и меди в катализаторе составило 3.37 и 1.63 вес. % соответственно. В дальнейшем этими же авторами было показано, что изменение порядка добавления растворов комплексных солей золота и меди при последовательной пропитке носителя не влияет на состав и свойства получаемых катализаторов [102].

Многообразие методик синтеза сплавов напрямую связано с их свойствами и применением. Основным направлением в применении порошковых сплавов закономерно является гетерогенный катализ.

СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Как было сказано выше, во избежание напрасного дублирования информации из обширной обзорной статьи [1] в разделе, посвященном каталитическим свойствам дисперсных сплавов, будут описаны лишь наиболее примечательные исследования каталитических свойств дисперсных сплавов в ряде практически наиболее значимых реакций за период 2014–2023 гг. (табл. 2).

Каталитическое окисление CO

Каталитическое окисление CO является значимой реакцией в фундаментальных исследованиях и практическом применении (очистка воздуха [107], контроль выхлопных газов в автомобилях [108] и удаление следов CO в водороде в случае топливных элементов с протонообменной мембраной [12]). “Золотой классикой” катализаторов в данной реак-

Таблица 2. Дисперсные сплавы как катализаторы в ряде практически значимых реакций (2014–2023 гг.)

Процесс	Объекты	Ссылки
Каталитическое окисление СО	Au–Cu/ γ -Al ₂ O ₃	[102]
	Au–Cu/CeO ₂	[102]
	Au–Cu/SiO ₂	[102]
	Pd–Rh/ γ -Al ₂ O ₃	[6]
	Pt–Ag/SiO ₂	[119]
	Pt–Co/SiO ₂	[115–118]
	Pt–Cu/SiO ₂	[119]
	Pt–Fe/SiO ₂	[117]
	Pt–Ni/SiO ₂	[117]
	Zn–Pd/TiO ₂	[114]
	Pd–Rh–Ru/ γ -Al ₂ O ₃	[120]
Электрокатали- тическое окис- ление спиртов	Au–Pd/xZrO ₂ – γ -Al ₂ O ₃	[142]
	Au@PdPt	[143]
	Ni–Pt/N–GAG	[144]
	Pd–In	[148]
	Pt–Ru	[145]
	Pt–Sn–Bi	[146]
Каталитическое разложение углеводородов и хлоруглеводо- родов с образо- ванием углерод- ных наномате- риалов	Pt–Cu–Fe	[147]
	Co–Pt	[195]
	Fe–Pd	[196]
	Ni–Co	[105]
	Ni–Cr	[186–187]
	Ni–Cu	[105, 185, 193]
	Ni–Fe	[185, 188]
	Ni–Mo	[185, 198–203]
	Ni–Pt	[189]
	Ni–Sn	[194]
	Ni–W	[190–191]
	Au–Pd/CeO ₂	[204]
	Ni–Fe/ α -Al ₂ O ₃	[181]
	Ru–Au/CeO ₂	[205]
	Ru–Pd/CeO ₂	[205]
	Ru–Pt/CeO ₂	[205]
	Ni–Mo–W	[192]

ции являются нанесенные на различные носители сплавы, содержащие в своем составе благородный металл (Pd, Pt) и/или золото [109]. Несмотря на хорошо изученный [13, 110–113] механизм окисления СО на указанных катализаторах, интерес к ним не угасает. Одной из важных причин этого является стремление исследователей к снижению стоимости

таких катализаторов, т.е. к переходу от благородных металлов к неблагородным с сохранением их высокой активности в реакции окисления СО.

Такой промежуточной группой сплавов можно считать сплавы палладия, платины и золота с неблагородными металлами. В работе [114] показана высокая эффективность наночастиц сплава Zn–Pd, закрепленных на носителе TiO₂, в реакции окисления СО под действием ультрафиолетового излучения: начальная скорость реакции в разы выше, чем при использовании аналогичного катализатора на основе чистого палладия. Приготовление катализаторов происходило в два этапа. Сначала раствор ДКС [$\{Zn(H_2O)_3(PdOx_2)\}_2(\mu-H_2O)_2\} \cdot 4H_2O$ методом пропитки по влагоемкости наносили на TiO₂ и сушили при комнатной температуре в течение суток, затем полученный предшественник прокаливали при 300°C в атмосфере гелия и водорода. В обоих случаях методом XAFS-спектроскопии было показано образование наноразмерных частиц интерметаллида ZnPd.

Кроме того, опубликован целый цикл работ, посвященных получению сплавных катализаторов на основе платины из ДКС и их испытаниям в реакции избирательного окисления СО. В частности, это сплавные системы Pt–М (М = Co [115–118], Ni [117], Fe, Cu [117, 119], Ag [119]), а также Au–Cu [102]. В случае системы Pt–Co в качестве предшественника была использована ДКС [Pt(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂] · 2H₂O, полученная при смешении водных растворов комплексов [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ и (NH₄)₂[Co(C₂O₄)₂]. Подтверждено (РФА, ПЭМ), что продуктом ее термического разложения в токе He при 400°C в течение 2 ч является твердый раствор Pt_{0,5}Co_{0,5}. При этом в атмосфере воздуха при 300°C за тот же промежуток времени образуются нанокон-
 позитные частицы Pt–Co₃O₄ [115]. При нанесении частиц на SiO₂ носитель последовательно пропитывали растворами монометаллических комплексов-предшественников, вследствие чего образование ДКС происходило непосредственно на носителе. Аналогично в работе [102] последовательная пропитка носителей CeO₂, γ -Al₂O₃ и SiO₂ растворами комплексов [Au(en)₂](NO₃)₃ и (NH₄)₂[Cu(C₂O₄)₂] приводила к формированию на поверхности носителей плохо растворимого в воде соединения [Au(en)₂][Cu(C₂O₄)₂]₃. Путем термолиза полученного предшественника были синтезированы и испытаны в реакции избирательного окисления СО сплавные нанесенные катализаторы Au–Cu с соотношением металлов 2 : 3 соответственно (Au_{0,4}Cu_{0,6}). Наилуч-

шие результаты в каталитических испытаниях продемонстрировал катализатор Au—Cu/CeO₂.

В работе [6] биметаллические катализаторы Pd—Rh/ γ -Al₂O₃ получали разложением ДКС [RhEn₃]₂[Pd(NO₂)₄]₃, предварительно нанесенной на γ -Al₂O₃ методом пропитки по влагоемкости, в токе водорода при 200°C в течение 2 ч. ДКС была получена путем смешения комплексных соединений [RhEn₃](NO₃)₃ и K₂[Pd(NO₂)₄] в определенном соотношении. Полученные наносплавы представляют собой твердые растворы замещения с соотношением металлов Pd : Rh = 3 : 2, которые проявляют высокую активность и стабильность в реакции окисления СО по сравнению с аналогичными монометаллическими катализаторами. Этими же авторами в работе [120] были получены сплавные катализаторы Pd—Rh—Ru/ γ -Al₂O₃. Методика их получения практически аналогична таковой для катализаторов Pd—Rh/ γ -Al₂O₃, описанных выше, за тем исключением, что нанесенный предшественник подвергали термолизу не только в восстановительной, но и в окислительной атмосфере. Состав предшественника — твердого раствора ДКС — [Rh(NH₃)₅Cl]_{0,5}[Ru(NH₃)₅Cl]_{0,5}—[Pd(NO₂)₄]. Показано, что наночастицы сплава более стабильны в реакции окисления СО по сравнению с катализаторами аналогичного состава, но полученными механическим смешением отдельных монометаллических катализаторов. По данным РФЭС, этот эффект обусловлен постоянным соотношением металлов на поверхности носителя в ходе каталитической реакции. Термолиз прекурсора в восстановительной атмосфере способствует более высокой начальной активности катализатора в указанном процессе.

В значительной части работ, посвященных катализаторам процесса окисления СО, описаны получение и испытание наноструктурированных оксидных биметаллических катализаторов. Например, твердые растворы смешанных оксидов Ce₁Zr_{1-x}O₂ с различной концентрацией циркония и золото, нанесенное на эти твердые растворы (Au/Zr—Ce) [121], CuO/CeO₂ [122–125], MnO_x/CeO₂ [126], Ce_{0,7}Mn_{0,3}O_{2- δ} [127], Au—CoO_x [128]; дисперсные наночастицы типа core-shell, представляющие собой сплавы Au—Cu, покрытые оболочкой из оксида меди и нанесенные на оксиды титана и кремния с целью исследования их каталитических свойств [129]; 1%Pt—1%Ni/1%CeO₂/ γ -Al₂O₃ [130], Fe—Ni—OH—Pt [131], In₂O₃—CuO_x—CeO₂ [132]. Данные объекты не являются по своей природе дисперсными сплавами, потому не рассмотрены в этой обзорной статье подробно. В некоторых опубликованных работах [133–

135] в качестве объектов исследования заявлены именно биметаллические сплавы, нанесенные на оксидные носители, однако явное подтверждение этому методом РФА в указанных работах, к сожалению, отсутствует.

Исследования в области получения сплавных катализаторов в данном процессе активно продолжают. Несмотря на то, что наибольшую активность и стабильность в процессе окисления СО демонстрируют дисперсные катализаторы, содержащие благородные металлы, в ближайшем будущем, скорее всего, будет наблюдаться тенденция тщательного исследования катализаторов, содержащих менее дорогостоящие элементы.

Электрокаталитическое окисление спиртов

Каталитическое окисление спиртов является практически важнейшей реакцией в современной промышленности и нефтехимии. Продуктами окисления спиртов являются альдегиды, которые служат сырьем для получения пластмасс (в частности, продукты конденсации формальдегида с различными органическими субстратами), в органическом синтезе, в целлюлозно-бумажной, текстильной, кожевенной промышленности, фармакологии (глиоксаль). Поиск новых катализаторов, повышающих эффективность указанных реакций, до сих пор является актуальной задачей. Современные реалии требуют от науки и производства постепенного перехода к более экологичным процессам, протекающим с минимальными затратами энергии, образованием нетоксичных и/или легкоперерабатываемых побочных продуктов. Именно поэтому в последнее время особый интерес у исследователей вызывает реакция электроокисления спиртов.

Металлическим сплавам в качестве катализаторов окисления спиртов посвящено несколько крупных и исчерпывающих обзорных статей. Отечественная обзорная статья 2018 года подробно описывает значимые результаты по прямому парциальному каталитическому окислению спиртов с участием сплавных катализаторов, содержащих как благородные (Cu—Au/ γ -Al₂O₃, Ni—Au и Cu—Au, интеркалированные в гидроталькит Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O, Pd—Co (в частности, интерметаллиды Pd₄₈Co₅₂), нанесенные на углеродный наноматериал, допированный азотом, Au—Pd/TiO₂), так и неблагородные металлы (Ni—Mn (Ni₄Mn₆), Ni—Cu, Cu—Ag) [136]. Обзор 2021 года [137] посвящен катализаторам, выступающим в качестве материалов для анодов в процессах электрохимического окисления метанола, этанола, изопропанола и этиленгликоля. Это сплавные сис-

темы Pt–Ru, Pt–Pd, Pt–Ni, Pt–Fe, Pt–Cu, Pt–Au, Pt–Nb, Pt–Co, Pt–Mo, Pt–Sn, Pt–Cu–Fe/C, Pt–Pb, Pt–Bi, Pt–Pd–Bi, Pt–Ru–Ni, Pt–Ru–W, Pt–Ru–Pd, частицы типа core-shell Pt@Ru, PtRu@IrNi, PdAg@Pd, Pd–Co, Pd–Co–Cu, Pd–Co/Sn, Pd–Cu, Pd–Ni, Ni–Co, Ni–Cr, Ni–Mo, Ni–Co–Fe. В мини-обзоре [138] подробно раскрывается тема нанокатализаторов в процессе электрохимического окисления этанола. Большая часть мини-обзора посвящена описанию структуры и свойств наночастиц металлов и сплавов на основе благородных металлов, а именно: двойных Pt–Ru, Pt–Rh, Pt–Au (в том числе Au@Pt), Pt–Co, Pt–Cu, Pt–Ir, Pt–Ni, Pt@Pt–Pb, Pt–Pd, Pt–Y, Pt–Zr, Pd–Au (в том числе Au@AuPd, Au@Pd), Pd–Ag, Pd–Co, Pd–Cu, Pd–Fe, Pd–Ge, Pd–Ni (в том числе Ni@Pd–Ni), Pd–Pb, Pd–Ru, Pd–Sn, Ir–Sn, Rh–Sn и тройных Pt(Au@Pd) (частицы, содержащие золото в ядре, Pd в оболочке, Pt в самых внешних слоях оболочки), Pt–Mo–Ni Pt–Rh–Sn, Pt₃RhM (M = Fe, Co, Ni, Cu; Ga, In, Sn, Pb). Две другие обзорные статьи посвящены исключительно платиносодержащим катализаторам. В статье [139] подробно рассказано про катализаторы типа сплав [Pt–PM3 металл]/оксид в реакциях окисления алифатических спиртов и кислорода. В статье [140] рассмотрен механизм электрокаталитического окисления метанола и применимые в данном процессе сплавные катализаторы на основе платины: Pt–M (M = Sn, Pb, Fe, Pd, Au, Ni, Cu, Ru, Zn, Ag), наноллисты со структурой core-shell PtBi@Pt, интерметаллид Pt₂Bi, PtCuPd@Ru, Pd–Pt–Cu. Особое внимание следует уделить двум обзорам, вышедшим в 2020 году. В одном из них критически обсуждаются последние достижения в катализе процесса окисления метанола и этанола, последовательно рассмотрены катализаторы на основе не только металлов и сплавов, но и оксидов, гидроксидов, карбидов, композитов; оценены дальнейшие перспективы мировых исследований в данном направлении [14]. Второй обзор представляет собой впечатляющего объема труд с высокой степенью подробности и проработанности материала [141]. В подтверждение своего названия – “A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction” – данный обзор действительно является исчерпывающим и демонстрирует все стороны вопроса электрокаталитического окисления метанола. Подробно раскрыты не только механизм реакции и типы катализаторов, но и методики их синтеза, а также перечислены факторы, влияющие на кинетику процесса.

Во избежание дублирования в текущей статье информации из указанных выше обзоров в данном разделе будут приведены работы за период 2021–2023 гг.

В работе [142] исследовали активность нанесенных сплавов Au–Pd/xZrO₂–γ-Al₂O₃ в реакции окисления бензилового спирта. Катализаторы готовили путем последовательного добавления при перемешивании к предварительно полученному носителю xZrO₂–γ-Al₂O₃ сначала водного раствора PdCl₂, а затем после фильтрации и высушивания к промежуточному образцу добавляли при перемешивании водный раствор HAuCl₄. Полученный предшественник высушивали и прокаливали в восстановительной атмосфере при 400°C в течение 2 ч. В результате была получена серия катализаторов с различным содержанием оксида циркония (0, 5, 10, 15 вес. %). Содержание Au и Pd в катализаторе сохраняли неизменным – 0.2 и 0.5 вес. % соответственно. Образование наносплавов Au–Pd на поверхности носителя подтверждено методом РФА. Комбинированным методом STEM/EDX показано равномерное распределение металлов в полученных сплавных катализаторах. Выявлено, что наибольшую активность в реакции окисления бензилового спирта проявляет сплав с содержанием оксида циркония 5 вес. %. Авторы утверждают, что оксид циркония выполняет роль промотора в катализаторе, поскольку в его отсутствие активность катализаторов сильно уменьшается.

Комбинации металлических систем сплавов и их носителей в указанном направлении довольно разнообразны: core-shell катализаторы Au@PdPt, в которых сплав Pd–Pt образуется на поверхности золотых наноцилиндров [143]; дисперсные частицы сплава Ni–Pt, нанесенные на поверхность графенового аэрогеля, допированного азотом [144]; дисперсные сплавы Pt–Ru с пористой структурой без носителя [145]; тройные дисперсные сплавы Pt–Sn–Bi [146] и Pt–Cu–Fe [147] без носителя; твердые растворы Pd–In с разветвленной пористой структурой [148]. Полученные с использованием различных подходов катализаторы проявляют высокую активность и стабильность в реакции окисления спиртов. По всей видимости, повышенный интерес к данной области исследований сохранится в ближайшее десятилетие, но будет наблюдаться стремление к снижению стоимости катализаторов за счет применения неблагородных элементов, как в случае катализаторов процесса окисления СО.

*Каталитическое разложение углеводородов
и хлоруглеводородов с образованием
углеродных наноматериалов*

За последнее время разложению углеводородов на поверхности металлических сплавов посвящено ограниченное число работ. Большая их часть посвящена разложению метана. В обзорной статье 2021 года [149] подробно приводится механизм реакции и описание работ, посвященных исследованию сплавных катализаторов и их носителей. Отмечено, что наиболее активными в данной реакции являются никельсодержащие сплавы. В другой обзорной статье, написанной в этом же году [150], помимо никелевых катализаторов подробно описаны кобальт-, железо- и медьсодержащие катализаторы. Отмечено, что в результате разложения метана на указанных катализаторах наблюдается образование углеродных наноматериалов (УНМ). Этот момент является ключевым в повышении интереса и сохранении актуальности исследования сплавов как катализаторов процесса разложения углеводородов, в том числе хлорсодержащих.

Комбинации различных структурных, морфологических и размерных характеристик порождают широкое разнообразие свойств УНМ, благодаря которым они находят применение в различных областях науки, техники и производства. Наиболее часто УНМ используются в качестве адсорбентов [151], в электронике [152], при производстве резины и бетона с улучшенными свойствами, а также их исследуют как перспективные компоненты систем хранения водорода (hydrogen storage systems) [153, 154]. Показано, что введение в резину углеродного волокна повышает ее стойкость к абразивному износу, термическую стойкость и эластичность [155, 156]. Бетон, модифицированный УНМ, демонстрирует намного более высокую прочность, морозостойкость и водонепроницаемость по сравнению с бетоном без добавок [157, 158]. Широко применяются полимерные нанокомпозиты, синтезируемые на основе УНМ. Указанные композиты используются в автомобилестроении (улучшение характеристик автомобильных шин, уменьшение массы и увеличение прочности элементов кузова) уже много лет, и с каждым годом объем их применения растет [159]. Наиболее важным преимуществом углеродного волокна является высокая прочность при небольшом весе. Использование композитов в автомобилестроении позволяет снизить массу транспортного средства на 20–25%. За счет этого заметно снижается расход горючего [160]. В области электроники нановолокна наряду с нанотрубками вы-

зывают повышенный интерес как компоненты вакуумного микроэлектронного оборудования [161] для создания дисплеев нового поколения [162]. Композиты с УНМ находят применение в аккумуляторных батареях [163] (используются в качестве электродов или вспомогательных материалов, так как обладают химической и термической стабильностью и безвредны для окружающей среды [164]).

УНМ широко применяются в катализе в качестве носителей активных частиц [165–169]. Углеродные нановолокна являются мезопористыми материалами с большой доступной поверхностью, что является преимуществом носителя в быстрых реакциях с газообразными и жидкими реагентами.

В основе первых методик получения УНМ лежал продолжительный отжиг при высоких температурах различных волокнистых материалов: вискозы, полиакрилонитрила и др. (PAN-процесс) [170, 171]. Длительное время этот процесс являлся основным способом синтеза УНМ. С быстрым развитием сферы нанотехнологий у исследователей возник интерес к получению наноструктурированных волоконных углеродных материалов более простыми и удобными способами. Так, был предложен способ каталитического разложения углеводородов разной природы на частицах металлов триады железа и их сплавах с другими металлами [172–178]. Важными преимуществами данного подхода являются сравнительно невысокая температура реакционной среды (300–800°C) и возможность получения углеродных волокон с различными кристаллографическими и морфологическими характеристиками. Для синтеза углеродных нанотрубок используют чистые углеводороды, такие как метан, ацетилен, этилен и т.д., а для получения углеродных нановолокон других конфигураций – смеси углеводородов, в том числе хлорзамещенных [179–183]. Образование УНМ наблюдалось также при каталитическом диспропорционировании СО [184]. В результате разложения хлорзамещенных углеводородов происходило образование коаксиально-конических углеродных волокон [177].

Так, разложению чистых и хлорсодержащих углеводородов на металлических катализаторах посвящено большое число работ. Высокую активность продемонстрировали различные би- и триметаллические системы как в модельных реакциях разложения 1,2-дихлорэтана и трихлорэтилена: Ni–Cu и Ni–Co [105, 185], Ni–Cr [186, 187], Ni–Fe [185, 188], Ni–Pt [189], Ni–W [190, 191], Ni–Mo–W [192], так и в смеси углеводородов C₂–C₄: Ni–Cu [193], Ni–Sn [194], Co–Pt [195], Fe–Pd [196]. Процесс разложения

хлоруглеводородов может быть масштабирован [197], следовательно, имеет реальную практическую ценность и перспективу применения в промышленности для утилизации хлорсодержащего сырья, что подтверждено экспериментально. Молибден также описан в литературе в качестве промотирующей добавки к нанесенным никелевым и медным катализаторам при синтезе углеродных нанотрубок и нановолокон [198–202] методом CCVD при высокой температуре ($>800^{\circ}\text{C}$). В качестве источников углерода использовали метан, этилен, полипропилен. Получение углеродных волокон при разложении этилена на катализаторах Ni–Mo при $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ описано в работе [203], где показано, что добавление молибдена позволяет значительно повысить производительность нанесенных никелевых катализаторов. Кроме того, добавление Mo оказывает благоприятное влияние на структурные свойства и качество получаемого продукта [199, 203].

Каталитическую активность проявляют также металлические частицы, закрепленные на носителях: Au–Pd/CeO₂ [204], Ni–Fe/ α -Al₂O₃ [181], Ru–M (Au, Pd, Pt)/CeO₂ [205]. Процесс создания новых катализаторов разложения углеводородов активно продолжается: ведется непрерывный поиск и совершенствование подходов к получению катализаторов с заданными характеристиками, варьируются условия каталитической реакции с целью поиска простого, высокоэффективного и контролируемого способа синтеза УНМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор современной научной литературы показал, что синтезу и исследованию каталитических свойств двойных и тройных дисперсных сплавов в изучаемых системах с различным строением, составом и морфологией посвящен большой объем исследований. Однако каждый описанный подход имеет свои недостатки и ограничения, такие как использование сложных методик и установок, трудности в контроле соотношения компонентов получаемого сплава, наличие примесей в целевом продукте, отсутствие воспроизводимых результатов в рамках одной методики. В некоторых работах описаны методики получения неоднородных или аморфных пленок с неоднозначным составом, что не удовлетворяет требованиям по проведению полноценных фундаментальных исследований сплавных катализаторов и не позволяет оценить реальную перспективу их практического применения. Также показано, что дисперсные сплавы играют значимую роль в ряде ключевых каталитических процессов, таких как окисление СО,

электроокисление спиртов и разложение углеводородов (в том числе хлорзамещенных), демонстрируя в них свою высокую активность и стабильность. Поэтому проведение исследований, направленных на разработку новых эффективных методов получения дисперсных сплавов и исследование их свойств, а также на расширение списка каталитических процессов с участием дисперсных сплавов, еще долгое время будет оставаться актуальным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д.х.н. Юрию Викторовичу Шубину и к.х.н. Павлу Евгеньевичу Плюснину за ценные советы и рекомендации по оформлению и предоставлению материалов в обзорной статье.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh A.K., Xu Q. // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 3. P. 652.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200591>
2. Rudneva Yu.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E. et al. // 20th Annu. Conf. YUCOMAT-2018. Herceg Novi, Montenegro, Sept. 3–7, 2018. P. 95.
3. Lagunova V., Rubilkin P., Filatov E. et al. // New J. Chem. 2024. V. 48. № 4. P. 1578.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ05311C>
4. Filatov E.Y., Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 39. P. 19009.
<https://doi.org/10.1039/D2NJ03402F>
5. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Kenzhin R.M. et al. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 998. P. 151.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.998.151>
6. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M. et al. // ToP. Catal. 2019. V. 62. № 1–4. P. 305.
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1093-0>
7. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 20. P. 205302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6bc9>
8. Volodin V.N., Tuleushev Y.Z., Zhakanbaev E.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2023. V. 124. № 5. P. 479.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X23600422>

9. Sarakinos K., Greczynski G., Elofsson V. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. № 9.
<https://doi.org/10.1063/1.4942840>
10. Воронков М.Г., Татарова Л.А., Трофимова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 393.
11. Конорев О.А., Занавескин Л.Н., Сулис А.Л., Ускач Я.Л. // Экология и промышленность России. 2003. Т. 1. С. 8.
12. Nilekar A.U., Alayoglu S., Eichhorn B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 21. P. 7418.
<https://doi.org/10.1021/ja101108w>
13. Kondoh H., Toyoshima R., Monya Y. et al. // Catal. Today. 2016. V. 260. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.016>
14. Zhao X., Liu Q., Li Q. et al. // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. P. 125744.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125744>
15. Gadenin M.M. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 15. P. 1565.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523150049>
16. Ievlev V.M., Pavlov I.S., Solntsev K.A. et al. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 12. P. 1295.
<https://doi.org/10.1134/S002016852312004X>
17. Bogatov Y.V., Shcherbakov A.V., Shcherbakov V.A. et al. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 10. P. 1148.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523100011>
18. Volkov A.Y., Podgorbunskaya P.O., Novikova O.S. et al. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 6. P. 563.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523060171>
19. Bagiyeva G.Z., Abidinova G.J., Aliyeva T.J. et al. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 12. P. 1289.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523120014>
20. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
21. Toshima N., Yonezawa T. // New J. Chem. 1998. V. 22. № 11. P. 1179.
<https://doi.org/10.1039/a805753b>
22. Ponc V. // Appl. Catal., A: Gen. 2001. V. 222. № 1–2. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00828-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00828-6)
23. Huynh K.H., Pham X.H., Kim J. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 14. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/ijms21145174>
24. Basavegowda N., Mishra K., Lee Y.R. // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 456.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.122>
25. Bhunia K., Khilari S., Pradhan D. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 44. P. 15558.
<https://doi.org/10.1039/C7DT02608K>
26. Gholivand M.-B., Jalalvand A.R., Goicoechea H.C. et al. // Talanta. 2015. V. 131. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.040>
27. Birdi K.S. Handbook of Surface and Colloid Chemistry. N.Y.: CRC Press, 2003. 756 p.
28. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2006. 240 с.
29. Rudneva Y.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 782. P. 716.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.207>
30. Chen A., Holt-Hindle P. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 6. P. 3767.
<https://doi.org/10.1021/cr9003902>
31. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>
32. Jibowu T. // Front. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 2. № 4. P. 165.
<https://doi.org/10.15761/FNN.1000129>
33. Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н. Порошковые материалы. М.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. 74 с.
34. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. М.: Химиздат, 2020. 640 с.
35. Первов М.Л., Васильева А.В. Производство изделий из гранулируемых алюминиевых сплавов. Рыбинск: РГАТУ им. П. А. Соловьева, 2015. 48 с.
36. Балахонцев Г.А., Барбанель Р.И., Бондарев Б.И. и др. Производство полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1985. 352 с.
37. Pervikov A.V., Lozhkomoev A.S., Bakina O.V. et al. // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. № 9. P. 1557.
<https://doi.org/10.1007/s11182-021-02206-8>
38. Shi H., Wu J., Li X. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. № 8. P. 085010.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab216f>
39. Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Pervikov A.V. et al. // Russ. Phys. J. 2020. V. 62. № 9. P. 1580.
<https://doi.org/10.1007/s11182-020-01879-x>
40. Pervikov A.V., Dvilis E.S., Khrustalev A. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 12. № 3. P. 755.
<https://doi.org/10.1134/S207511332103028X>
41. Pervikov A.V., Lerner M.I., Bakina O.V. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. № 3. P. 699.
<https://doi.org/10.1134/S2075113319030328>
42. Kim W., Park J.-S., Suh C.-Y. et al. // Mater. Lett. 2007. V. 61. № 21. P. 4259.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.106>
43. Wang Q., Yang H., Shi J. et al. // Mater. Sci. Eng., A. 2001. V. 307. № 1–2. P. 190.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01966-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01966-3)
44. Lee J.-G., Li P., Choi C.-J. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 519. № 1. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.063>
45. Mao A., Xiang H., Ran X. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 775. P. 1177.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.170>

46. *Filatov E.Y., Novopashin S.A., Korenev S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613010063>
47. *Karbalaei Akbari M., Derakhshan R., Mirzaee O.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 259. P. 918.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.053>
48. *Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 3. P. 1057.
<https://doi.org/10.1021/cm000910f>
49. *Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 147.
50. *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 1995. V. 204. № 1–2. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09958-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09958-1)
51. *Shafi K.V.P.M., Gedanken A., Prozorov R.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. № 3. P. 769.
<https://doi.org/10.1039/a706871i>
52. *Shafi K.V.P.M., Gedanken A., Goldfarb R.B. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 10. P. 6901.
<https://doi.org/10.1063/1.365250>
53. *Matin M.A., Jang J.-H., Kwon Y.-U.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 8. P. 3710.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.137>
54. *Singh G., Kapoor I.P.S., Dubey S.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 2. P. 270.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.024>
55. *Srivastava P., Dubey R., Kapoo P.S.I. et al.* // Indian J. Chem. 2010. V. 49A. P. 1339.
56. *Xu Y., Yuan Y., Ma A. et al.* // ChemPhysChem. 2012. V. 13. № 10. P. 2601.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201100989>
57. *Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 1. P. 1008.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
58. *Zhang J.-M., Wang R.-X., Nong R.-J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 10. P. 7226.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.198>
59. *Singh S., Srivastava P., Singh G.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 562. P. 150.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.034>
60. *Liu X., Fu G., Chen Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 2. P. 585.
<https://doi.org/10.1002/chem.201302834>
61. *Wang Z.-L., Ping Y., Yan J.-M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 10. P. 4850.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.148>
62. *Liu Y., Shen X.* // J. Saudi Chem. Soc. 2019. V. 23. № 8. P. 1032.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.05.012>
63. *Mohamed Saeed G.H., Radiman S., Gasaymeh S.S. et al.* // J. Nanomater. 2010. V. 2010. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2010/184137>
64. *Perry R.H., Green D.W.* Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Professional, 1997. 2640 p.
65. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. 340 с.
66. *Yang T.-K., Lee D.-S., Haas J.* // Encycl. Reagents Org. Synth. 2005. P. 1.
67. *Xu C., Wang L., Mu X. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 10. P. 7437.
<https://doi.org/10.1021/la9041474>
68. *Qi Z., Geng H., Wang X. et al.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 14. P. 5823.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.083>
69. *Shui J.L., Chen C., Li J.C.M.* // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 17. P. 3357.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201100723>
70. *Liu L., Scholz R., Pippel E. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 27. P. 5621.
<https://doi.org/10.1039/C0JM00113A>
71. *Wang D., Zhao P., Li Y.* // Sci. Rep. 2011. V. 1. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1038/srep00037>
72. *Du C., Chen M., Wang W. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 2. P. 105.
<https://doi.org/10.1021/am100803d>
73. *Liu L., Pippel E., Scholz R. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. № 12. P. 4352.
<https://doi.org/10.1021/nl902619q>
74. *Guryanov A.M., Yudin S.N., Kasimtsev A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 5. P. 463.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523050059>
75. *Snyder J., Asanithi P., Dalton A.B. et al.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 24. P. 4883.
<https://doi.org/10.1002/adma.200702760>
76. *Erlebacher J., Investigator P., Program D.O.E. et al.* // Rev. Lit. Arts Am. 2010. P. 1.
77. *Chen L.Y., Chen N., Hou Y. et al.* // ACS Catal. 2013. V. 3. № 6. P. 1220.
<https://doi.org/10.1021/cs400135k>
78. *Ou S., Ma D., Li Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 706. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.203>
79. *Zeng L., You C., Cai X. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 3. P. 6909.
80. *Joo S.-H., Kato H.* // Mater. Des. 2020. V. 185. P. 108271.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108271>
81. *Кирилович А.К., Плюснин П.Е., Пирязев Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 905.
82. *Heck R.M., Farrauto R.J.* // Appl. Catal., A: Gen. 2001. V. 221. № 1–2. P. 443.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00818-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00818-3)
83. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Yusenkov K.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 1. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.07.006>
84. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Plyusnin P.E. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8843.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ00956B>

85. Zadesenets A.V., Venediktov A.B., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 4. P. 500.
<https://doi.org/10.1134/S0036023607040067>
86. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.038>
87. Shubin Y.V., Zadesenets A.V., Venediktov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606020070>
88. Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Korenev S.V. // J. Alloys Compd. 2015. V. 622. P. 1055.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.187>
89. Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 749. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.250>
90. Семушина Ю.П., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Изв. Акад. наук. 2015. V. 8. P. 1963.
91. Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 7. P. 1305.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.012>
92. Kostin G.A., Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 457. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.016>
93. Asanova T.I., Asanov I.P., Kim M.-G. et al. // J. Nanoparticle Res. 2013. V. 15. № 10. P. 1994.
<https://doi.org/10.1007/s11051-013-1994-6>
94. Shubin Y.V., Vedyagin A.A., Plyusnin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 740. P. 935.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.127>
95. Potemkin D.I., Maslov D.K., Loponov K. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00085>
96. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 40. P. 405302.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/40/405302>
97. Simonov A.N., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. et al. // Electrochim. Acta. 2012. V. 76. P. 344.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.043>
98. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 20. P. 205302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6bc9>
99. Plyusnin P.E., Makotchenko E.V., Shubin Y.V. et al. // J. Mol. Struct. 2015. V. 1100. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.07.023>
100. Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 15.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17010111>
101. Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Semitut E.Y. et al. // Catal. Ind. 2014. V. 6. № 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1134/S2070050414010073>
102. Potemkin D.I., Semitut E.Y., Shubin Y.V. et al. // Catal. Today. 2014. V. 235. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.026>
103. Martynova S.A., Filatov E.Y., Korenev S.V. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 212. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.008>
104. Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1041.
105. Руднев А.В., Лысакова А.С., Плюснин П.Е. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 6. С. 613.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14060153>
106. Бауман Ю.И., Руднева Ю.В., Мишаков И.В. и др. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 371.
<https://doi.org/10.7868/s0453881118030176>
107. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q. et al. // Nature. 2009. V. 458. № 7239. P. 746.
<https://doi.org/10.1038/nature07877>
108. Twigg M.V. // Appl. Catal., B: Environ. 2007. V. 70. № 1–4. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.029>
109. Loza K., Heggen M., Epple M. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 21.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201909260>
110. Ha H., Yoon S., An K. et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 12. P. 11491.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03539>
111. Yuan W., Zhu B., Fang K. et al. // Science (80-). 2021. V. 371. № 6528. P. 517.
<https://doi.org/10.1126/science.abe3558>
112. Saavedra J., Pursell C.J., Chandler B.D. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 10. P. 3712.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12758>
113. van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 14. P. 4347.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00045F>
114. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1371.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20100062>
115. Potemkin D.I., Filatov E.Y., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Commun. 2017. V. 100. P. 232.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.07.008>
116. Potemkin D.I., Filatov E.Y., Zadesenets A.V. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 260. P. 126915.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126915>
117. Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Ind. 2018. V. 10. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S2070050418010099>
118. Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Zadesenets A.V. et al. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 4. P. 514.
<https://doi.org/10.1134/S0023158418040110>
119. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д. и др. // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 215.
120. Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Kenzhin R.M. et al. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 6. P. 922.
<https://doi.org/10.1134/S0023158423060149>
121. Laguna O.H., Pérez A., Centeno M.A. et al. // Appl. Catal., B: Environ. 2015. V. 176–177. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.019>

122. Hossain S.T., Azeeva E., Zhang K. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 455. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.101>
123. Zhu C., Ding T., Gao W. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 27. P. 17457.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.088>
124. Elazab H.A. // Biointerface Res. Appl. Chem. 2018. V. 8. № 3. P. 3278.
125. Zhang X., Zhang X., Song L. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 39. P. 18279.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.060>
126. Zhang X., Deng Y.-Q., Tian P. *et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2016. V. 191. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.030>
127. Venkataswamy P., Rao K.N., Jampaiah D. *et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2015. V. 162. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
128. Li L., Chai S.-H., Binder A. *et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 121. P. 100212.
<https://doi.org/10.1039/C5RA11487J>
129. Zhan W., Wang J., Wang H. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 26. P. 8846.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b01784>
130. Kumar J., Deo G., Kunzru D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 41. P. 18494.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.109>
131. Chen G., Zhao Y., Fu G. *et al.* // Science. 2014. V. 344. № 6183. P. 495.
<https://doi.org/10.1126/science.1252553>
132. Zhang X., Tian P., Tu W. *et al.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 6. P. 5261.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04287>
133. Wu C.H., Liu C., Su D. *et al.* // Nat. Catal. 2018. V. 2. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1038/s41929-018-0190-6>
134. Michalak W.D., Krier J.M., Alayoglu S. *et al.* // J. Catal. 2014. V. 312. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.005>
135. Zhang H., Liu X., Zhang N. *et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2016. V. 180. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.032>
136. Оленин А.Ю., Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 367.
137. Wala M., Simka W. // Molecules. 2021. V. 26. № 8. P. 2144.
<https://doi.org/10.3390/molecules26082144>
138. Bai J., Liu D., Yang J. *et al.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 10. P. 2117.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201803063>
139. Peera S.G., Lee T.G., Sahu A.K. // Sustain. Energy Fuels. 2019. V. 3. № 8. P. 1866.
<https://doi.org/10.1039/C9SE00082H>
140. Tian H., Yu Y., Wang Q. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 61. P. 31202.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.006>
141. Yuda A., Ashok A., Kumar A. // Catal. Rev. 2020. V. 64. № 1. P. 126.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1802811>
142. Wu P., Song L., Wang Y. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 537. P. 148059.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148059>
143. Yang X., Wang Q., Qing S. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 26.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202100812>
144. Ding X., Li M., Jin J. *et al.* // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. № 5. P. 2687.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.09.076>
145. Ren F., Zhang Z., Liang Z. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 608. P. 800.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.054>
146. Zhang J., Zhao T., Yuan M. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 602. P. 504.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.028>
147. Fan F., Chen D.-H., Yang L. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 628. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.032>
148. You H., Gao F., Wang C. *et al.* // ChemElectroChem. 2021. V. 8. № 19. P. 3637.
<https://doi.org/10.1002/celec.202100864>
149. Alves L., Pereira V., Lagarteira T. *et al.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 137. P. 110465.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110465>
150. Gamal A., Eid K., El-Naas M.H. *et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 5. P. 1226.
<https://doi.org/10.3390/nano11051226>
151. Park C., Engel E.S., Crowe A. *et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 21. P. 8050.
<https://doi.org/10.1021/la9916068>
152. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 12. P. 2887.
<https://doi.org/10.1039/b105058n>
153. Rzepka M., Bauer E., Reichenauer G. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 31. P. 14979.
<https://doi.org/10.1021/jp051371a>
154. Fan Y.-Y., Liao B., Liu M. *et al.* // Carbon N. Y. 1999. V. 37. № 10. P. 1649.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00165-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00165-7)
155. Шадрин Н.В., Нартахова С.И. // Науч. журн. КубГАУ. 2016. Т. 115. № 1. С. 1.
156. Шадрин Н.В., Нартахова С.И. // Перспективные материалы. 2016. Т. 4. С. 53.
157. Дрянин Р.А., Суздальцев О.В., Ананьев С.В. // Технические науки. 2014. Т. 5–6. № 27–28. С. 39.
<https://doi.org/10.15350/2221-9552.2014.5-6.0005>
158. Гербер Д.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 6. С. 22.
159. Pelsoci T.M. Composites Manufacturing Technologies: Applications in Automotive, Petroleum and Civil Infrastructure Industries. NIST GCR 04-863. National Institute of Standards and Technology, 2004. P. 74.

160. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. // Труды ВИАМ. 2017. № 6. С. 7.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7>
161. Kim J.M., Choi W.B., Lee N.S. et al. // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. № 3–6. P. 1184.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00266-6)
162. Saito Y., Hamaguchi K., Uemura S. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 1998. V. 67. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.1007/s003390050743>
163. Endo M., Kim Y., Hayashi T. et al. // Carbon N.Y. 2001. V. 39. № 9. P. 1287.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5)
164. Subramanian V., Zhu H., Wei B. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 14. P. 7178.
<https://doi.org/10.1021/jp057080j>
165. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 12. P. 3956.
<https://doi.org/10.1021/ja058282w>
166. Takasaki M., Motoyama Y., Higashi K. et al. // Org. Lett. 2008. V. 10. № 8. P. 1601.
<https://doi.org/10.1021/ol800277a>
167. Maiyalagan T., Scott K. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 16. P. 5246.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.022>
168. Zhu J., Zhou J., Zhao T. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2009. V. 352. № 1–2. P. 243.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.012>
169. Pham-Huu C., Keller N., Ehret G. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 170. № 1–2. P. 155.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00055-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00055-3)
170. Chand S. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 1303.
171. Wangxi Z., Jie L., Gang W. // Carbon N.Y. 2003. V. 41. № 14. P. 2805.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00391-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00391-9)
172. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675.
173. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2002. № 4. С. 33.
174. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598.
175. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А. и др. // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18.
176. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И. и др. // Кинетика и катализ. 2008. V. 49. № 6. С. 916.
177. Nieto-Marquez A., Valverde J.L., Keane M.A. // Appl. Catal., A: Gen. 2007. V. 332. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.028>
178. Chary K.V.R., Rao P.V.R., Vishwanathan V. // Catal. Commun. 2006. № 7. P. 974.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.013>
179. Wang X., Feng Y., Unalan H.E. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.006>
180. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N. et al. // Phys. Status Solidi. 2007. V. 244. № 11. P. 3920.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200776143>
181. He L., Hu S., Yin X. et al. // Fuel. 2020. V. 276. P. 118116.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118116>
182. Yao D., Wang C.-H. // Appl. Energy. 2020. V. 265. P. 114819.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114819>
183. Ayillath Kutteri D., Wang I.-W., Samanta A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 3. P. 858.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01927K>
184. Audier M., Coulon M., Bonnetain L. // Carbon N. Y. 1983. V. 21. № 2. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90162-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90162-8)
185. Mishakov I.V., Kutaev N.V., Bauman Y.I. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 769.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620050133>
186. Бауман Ю.И., Лысакова А.С., Руднев А.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 31.
187. Mishakov I.V., Bauman Y.I., D'yachkova S.G. et al. // Dokl. Chem. 2023. V. 508. № 2. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S0012500823600086>
188. Bauman Y.I., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. et al. // Top. Catal. 2017. V. 60. № 1–2. P. 171.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0729-1>
189. Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V. et al. // Catal. Today. 2020. V. 348. P. 102.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.015>
190. Potylitsyna A.R., Rudneva Y.V., Bauman Y.I. et al. // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 2. P. 845.
<https://doi.org/10.3390/ma16020845>
191. Mishakov I.V., Bauman Y.I., Potylitsyna A.R. et al. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1134/S0023158422010037>
192. Shubin Y.V., Bauman Y.I., Plyushin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 866. P. 158778.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158778>
193. Afonnikova S.D., Bauman Y.I., Stoyanovskii V.O. et al. // C. 2023. V. 9. № 3. P. 77.
<https://doi.org/10.3390/c9030077>
194. Shubin Y.V., Maksimova T.A., Popov A.A. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2024. V. 670. P. 119546.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119546>
195. Afonnikova S.D., Popov A.A., Bauman Y.I. et al. // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 21. P. 7456.
<https://doi.org/10.3390/ma15217456>
196. Popov A.A., Afonnikova S.D., Varygin A.D. et al. // React. Kinet. Mech. Catal. 2023. V. 137. P. 323.
<https://doi.org/10.1007/s11144-023-02549-y>
197. Wang C., Bauman Y.I., Mishakov I.V. et al. // Processes. 2022. V. 10. № 3. P. 506.
<https://doi.org/10.3390/pr10030506>

198. Song R., Ji Q. // Chem. Lett. 2011. V. 40. № 10. P. 1110.
<https://doi.org/10.1246/cl.2011.1110>
199. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 621. P. 351.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.220>
200. Zhou L.P., Ohta K., Kuroda K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4439.
<https://doi.org/10.1021/jp045284e>
201. Li Y., Zhang X.B., Tao X.Y. et al. // Carbon N. Y. 2005. V. 43. № 2. P. 295.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.014>
202. Bauman Y.I., Rudneva Y.V., Mishakov I.V. et al. // Heliyon. 2019. V. 5. № 9. P. e02428.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02428>
203. Jang E., Park H.K., Choi J.H. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2015. V. 36. № 5. P. 1452.
<https://doi.org/10.1002/bkcs.10285>
204. Zhang X., Liu Y., Deng J. et al. // Appl. Catal., B: Environ. 2019. V. 257. P. 117879.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117879>
205. Zhang X., Dai L., Liu Y. et al. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 11. P. 3755.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00681E>

DISPERSED METAL ALLOYS: SYNTHESIS METHODS AND CATALYTIC PROPERTIES (REVIEW)

Yu. V. Rudneva^{a,*}, S. V. Korenev^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rudneva@niic.nsc.ru

The review is devoted to dispersed powdery porous (including deposited) double and ternary metal alloys. Various approaches to the synthesis of these alloys, as well as modern areas of their practical application are considered. An analysis of the relevance of the study of highly dispersed alloys and the feasibility of developing new methods for their production is presented.

Keywords: dispersed alloys, porous alloys, metals, alloy catalysts, alloy powders, supported catalysts

УДК 546+546.57

МИКРОСТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИОЛЬНЫМ МЕТОДОМ

© 2024 г. Н. П. Симоненко^{a, *}, Т. Л. Симоненко^a, Ф. Ю. Горобцов^a,
П. В. Арсенов^b, И. А. Волков^b, Е. П. Симоненко^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: n_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Изучен процесс микроструктурной эволюции серебряных нанопроволок при их формировании полиольным методом при температуре 170°C. С помощью УФ-Вид-спектрофотометрии показаны существенные изменения формы полосы поглощения, связанной с поверхностным плазмонным резонансом образующихся серебряных наноструктур. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что все полученные наноструктуры имеют гранецентрированную кубическую решетку серебра. Изучено влияние длительности термообработки на отношение $I_{(111)}/I_{(200)}$. Использование растровой электронной микроскопии позволило определить влияние условий синтеза на микроструктурные особенности формируемых частиц. В частности, через 45 мин с момента начала полиольного синтеза образуется материал, характеризующийся повышенной концентрацией более длинных нанопроволок (длиной до 25 мкм), а в единичных случаях встречаются одномерные структуры длиной до 70 мкм. Формируемые нанопроволоки характеризуются очень низким значением диаметра (35–40 нм). Установлено также время, когда интенсифицируется процесс разрушения серебряных нанопроволок и растет концентрация микроотверстий и нульмерных частиц. Предположено, что отдельные нанопроволоки в процессе термообработки реакционной системы соединяются боковыми гранями, что приводит к их рекристаллизации с образованием одномерных структур большего диаметра и их последующим разрушением из-за появляющихся дефектов.

Ключевые слова: полиольный синтез, серебряные нанопроволоки, одномерные наноструктуры, поверхностный плазмонный резонанс, дисперсные системы, прозрачные электроды

DOI: 10.31857/S0044457X24080122, EDN: XJJMWN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одномерные наноструктуры (нанопроволоки, наностержни, нанотрубки) на основе металлов (Cu, Ni, Ag, Au) благодаря высокой тепло- и электропроводности, прозрачности в видимом диапазоне и механической гибкости вызывают значительный интерес как компоненты прозрачных электродов в области современной микроэлектроники, в том числе при разработке носимых устройств [1, 2]. Среди указанных металлов серебряные нанопроволоки (**Ag-НП**) благодаря сочетанию низкого поверхностного сопротивления (как известно, металлическое серебро обладает наименьшим сопротивлением среди известных металлов ($1.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ см}$ [3])), химической стабильности, каталитической активности и биосовместимости

являются наиболее востребованными для таких приложений, как альтернативная энергетика (топливные элементы [4], суперконденсаторы [5], литий-ионные аккумуляторы [6], солнечные элементы [7]), катализ (эпоксидирование органических соединений [8], электрокатализ [9, 10]), электрохимические [11] и оптоэлектронные [12] биосенсоры, оптика (электрохромные устройства [13], оптические зонды [14], SERS-активные подложки [15], органические светодиоды [16]), электропроводящие клеи [17] и технологии наносварки [18]. Классическое понятие нанопроволок подразумевает наличие аспектного отношения (отношение длины к диаметру) у рассматриваемых одномерных структур выше 10, тогда как величины ниже этого значения характерны для наностержней. На сегодняшний день в литературе

сообщается о получении серебряных нанопроволок со средним диаметром 10–200 нм, длина которых, как правило, находится в интервале 5–100 мкм [19]. Отмечается, что повышение аспектного отношения формируемых Ag-НП позволяет облегчить процессы переноса заряда, снизить электрическое сопротивление, повысить прозрачность и способствовать улучшению гибкости формируемых металлических сеток на их основе, т.е. это основные требования, предъявляемые к подобным проводящим наноструктурам [20, 21]. Кроме того, в ряде работ дополнительно подчеркивается важность получения тонких нанопроволок (диаметром <50 нм), что способствует увеличению размеров ячеек в образуемой нанопроволоками металлической сетке, обеспечивая повышение светопропускания и снижение уровня мутности образующихся пленок при сохранении их высокой электропроводности [20, 22, 23]. Формирование Ag-НП с высоким аспектным отношением и малым диаметром требует развития имеющихся синтетических подходов, а также подробного изучения влияния условий синтеза на микроструктуру, механизм и кинетику роста получаемых одномерных наноструктур. Одним из наиболее удобных и востребованных подходов к синтезу серебряных нанопроволок является полиольный метод [24]. Среди преимуществ данного подхода можно выделить отсутствие потребности в использовании тепловых плат и сложного технологического оборудования, небольшое количество синтетических этапов, возможность достижения высокого практического выхода целевого продукта за относительно короткое время (как правило, менее 1 ч) [25]. Одной из важнейших особенностей полиольного метода является также возможность тонкой настройки процесса самосборки одномерных наноструктур (зародышеобразование и кристаллографическая ориентация первичных частиц, скорость роста, длина и диаметр проволоки, соотношение между нульмерными частицами, нанопроволоками и наностержнями в составе получаемого продукта) за счет контроля условий синтеза [20, 26]. Так, в общем случае полиольный синтез Ag-НП представляет собой процесс восстановления катионов серебра в ходе термообработки раствора соответствующей соли (AgNO_3) в среде многоатомного спирта (как правило, этиленгликоля). Дополнительное введение полимера (чаще всего поливинилпирролидона) в систему позволяет бороться с агрегацией серебряных наночастиц и управлять процессами структурообразования формирующихся протяженных наноструктур [27, 28]. На ранних этапах развития данного метода использовали Pt-наночастицы (образующиеся при

восстановлении катионов платины в среде этиленгликоля), игравшие роль затравок для дальнейшей кристаллизации серебряных проволок, однако высокая стоимость соединений платины сдерживала развитие указанного подхода [29, 30]. В последние годы полиольный метод является одним из наиболее перспективных и активно развивающихся подходов к получению серебряных нанопроволок, при этом в стремлении создать оптимальный синтетический маршрут формирования Ag-НП с высоким аспектным отношением специалисты рассматривают следующие факторы, оказывающие наибольшее влияние на процесс их роста: температуру и длительность процесса синтеза [27, 31, 32], концентрацию, соотношение и скорость добавления реагентов [33–39], молекулярную массу поливинилпирролидона [40], тип многоатомного спирта [41, 42], скорость перемешивания [25, 43], введение дополнительных реагентов, способствующих зародыше- и структурообразованию (NaCl , NaI , FeCl_3 , KBr , NiCl_2 , CuCl , CuCl_2 , CrCl_3 [23, 44, 45]), а также интенсификацию процесса восстановления серебра ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ [46], D-глюкоза [47], цитрат натрия [48], полиэтиленгликоль [49]). Несмотря на значительное количество работ, посвященных формированию Ag-НП полиольным методом, на сегодняшний день отсутствует единая теория, описывающая механизм роста и микроструктурной трансформации нанопроволок в ходе синтеза, что свидетельствует об актуальности дополнительного изучения данного аспекта. Таким образом, цель настоящей работы — изучение влияния условий термообработки реакционной системы на микроструктурную эволюцию серебряных нанопроволок в процессе их получения полиольным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез серебряных нанопроволок проводили полиольным методом. На первом этапе готовили следующие растворы: 0.090 г поливинилпирролидона в 11 мл этиленгликоля, 0.045 г нитрата серебра в 1.5 мл этиленгликоля, раствор хлорида железа в этиленгликоле с концентрацией катионов железа 3×10^{-3} моль/л. Раствор поливинилпирролидона при перемешивании (интенсивность перемешивания составляла 80 RPM) нагревали на масляной бане до 170°C и добавляли к нему 0.625 мл раствора хлорида железа в качестве источника хлорид-анионов. Затем к реакционной системе добавляли раствор нитрата серебра, в результате происходил процесс формирования первичных наночастиц серебра, а раствор приобретал желтый оттенок. Далее продолжали тер-

мообработку системы в течение 90 мин до изменения ее окраски на серо-зеленую.

В процессе проведения полиольного синтеза каждые 15 мин от реакционной системы отбирали пробы объемом 0.5 мл, после чего с помощью центрифугирования отделяли твердую фазу от маточного раствора. После удаления маточного раствора осадок диспергировали в этиловом спирте для его очистки от поливинилпирролидона с последующим отделением серебряных наноструктур. Для гомогенизации осадка в этиловом спирте систему подвергали обработке с помощью вортекса. Процедуру очистки металлических частиц повторяли трижды.

Для оценки оптических характеристик формируемых серебряных наноструктур использовали УФ-Вид-спектрофотометр СФ-56 (ОКБ “Спектр”), регистрируя спектры поглощения разбавленных в 50 раз дистиллированной водой проб, отбираемых через каждые 15 мин проведения термообработки реакционной системы. Спектры записывали в интервале длин волн 300–700 нм с разрешением 1 нм с использованием кварцевой кюветы толщиной 10 мм.

Исследование кристаллической структуры пленок на основе полученных серебряных наноструктур проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ 20°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$) и разрешением 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с.

Особенности микроструктуры полученных в различных условиях серебряных наноструктур были

изучены с помощью растровой (РЭМ; двулучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber, ускоряющее напряжение 2 кВ) и просвечивающей (ПЭМ; Jeol Jem-1011 с цифровой фотокамерой Orius Sc1000w) электронной микроскопии.

Атомно-силовую микроскопию (АСМ) полученных серебряных наноструктур, нанесенных на подложку капельным методом, осуществляли с помощью микроскопа Solver-Pro (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Все измерения проводили на воздухе в полуконтактном режиме с использованием зонда серии ETALON HA_HR с радиусом скругления острия <35 нм и резонансной частотой 210 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, микроструктурные характеристики серебряных наночастиц в значительной степени влияют на их оптические свойства, связанные с поверхностным плазмонным резонансом (ППР). В связи с этим УФ-Вид-спектрофотометрия является очень эффективным методом контроля процесса формирования и микроструктурной трансформации серебряных нанопроволок. Так, спектры поглощения разбавленных проб реакционной системы, отбираемых в процессе полиольного синтеза, отражают существенные изменения формы характерной полосы поглощения при увеличении времени термообработки (рис. 1а). При этом через 15 мин после начала термообработки для системы наблюдается полоса поглощения с максимумом при 376 нм и плечом около 353 нм, которые являются характеристичными для серебряных нанопроволок и относятся

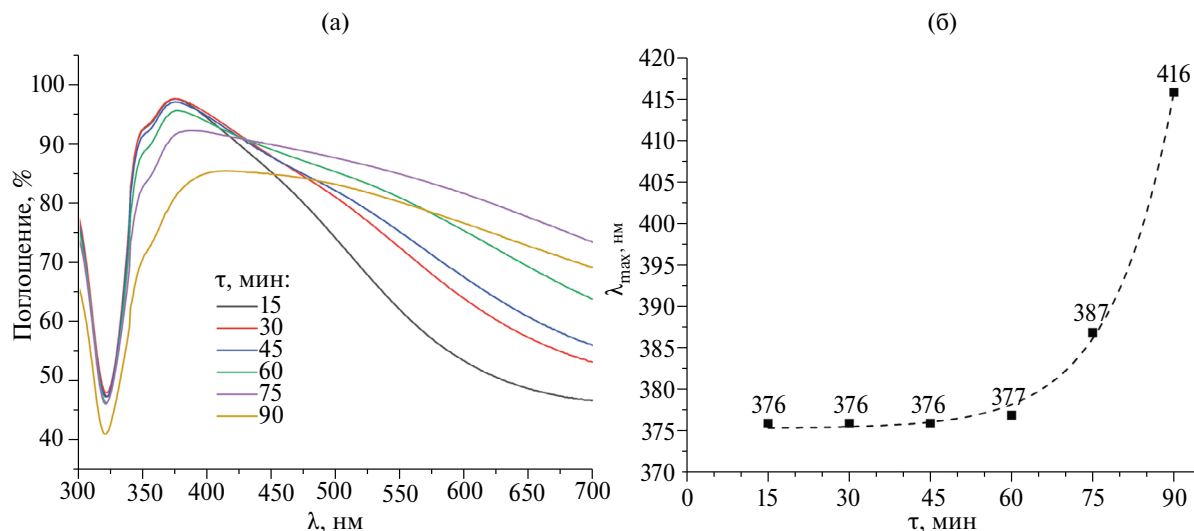


Рис. 1. УФ-Вид-спектры поглощения реакционной системы после ее термообработки в течение различного времени (а) и зависимость положения максимума полосы поглощения от длительности процесса (б).

к поперечным модам ППР соответствующих одномерных структур с пентагональным поперечным сечением. Положение максимума основной полосы поглощения (376 нм) свидетельствует о сдвиге в коротковолновую область спектра по сравнению с традиционно получаемыми серебряными нанопроволоками диаметром 50–90 нм, что, вероятно, связано с образованием в нашем случае гораздо более тонких структур (до 50 нм) [50], которые являются предпочтительными при формировании прозрачных токопроводящих пленок на их основе. Полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что с увеличением длительности процесса термообработки реакционной системы постепенно растет поглощение в более длинноволновой области спектра, что, по-видимому, связано с появлением более мелких нульмерных частиц, образующихся в результате разрушения серебряных нанопроволок. При этом положение максимума основной полосы поглощения практически не изменяется на протяжении 60 мин термообработки, что говорит о сохранении диаметра Ag-НП < 50 нм (рис. 1б). Тем не менее дальнейшее увеличение длительности термообработки при 170°C приводит к существенному смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область спектра (вплоть до 416 нм через 90 мин), связанному с одновременным увеличением диаметра одномерных наноструктур (≥ 100 нм) и концентрации нульмерных образований. Таким образом, результаты спектральных измерений свидетельствуют о существенных микроструктурных измене-

ниях, происходящих в выбранных условиях в серебряных наноструктурах.

Полученные при различной длительности термообработки серебряные наноструктуры использовали для получения соответствующих пленок на поверхности стеклянных подложек капельным методом, а сформированные таким образом пленки — для изучения кристаллической структуры материалов. Как видно из рентгенограмм (рис. 2а), для всех наноструктур присутствуют только два рефлекса (хотя в большинстве случаев в литературе имеет место более широкий набор сигналов, что говорит о специфике кристаллической структуры образующихся в нашем случае материалов), которые относятся к кристаллографическим плоскостям (111) и (200) гранецентрированной кубической решетки серебра (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, JCPDS #99-0094). Следует отметить, что увеличение длительности процесса термообработки реакционной системы приводит к постепенному повышению интенсивности рентгенограмм. Как известно, отношение интенсивностей рефлексов (111) и (200) зачастую используют для оценки преимущественного направления роста серебряных структур. При этом для частиц, сформированных через 15 мин после начала термообработки, отношение $I_{(111)}/I_{(200)} = 1.85$, что заметно ниже теоретического значения (2.5), это связано с увеличенной интенсивностью рефлекса (200) и не свойственно для одномерных серебряных наноструктур. Дальнейшее увеличение длительности термообработки приводит к экспоненциальному росту указан-

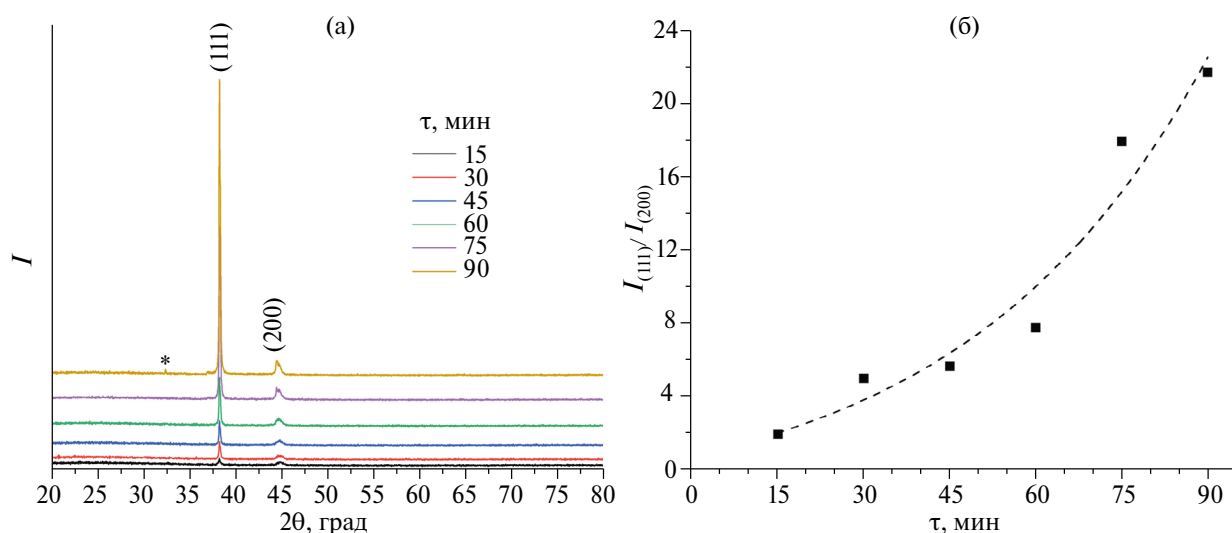


Рис. 2. Рентгенограммы пленок на основе серебряных наноструктур, сформированных при различном времени полиольного синтеза (маркером * обозначен рефлекс, характерный для Ag_2O) (а), и зависимость отношения интенсивностей рефлексов (111) и (200) от длительности процесса (б).

ного отношения (рис. 2б), что может свидетельствовать о нарастающем проявлении преимущественного роста серебряных наноструктур вдоль кристаллографической плоскости (111) и формировании более длинных нанопроволок. Тем не менее данное заключение в некоторой степени противоречит результатам спектральных измерений, которые свидетельствуют о частичном разрушении одномерных наноструктур при увеличении времени термообработки реакционной системы. Результаты рентгенофазового анализа также позволили установить, что для серебряных наноструктур, сформированных при наибольшей длительности процесса полиольного синтеза (90 мин), наблюдается небольшая примесь Ag_2O . Таким образом, можно предположить, что увеличение длительности термообработки может приводить к появлению риска частичного окисления образующихся серебряных наночастиц.

Микроструктура полученных в различных условиях серебряных наноструктур была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 3). Так, результаты для образца, полученного в течение 15 мин (рис. 3а), хорошо согласуются со спектральными данными: в качестве основного материала наблюдается формирование серебряных нанопроволок длиной 7–10 мкм традиционной дугообразной формы. Для данного образца наблюдается также небольшое количество более мелких нульмерных частиц и (в единичных случаях) наличие микростержней 1–2 мкм с увеличенным по сравнению с Ag-НП диаметром. При увеличении длительности процесса синтеза до 30 мин микроструктурные характеристики основной фракции в целом сохраняются, но появляется небольшое количество более длинных серебряных нанопроволок (длиной до 25 мкм). При этом повышается концентрация нульмерных частиц и появляются в большем количестве микростержни. Через 45 мин с момента начала полиольного синтеза образуется материал, характеризующийся повышенной концентрацией более длинных нанопроволок (длиной до 25 мкм). Кроме того, в единичных случаях встречаются Ag-НП длиной до 70 мкм (рис. 3в). Установлено также, что с увеличением длины серебряных нанопроволок, как правило, растет и их диаметр. Для образца, полученного в течение 60 мин, уже реже встречаются длинные нанопроволоки и наблюдается тенденция к уменьшению длины одномерных структур для основной фракции (до 6–8 мкм), сопровождаемая ростом концентрации микростержней и нульмерных частиц (рис. 3г). Таким образом, через 60 мин с момента инициирования процесса синтеза при выбранной температуре

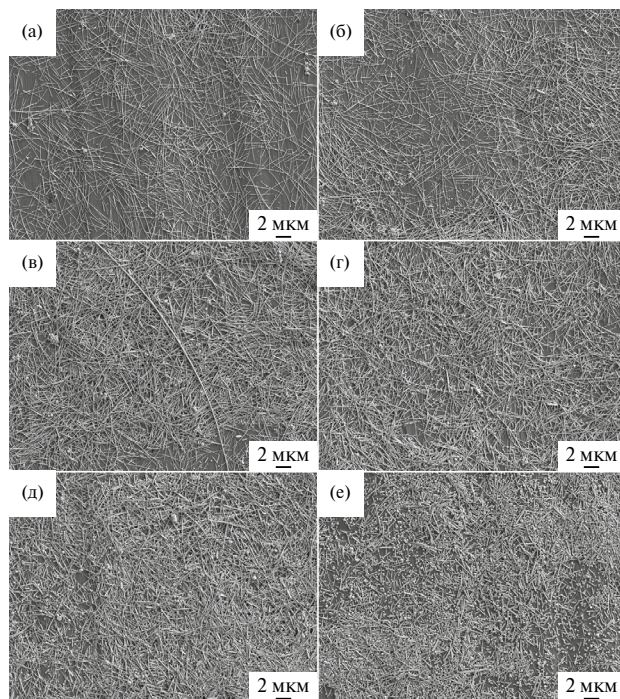


Рис. 3. Микроструктура серебряных наноструктур, сформированных при различной длительности полиольного синтеза: а – 15, б – 30, в – 45, г – 60, д – 75, е – 90 мин (по данным РЭМ, увеличение 10 000×).

(170°C) интенсифицируется процесс разрушения серебряных нанопроволок. Дальнейшая термообработка (75 мин) приводит к более заметному повышению концентрации микростержней и нульмерных частиц, а также к снижению содержания в составе материала нанопроволок (рис. 3д). Для образца, полученного при наибольшей длительности процесса (90 мин), основными фракциями являются микростержни длиной 1–3 мкм и нульмерные частицы, нанопроволоки присутствуют в качестве примеси, и их длина сокращается до 4–5 мкм (рис. 3е).

Результаты анализа поверхности полученных материалов методом АСМ (рис. 4) хорошо согласуются с данными растровой электронной микроскопии. Наблюдается тенденция к постепенному увеличению длины серебряных нанопроволок через 30–45 мин после начала полиольного синтеза с некоторым увеличением концентрации примесей, представляющих собой микростержни и нульмерные частицы. Через 60 мин имеет место существенное ускорение процесса разрушения Ag-НП, которое сопровождается уменьшением их длины и ростом концентрации указанных выше более мелких образований.

Для определения таких микроструктурных параметров полученных материалов, как диаметр серебряных нанопроволок и дисперсность сопутству-

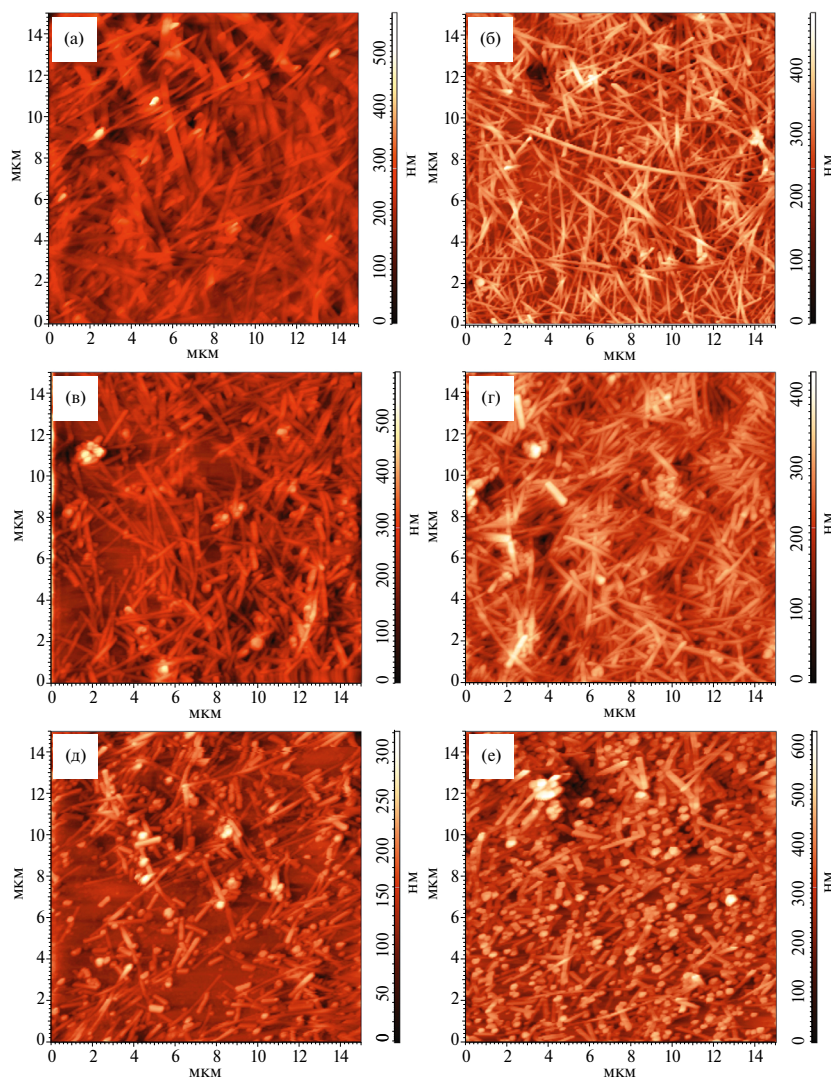


Рис. 4. Микроструктура серебряных наноструктур, сформированных при различной длительности полиольного синтеза: а – 15, б – 30, в – 45, г – 60, д – 75, е – 90 мин (по данным АСМ).

ющих компонентов, их поверхность была изучена методом РЭМ с большим увеличением (рис. 5). Для образца, полученного через 15 мин после начала полиольного синтеза и состоящего в основном из одномерных структур, было установлено, что диаметр образовавшихся серебряных нанопроволок находится на уровне ~ 35 нм (рис. 5а). Зачастую серебряные нанопроволоки частично соединяются между собой боковыми гранями, что может приводить к дальнейшему формированию одномерных структур большей толщины по данному механизму. Присутствующие в незначительном количестве наностержни имеют диаметр $\sim 65\text{--}70$ нм, а нульмерные частицы характеризуются размером ~ 50 нм. Для образцов, полученных в течение 30 и 45 мин (рис. 5б и 5в соответственно), диаметр нанопроволок сохраняется на уровне 35–40 нм. При этом для некоторых

пар Ag-НП можно наблюдать более плотное соединение боковыми гранями. Видно, что нанопроволоки, полученные полиольным методом при длительности процесса до 45 мин, характеризуются очень низким значением диаметра, что хорошо согласуется с результатами УФ-Вид-спектрофотометрии. Следует отметить, что зачастую для образования таких тонких серебряных одномерных наноструктур, являющихся предпочтительными для формирования прозрачных электродов, прибегают к значительному усложнению процесса синтеза и состава реакционной системы. При увеличении времени термообработки реакционной системы до 60 мин помимо соединенных в пары нанопроволок можно наблюдать объединение через боковые грани трех или даже четырех одномерных структур (рис. 5г). На соответствующем УФ-Вид-спектре

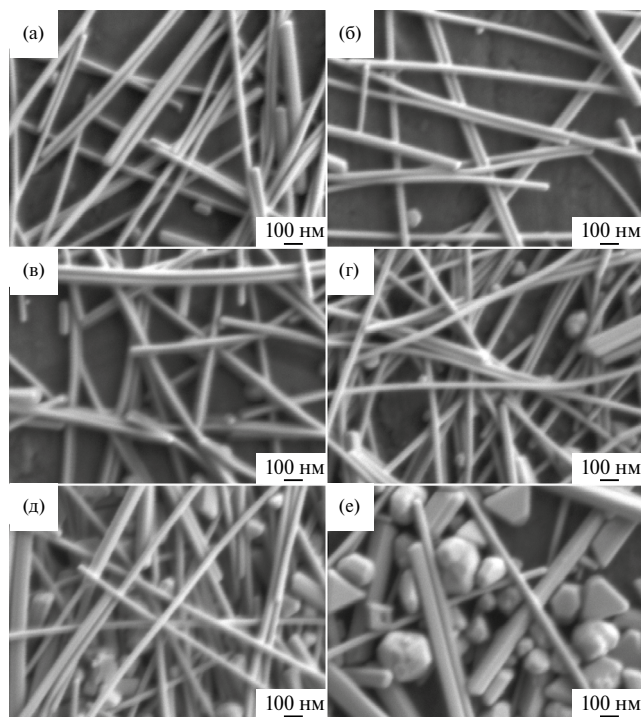


Рис. 5. Микроструктура серебряных наноструктур, сформированных при различной длительности полиольного синтеза: а – 15, б – 30, в – 45, г – 60, д – 75, е – 90 мин (по данным РЭМ, увеличение 200 000×).

(рис. 1) это отражается в небольшом смещении (на 1 нм) максимума основной полосы поглощения в более длинноволновую область спектра, т.е. в данных условиях не происходит полного объединения отдельных нанопроволок и существуют межфазные границы, поэтому материал практически полностью сохраняет свои характеристики в части поверхностного плазмонного резонанса. В данных условиях в большем количестве присутствуют нульмерные частицы размером 50–150 нм. Для образца, полученного в течение 75 мин, уже наблюдаются одномерные структуры увеличенного диаметра (80–90 нм), вероятно, сформированные в процессе рекристаллизации объединенных между собой серебряных нанопроволок (рис. 5д). Наблюдаемые в значительном количестве нульмерные частицы представляют собой полиэдры размером 90–150 нм. При этом сохраняющиеся в индивидуальном виде серебряные нанопроволоки по-прежнему имеют диаметр 35–40 нм. При длительности термообработки реакционной системы 90 мин, как видно из микрофотографии (рис. 5е), одна фракция полученного материала состоит из нульмерных частиц (со структурой усеченной пирамиды и полиэдров более сложного строения) размером до 300 нм, вторая фракция представляет собой микроотверстия диаметром 70–130 нм, величина которого растет при уменьше-

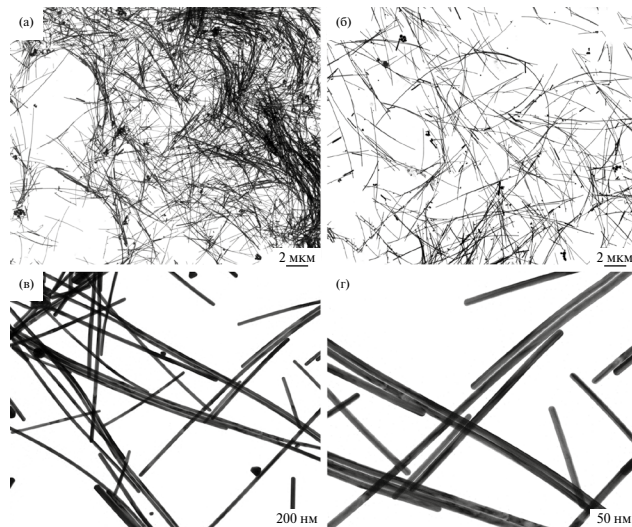


Рис. 6. Микроструктура серебряных нанопроволок, сформированных при длительности полиольного синтеза 30 мин (по данным ПЭМ).

нии их длины. Единичные нанопроволоки в данном образце, как уже было отмечено выше, присутствуют в качестве примеси и характеризуются уменьшенной длиной, при этом их диаметр сохраняется на уровне 35–40 нм. Таким образом, с помощью спектральных измерений и электронной микроскопии подробно изучен процесс микроструктурной эволюции серебряных нанопроволок при их формировании полиольным методом. Полученные нами данные позволяют предположить, что через 60 мин после начала термообработки реакционной системы при 170°C интенсифицируется процесс рекристаллизации соединенных боковыми гранями серебряных нанопроволок, приводя к формированию одномерных структур большего диаметра. Вероятно, в составе образующихся структур растет концентрация дефектов и микронапряжений, что приводит к их постепенному разрушению с образованием наностержней большего диаметра, а также нульмерных частиц в виде полиэдров различного типа.

Возвращаясь к результатам рентгенофазового анализа полученных материалов (рис. 2), согласно которым увеличение длительности процесса полиольного синтеза сопровождалось экспоненциальным ростом отношения $I_{(111)}/I_{(200)}$, следует отметить, что данный критерий не является достаточным для оценки степени текстурирования серебряных наночастиц, в том числе длины нанопроволок. Постепенная деградация Ag-НП в нашем случае не приводит к снижению величины данного отношения, поэтому для более достоверного определения микроструктурных характеристик необходимо приме-

нять микроскопию, которая в сочетании с УФ-Вид-спектрофотометрией позволяет также оценить изменение диаметра образующихся одномерных наноструктур.

Для образца, полученного при термообработке реакционной системы в течение 30 мин, с близкой к максимальной длиной серебряных нанопроволок и достаточно низким содержанием микроструктурных примесей микроструктура более подробно изучена с помощью ПЭМ (рис. 6). Как видно из микрофотографий (рис. 6а, 6б), образовавшиеся нанопроволоки имеют длину 7–10 мкм, но встречаются и более протяженные структуры (длиной до 40 мкм). Как было отмечено выше, в указанных условиях синтеза в качестве примеси формируются микро-стержни и нульмерные частицы, которые при необходимости могут быть отделены путем фракционирования получаемых дисперсных систем. Также установлено, что образовавшиеся серебряные нанопроволоки характеризуются достаточно узким распределением по диаметру (35–40 нм) (рис. 6в, 6г), что хорошо согласуется с результатами РЭМ и УФ-Вид-спектрофотометрии.

Таким образом, в результате проведенного исследования был изучен процесс полиольного синтеза тонких серебряных нанопроволок, а также показаны особенности их микроструктурной эволюции в ходе термообработки реакционной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследован процесс микро-структурной эволюции серебряных нанопроволок при их формировании полиольным методом при температуре 170°C. С помощью УФ-Вид-спектрофотометрии показаны существенные изменения формы полосы поглощения, связанной с поверхностным плазмонным резонансом образующихся серебряных наноструктур, при увеличении длительности термообработки. При увеличении длительности процесса термообработки реакционной системы постепенно растет поглощение в более длинноволновой области спектра, вероятно, связанное с появлением более мелких частиц, образующихся в результате разрушения серебряных нанопроволок. При этом положение максимума основной полосы поглощения практически не изменяется в течение 60 мин термообработки, что свидетельствует о сохранении диаметра Ag-НП <50 нм. По данным РФА, для всех наноструктур присутствуют только два рефлекса, которые относятся к кристаллографическим плоскостям (111) и (200) гранецентрированной кубической решетки

серебра. Увеличение длительности термообработки приводит к экспоненциальному росту отношения $I_{(111)}/I_{(200)}$. Показано, что для серебряных наноструктур, сформированных в течение наибольшей длительности процесса полиольного синтеза (90 мин), наблюдается небольшая примесь Ag_2O . С помощью РЭМ установлено, что при длительности термообработки 15–45 мин в качестве основного материала формируются серебряные нанопроволоки длиной 7–10 мкм традиционной дугообразной формы. При этом через 45 мин с момента начала полиольного синтеза образуется материал, который характеризуется повышенной концентрацией более длинных нанопроволок (длиной до 25 мкм), а в единичных случаях встречаются Ag-НП длиной до 70 мкм. Через 60 мин с момента инициирования процесса синтеза при выбранной температуре интенсифицируется процесс разрушения серебряных нанопроволок и растет концентрация микро-стержней и нульмерных частиц. Нанопроволоки, полученные полиольным методом при длительности процесса до 45 мин, характеризуются очень низким значением диаметра (35–40 нм), что хорошо согласуется с результатами УФ-Вид-спектрофотометрии. Полученные данные позволяют предположить, что в нашем случае через 60 мин после начала термообработки реакционной системы при 170°C интенсифицируется процесс рекристаллизации соединенных боковыми гранями серебряных нанопроволок, приводя к формированию одномерных структур большего диаметра и их последующему разрушению вследствие образующихся дефектов. Для образца, полученного в течение 30 мин, методом ПЭМ установлено, что образовавшиеся серебряные нанопроволоки имеют длину 7–10 мкм, хотя встречаются и более протяженные структуры (длиной до 40 мкм), и характеризуются достаточно узким распределением по диаметру (35–40 нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-10081), <https://rscf.ru/project/23-79-10081/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo C.F., Ren Z. // Mater. Today. 2015. V. 18. № 3. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.018>

2. Kim J., da Silva W.J., bin Mohd Yusoff A.R. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 19813.
<https://doi.org/10.1038/srep19813>
3. Yang C., Gu H., Lin W. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 27. P. 3052.
<https://doi.org/10.1002/adma.201100530>
4. Zeng L., Zhao T.S., An L. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 4. P. 1410.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05005C>
5. Du H., Pan Y., Zhang X. et al. // Nanoscale Adv. 2019. V. 1. № 1. P. 140.
<https://doi.org/10.1039/C8NA00110C>
6. Du B., Shen C., Wang T. et al. // Electrochim. Acta. 2023. V. 439. P. 141690.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141690>
7. Xie C., Xiao C., Fang J. et al. // Nano Energy. 2023. V. 107. P. 108153.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.108153>
8. Huš M., Hellman A. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 2. P. 1183.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04512>
9. Liu Q., Zhang X.-G., Du Z.-Y. et al. // Sci. China Chem. 2023. V. 66. № 1. P. 259.
<https://doi.org/10.1007/s11426-022-1460-7>
10. Nair A.K., Thazhe veetil V., Kalarikkal N. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 37731.
<https://doi.org/10.1038/srep37731>
11. Zhang Q., Jiang D., Xu C. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2020. V. 320. P. 128325.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128325>
12. Chu S., Nakkeeran K., Abobaker A.M. et al. // IEEE Sens. J. 2021. V. 21. № 1. P. 76.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2981897>
13. Hao T., Wang S., Xu H. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 426. P. 130840.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130840>
14. Pan X.-T., Liu Y.-Y., Qian S.-Q. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 16. P. 19023.
<https://doi.org/10.1021/acsaami.1c02332>
15. Simonenko N.P., Musaev A.G., Simonenko T.L. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 12. № 1. P. 136.
<https://doi.org/10.3390/nano12010136>
16. Lee D.J., Oh Y., Hong J.-M. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 14170.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-32590-0>
17. Wang Y.H., Xiong N.N., Li Z.L. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. № 10. P. 7927.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3446-9>
18. Jeong J.-M., Sohn M., Bang J. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 14354.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-41646-9>
19. Ha H., Amicucci C., Matteini P. et al. // Colloid Interface Sci. Commun. 2022. V. 50. P. 100663.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100663>
20. Xiao N., Chen Y., Weng W. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 15. P. 2681.
<https://doi.org/10.3390/nano12152681>
21. Liao Q., Hou W., Zhang J. et al. // Coatings. 2022. V. 12. № 11. P. 1756.
<https://doi.org/10.3390/coatings12111756>
22. Jo H.-A., Jang H.-W., Hwang B.-Y. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 106. P. 104273.
<https://doi.org/10.1039/C6RA21349A>
23. da Silva R.R., Yang M., Choi S.-I. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. № 8. P. 7892.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03806>
24. Coskun S., Aksoy B., Unalan H.E. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 11. P. 4963.
<https://doi.org/10.1021/cg200874g>
25. Jiu J., Araki T., Wang J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 18. P. 6326.
<https://doi.org/10.1039/C4TA00502C>
26. Fahad S., Yu H., Wang L. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 2. P. 997.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2994-9>
27. Zhang P., Wyman I., Hu J. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2017. V. 223. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.05.002>
28. Sun Y., Xia Y. // Adv. Mater. 2002. V. 14. № 11. P. 833.
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020605\)14:11<833::AID-ADMA833>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020605)14:11<833::AID-ADMA833>3.0.CO;2-K)
29. Sun Y., Yin Y., Mayers B.T. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 11. P. 4736.
<https://doi.org/10.1021/cm020587b>
30. Sun Y., Gates B., Mayers B. et al. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 2. P. 165.
<https://doi.org/10.1021/nl010093y>
31. Lu J., Liu D., Dai J. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2019. V. 30. № 16. P. 15786.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01964-z>
32. Bergin S.M., Chen Y.-H., Rathmell A.R. et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. № 6. P. 1996.
<https://doi.org/10.1039/c2nr30126a>
33. Ashkarran A.A., Derakhshi M. // J. Clust. Sci. 2015. V. 26. № 5. P. 1901.
<https://doi.org/10.1007/s10876-015-0887-5>
34. Gebeyehu M.B., Chala T.F., Chang S.-Y. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 26. P. 16139.
<https://doi.org/10.1039/C7RA00238F>
35. Ma J., Zhan M. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 40. P. 21060.
<https://doi.org/10.1039/c4ra00711e>
36. Guo Y., Hu Y., Luo X. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 128. P. 108558.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108558>
37. Lin J.-Y., Hsueh Y.-L., Huang J.-J. // J. Solid State Chem. 2014. V. 214. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.017>
38. Teymouri Z., Naji L., Fakharan Z. // Org. Electron. 2018. V. 62. P. 621.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.06.039>

39. Hemmati S., Harris M.T., Barkey D.P. // *J. Nanomater.* 2020. V. 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2020/9341983>
40. Ran Y., He W., Wang K. et al. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 94. P. 14877.
<https://doi.org/10.1039/C4CC04698F>
41. Madeira A., Papanastasiou D.T., Toupance T. et al. // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. № 9. P. 3804.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00392A>
42. Sim H., Kim C., Bok S. et al. // *Nanoscale.* 2018. V. 10. № 25. P. 12087.
<https://doi.org/10.1039/C8NR02242A>
43. Araki T., Jiu J., Nogi M. et al. // *Nano Res.* 2014. V. 7. № 2. P. 236.
<https://doi.org/10.1007/s12274-013-0391-x>
44. Zhang B., Dang R., Cao Q. et al. // *J. Nanomater.* 2019. V. 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2019/8646385>
45. Ding H., Zhang Y., Yang G. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 10. P. 8096.
<https://doi.org/10.1039/C5RA25474D>
46. Li Y., Li Y., Fan Z. et al. // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 29. P. 18458.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02156>
47. Bari B., Lee J., Jang T. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 29. P. 11365.
<https://doi.org/10.1039/C6TA03308C>
48. Yang Z., Qian H., Chen H. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 352. № 2. P. 285.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.072>
49. Shi Y., Fang J. // *J. Phys. Chem. C.* 2022. V. 126. № 46. P. 19866.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05632>
50. Lee E.-J., Chang M.-H., Kim Y.-S. et al. // *APL Mater.* 2013. V. 1. № 4. P. 042118.
<https://doi.org/10.1063/1.4826154>

MICROSTRUCTURAL EVOLUTION OF SILVER NANOWIRES UPON THEIR POLYOL FORMATION

N. P. Simonenko^{a,*}, T. L. Simonenko^a, Ph. Yu. Gorobtsov^a,
P. V. Arsenov^b, I. A. Volkov^b, E. P. Simonenko^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia

*e-mail: n_simonenko@mail.ru

The microstructure evolution of silver nanowires during their formation by the polyol method at 170°C has been studied. UV-Vis spectrophotometry shows significant changes in the shape of the absorption band associated with the surface plasmon resonance of the resulting silver nanostructures. The X-ray diffraction analysis data indicate that all the obtained nanostructures have face-centered cubic lattice of silver. The effect of heat treatment duration on the $I(111)/I(200)$ ratio was studied. The use of scanning electron microscopy revealed the influence of synthesis conditions on the microstructural features of the particles formed. In particular, after 45 min from the beginning of polyol synthesis a material characterized by an increased concentration of longer nanowires (up to 25 μm in length) is formed, and in individual cases one-dimensional structures up to 70 μm in length are found. The nanowires obtained are characterized by a remarkably low value of diameter (35–40 nm). The time when the process of silver nanowires destruction is intensified and the concentration of micro-rods and zero-dimensional particles increases has also been determined. It is assumed that individual nanowires in the course of heat treatment of the reaction system are connected by side faces, which leads to their recrystallization leading to the appearance of one-dimensional structures with a larger diameter and their subsequent degradation due to emerging defects.

Keywords: polyol synthesis, silver nanowires, AgNWs, one-dimensional nanostructures, surface plasmon resonance, disperse systems, transparent electrodes

Свидетельство о регистрации средства массовой информации:
ПИ № ФС 77-80732 от 9 апреля 2021 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати	г.	Формат $60 \times 88^{1/8}$	Усл. печ. л.
Уч.-изд. л.	Тираж	экз.	Зак. Цена свободная

Учредители: Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24: ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэронавигация	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика