

Том 69, Номер 11

ISSN 0044-457X

Ноябрь 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 11, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Катализаторы окисления СО на основе сложных антимонатов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$
А. В. Егорышева, С. В. Голодухина, Л. С. Разворотнева, Е. Ю. Либерман, А. В. Чистяков, А. В. Наумкин, О. Г. Эллерт 1499
- Низкотемпературный синтез высокодисперсного алюмината бария
Л. О. Козлова, И. Л. Ворошилов, Ю. В. Иони, Ю. Д. Ивакин, И. В. Козерожец, М. Г. Васильев 1514
- Влияние метода синтеза на состав, морфологию и каталитические свойства наноразмерного феррита висмута
Е. В. Томина, Н. А. Куркин, И. С. Чередниченко, А. Н. Лукин 1522
- Синтез и исследование субмикронной керамики гексаферрита бария, полученной жидкофазным низкотемпературным спеканием наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
А. Ю. Миронович, В. Г. Костишин, Х. И. Аль-Хафаджи, А. В. Тимофеев, Е. С. Савченко, А. И. Риль 1535
-

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- Хромофоры диимин– Ni^{II} –катехолат на основе лигандных систем фенантролинового ряда: молекулярное строение, перенос заряда лиганд–лиганд, термическое поведение
К. И. Пашанова, И. А. Якушев, Н. М. Лазарев, А. А. Золотухин, Т. А. Ковылина, А. В. Климашевская, М. В. Арсеньев, О. В. Сулимова, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов 1547
- Синтез и спектральные свойства галогензамещенных $\text{Cu}(\text{II})$ -тетрафенилпорфиринов
С. В. Звездина, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили 1565
- Карбоксилаты неодима (неодеканоат и 3,5,5-триметилгексаноат) для разработки Nd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора
Г. Я. Новикова, А. М. Немерюк, В. П. Моргалюк, А. А. Моисеева, Б. В. Локшин, Е. А. Янович 1574
-

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Синтез и термодинамические функции титаната эрбия при 2–1900 К
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, К. С. Гавричев 1583
- Теплоемкость и термодинамические свойства сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ со структурой β -пирохлора
А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, П. Е. Горюнова, Д. Г. Фукина, Е. В. Сулейманов 1599
-

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние строения фосфорил- и карбонилсодержащих подандов на экстракцию лантаноидов(III) из азотнокислых растворов в присутствии ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия

А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. В. Харламов, Н. А. Бондаренко

1614

Разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы синергетными смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты

Е. О. Королева, Е. В. Бояринцева, С. И. Степанов

1622

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Синтез Ti_2AlC в расплаве KBr: влияние температуры и соотношения компонентов

*Е. П. Симоненко, И. А. Нагорнов, А. С. Мокрушин, В. М. Сапронова,
Ф. Ю. Горобцов, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов*

1631

Биметаллические Pt–Ag-катализаторы, нанесенные на мезопористый оксид кремния MCM-41, в реакции восстановления 4-нитрофенола

А. С. Савельева, Е. В. Евдокимова, Г. В. Мамонтов

1643

Допированные титанаты лития и их композиты с углеродными нанотрубками как аноды для литий-ионных аккумуляторов

И. А. Стенина, Т. Л. Кулова, А. Б. Ярославцев

1654

УДК 544.032, 546.02

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ АНТИМОНАТОВ СИСТЕМЫ $\text{La}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$

© 2024 г. А. В. Егорышева^{a, *}, С. В. Голодухина^a, Л. С. Разворотнева^{a, b},
Е. Ю. Либерман^c, А. В. Чистяков^d, А. В. Наумкин^e, О. Г. Эллерт^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

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

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^dИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 30.07.2024 г.

Однофазные образцы соединений, реализующиеся в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, синтезированы путем термического разложения нитратов, цитратным методом, соосаждением с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом. Изучены их каталитические свойства в реакции окисления СО. Установлено, что наибольшей активностью при низких температурах и стабильностью при циклических испытаниях обладает катализатор $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита, полученный методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом. В присутствии этого катализатора 90%-ная конверсия СО зафиксирована при 265°C. Методами РФЭС, ТПД- O_2 и ИК-спектроскопии выполнено исследование поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Показано, что модель Ленгмюра–Хиншелвуда является наиболее вероятным механизмом каталитического окисления СО, которое сопровождается окислительно-восстановительными процессами $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ и $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ с участием поверхностно-активных форм кислорода и вакансий. При этом ионы сурьмы в данном процессе играют роль донора электронов, увеличенная концентрация которых способствует ускорению процессов адсорбции и формированию активных форм кислорода на поверхности. Установлено отсутствие загрязнения поверхности образца в процессе катализа, что исключает потребность в его регенерации.

Ключевые слова: поверхность, оксиды кобальта, катализ, окисление СО

DOI: 10.31857/S0044457X24110017, EDN: JMWYID

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия вырос интерес к созданию дешевых эффективных катализаторов окисления СО, не содержащих благородные металлы. Некоторые оксиды, особенно Со-содержащие, уже показали высокую активность в данной реакции [1]. Однако их высокая чувствительность к содержанию серы и H_2O , а также сильная адсорбция СО с образованием поверхностных карбонатных комплексов приводят к их дезактивации при циклических режимах работы.

Показано, что сложные оксиды кобальта менее чувствительны к дезактивации или отравлению, однако их активность уступает простым оксидам [1, 2]. Поэтому задача повышения активности и стабильности Со-содержащих катализаторов по-прежнему актуальна.

На примере $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La—Sm}$) было показано, что антимоанаты, относящиеся к структурному типу розиаита, являются эффективными катализаторами в реакции окисления СО. Их активность выше, чем у железосодержа-

щих перовскитов LnFeO_3 [2] и близких по составу сложных антимонатов $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Tb}$) со структурой пирохлора [3–5]. Каталитическая активность этих соединений обусловлена прежде всего возможностью редокс-превращений $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ на поверхности катализаторов и их высокой вакансионной емкостью по кислороду. Свойством катализировать окисление CO обладают и розиаиты $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ [6, 7]. В связи с этим представляет интерес исследование других кобальтсодержащих антимонатов лантана и выяснение возможного механизма каталитического окисления CO на их поверхности.

Ранее были описаны три антимоната кобальта и лантана: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита [8], ромбоэдрически искаженного пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [9] и перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [10]. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ позволило нам установить существование еще двух новых фаз: $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ [11]. Систематическое изучение каталитических свойств антимонатов кобальта и лантана, относящихся к различным структурным типам, ранее не проводили. В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования каталитических свойств антимонатов кобальта-лантана различного состава и структуры: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Изучено влияние условий и метода синтеза на их активность в реакции окисления CO на примере катализаторов, проявивших наибольшую активность, исследована поверхность образцов до и после реакции и установлен механизм окисления CO в их присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазные образцы антимонатов кобальта-лантана были получены цитратным методом, разложением нитратов, соосаждением с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом. Выбор этих методов обусловлен возможностью получения соединений заданного состава при относительно низких температурах, что является важным фактором, учитывая высокую летучесть оксида сурьмы. Условия синтеза образцов аналогичны описанным нами ранее [7]. В качестве исходных реактивов использовали $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.)

и Sb_2O_3 (99.9%, Aldrich). При синтезе методом разложения нитратов оксид сурьмы брали с 10%-ным избытком. В остальных случаях все реактивы брали в стехиометрическом соотношении.

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE). Идентификацию фаз проводили на основе сравнения рентгенограмм с имеющимися в базе данных PDF2. Элементный состав и морфологию синтезированных образцов определяли, используя трехлучевую рабочую станцию Carl Zeiss NVision40, оснащенную детектором X-Max (Oxford instruments), для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Измерения удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТКН06 (КАТАКОН, Россия). Сорбцию азота проводили при -196°C , десорбцию – при -50°C . Величину удельной сорбции азота измеряли при его парциальных давлениях 0.05–0.2. Парциальное давление азота определяли с помощью катарометра, в качестве газа-носителя использовали гелий марки А, удельную поверхность рассчитывали в рамках модели БЭТ.

Для сравнения каталитической активности антимонатов использовали данные температурных зависимостей конверсии CO . Эксперименты проводили в U-образном проточном кварцевом реакторе, в который между слоями колотого кварца загружали 0.3 г катализатора. Модельную газовую смесь ($\text{CO} - 1.5$ об. %; $\text{O}_2 - 10$ об. %; $\text{N}_2 -$ баланс) подавали со скоростью 1 мл/с. Температуру в реакторе определяли по показаниям термопары в центре реактора на уровне каталитического слоя. Измерение концентрации газов на выходе из реактора производили при помощи газового хроматографа Chrom-5, детектор – катарометр (газ-носитель – гелий марки А). Величину конверсии CO (α , %) оценивали по формуле:

$$\alpha = \frac{[\text{A}_0] - [\text{A}]}{[\text{A}_0]} \times 100\%,$$

где $[\text{A}_0]$ и $[\text{A}]$ – концентрация CO на входе и выходе из реактора (об. %) соответственно.

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием модернизированного электронно-

го спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии РНОIBOS 100-5MCD (Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником $MgK_{\alpha}/AlK_{\alpha}$ XR-50 (Specs GmbH, Германия). Для генерации фотоэлектронов применяли характеристическое немонахроматизированное AlK_{α} -излучение, равное 1486.6 эВ, мощностью 250 Вт. Регистрацию спектров проводили при комнатной температуре и давлении не выше 3×10^{-6} Па. Обзорные спектры регистрировали с шагом 0.5 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ и энергией пропуска 40 и 10 эВ соответственно. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C–C/C–H, выделенному в спектре $C1s$, которому была приписана энергия 284.8 эВ. Расчет концентраций элементов проводили с учетом функции пропуска спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности, включенных в программное обеспечение спектрометра. Фон неупругих потерь энергии электронов вычитали из спектров по методу Ширли.

Эксперименты по температурно-программируемой десорбции O_2 (ТПД- O_2) проводили на газохимическом анализаторе типа USGA с детектором теплопроводности. Анализ осуществляется следующим образом: подъем температуры со скоростью 7 град/мин до 850°C в токе гелия. Поскольку температура анализа выше температуры предобработки, для поглощения паров воды, выделяемых из образца, использовали ловушку с дробленой щелочью. После завершения анализа печь охлаждали до 50°C.

ИК-спектры в диапазоне 600–4000 cm^{-1} до и после катализа снимали на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX-70 в режиме накопления в течение 5 мин, (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 cm^{-1} в инертной атмосфере. В качестве инертного газа использовали аргон с расходом 0.6 л/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Преимуществом метода соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом (далее по тексту метод соосаждения) является низкая вероятность загрязнения поверхности в процессе синтеза. Поэтому для первичного сравнения каталитической активности антимонатов различного состава был выбран именно этот метод синтеза.

Таблица 1. Температуры 50%- (T_{50}) и 90%-ной (T_{90}) конверсии СО и удельные поверхности образцов, синтезированных методом соосаждения

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	T_{50} , °С	T_{90} , °С
$La_3Co_2Sb_3O_{14}$	1.34	202	280
$LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$	3.17	276	295
$LaCoO_3$	0.6	282	367
$La_3Co_2SbO_9$	1.6	343	530
$LaCo_2SbO_6$	0.3	435	510
$CoSb_2O_6$	4.3	480	–

В идентичных условиях (температура последнего этапа синтеза 1050°C) были синтезированы однофазные образцы антимонатов кобальтлантана $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, $La_3Co_2SbO_9$, $LaCo_2SbO_6$ и $La_3Co_2Sb_3O_{14}$, а для сравнения – известный ранее катализатор $LaCoO_3$ и антимонат кобальта $CoSb_2O_6$ (рис. 1). В зависимости от состава удельная поверхность синтезированных образцов варьировала от 0.3 до 4.3 м²/г (табл. 1). Микрофотографии образцов приведены на рис. 2.

Каталитические тесты в реакции окисления СО показали, что активность антимонатов кобальта разного состава существенно различается. Лучшие результаты продемонстрировали образцы ромбоэдрически искаженного пирохлора $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и розиита $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ (табл. 1, рис. 3). Температура 90%-ной конверсии СО в присутствии известного ранее катализатора – перовскита $LaCoO_3$, синтезированного в тех же условиях, – оказалась выше, чем у $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ и $La_3Co_2Sb_3O_{14}$. Наименьшую активность показал $CoSb_2O_6$.

Согласно полученным результатам, активность катализаторов не зависит от соотношения ионов сурьмы и кобальта в образце. В то же время $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ показали лучшие каталитические свойства, чем $LaCoO_3$, что указывает на перспективность их дальнейшего исследования. Поэтому изучение влияния метода и условий синтеза на активность катализаторов мы проводили только для составов $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$.

Для сравнения образцы $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ были синтезированы еще двумя методами: термическим разложением нитратов и цитратным методом (рис. 4). Образцы представляли собой керамику с размером зерна от 100 до

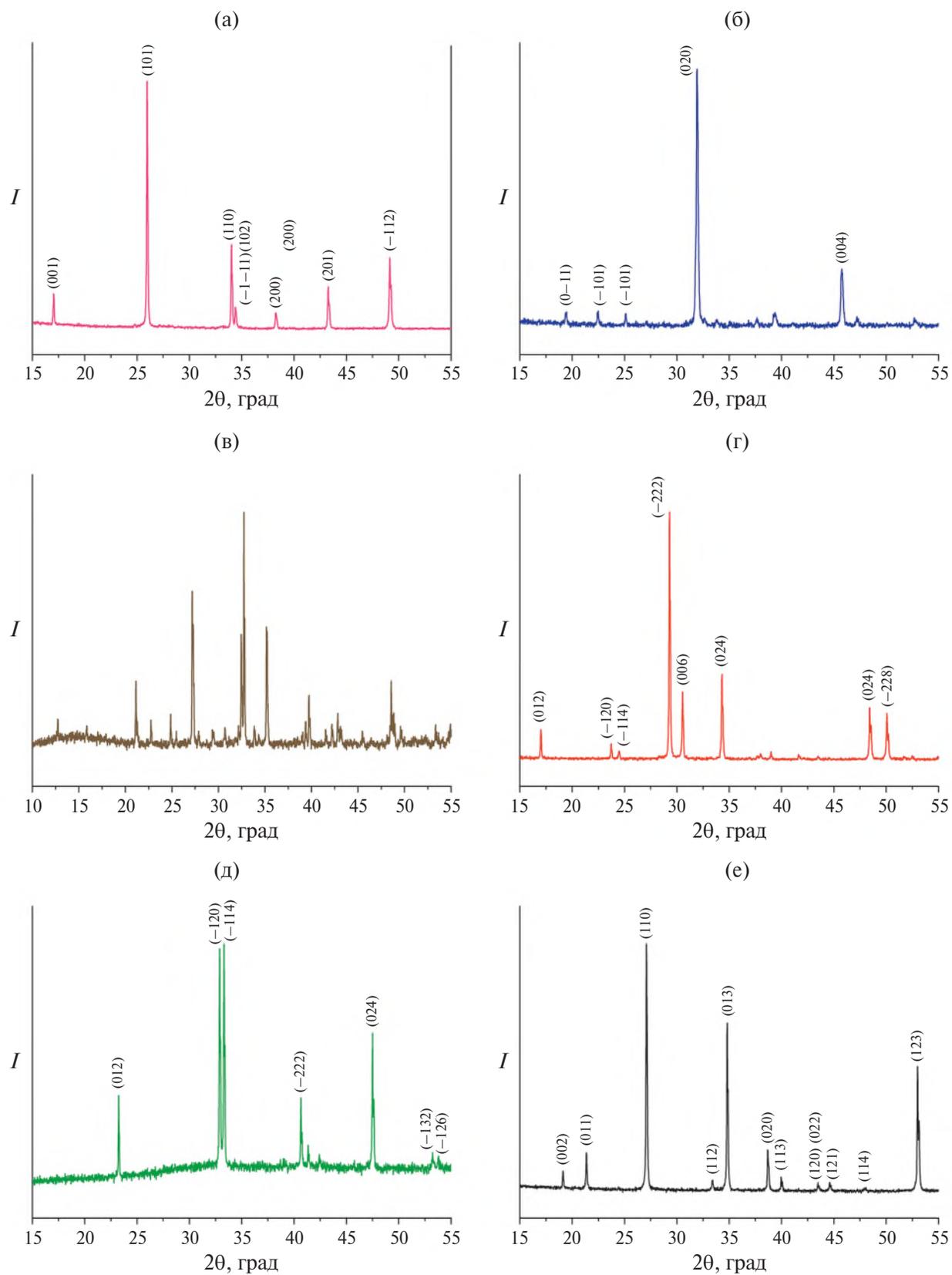


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (а), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ (б), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (в), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (г), LaCoO_3 (д) и CoSb_2O_6 (е), синтезированных методом соосаждения.

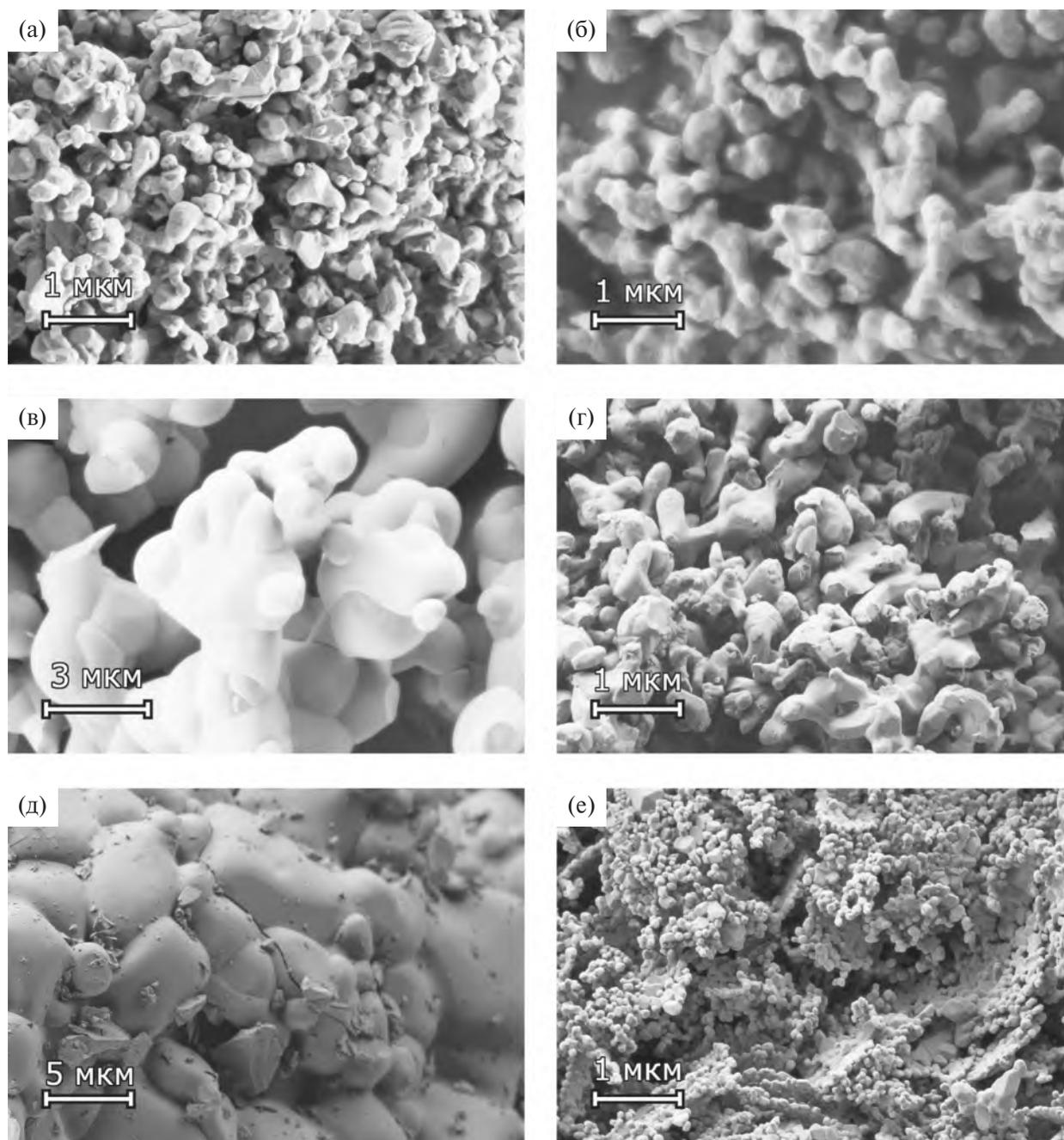


Рис. 2. Морфология $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (а), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ (б), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (в), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (г), LaCoO_3 (д) и CoSb_2O_6 (е), синтезированных методом соосаждения.

500 нм. Величина их удельной поверхности не превышала $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каталитическая активность образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных цитратным методом и термическим разложением нитратов, оказалась ниже, чем у полученных методом соосаждения (рис. 5), что указывает на меньшую эффективность использования данных методов синтеза и преимущество метода соосаждения.

Циклические испытания образцов, синтезированных методом соосаждения, показали нестабильность катализатора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (рис. 6). При этом активность $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ возрастала, его характеристики T_{50} и T_{90} уменьшались от цикла к циклу (табл. 2) и достигли значений $T_{50} = 254^\circ\text{C}$ и $T_{90} = 265^\circ\text{C}$.

На основе полученных данных о каталитической активности антимоанатов кобальта различного состава можно сделать вывод о том, что со-

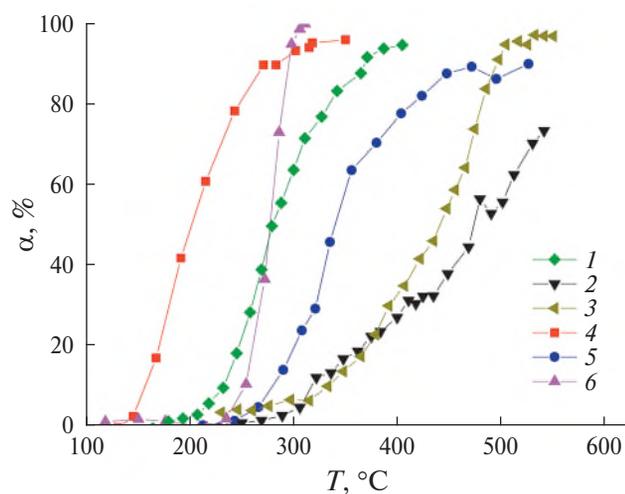


Рис. 3. Зависимость степени конверсии СО от температуры в присутствии антимонов различного состава, синтезированных методом соосаждения: LaCoO_3 (1), CoSb_2O_6 (2), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (3), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (4), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ (5) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (6).

Таблица 2. Температуры 50%- (T_{50}) и 90%-ной (T_{90}) конверсии СО на поверхности $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом для нескольких последовательных циклов нагревания—охлаждения

Цикл	T_{50} , °C	T_{90} , °C
$\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$		
I	163	241
II	178	280
III	202	280
$\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$		
I	276	295
II	258	274
III	254	265

единение со структурой розиита является наиболее перспективным для дальнейших исследований, так как его образец, синтезированный методом соосаждения, проявляет активность при наименьших температурах, не повышающихся при последующем циклировании. Поэтому исследование поверхности катализаторов и установление механизма каталитического окисления СО мы проводили на образцах данного состава, синтезированных различными методами.

Методом РФЭС исследовано зарядовое состояние атомов на поверхности образцов розиита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа. Анализ не выявил отличий в спектрах образцов, полученных различными методами, что указывает на схожесть процессов, происходящих на их поверхности в ходе каталитической реакции.

В РФЭ-спектрах Со наблюдаются пики при ~ 779.3 и ~ 795.7 эВ, соответствующие спин-орбитальному дублету $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$ соответственно (рис. 7). Оба пика сопровождаются менее интенсивными пиками саттелитов. Спин-орбитальное расщепление Δ_2 для образцов до и после катализа составляет ~ 16 эВ (табл. 3), что указывает на преимущественное зарядовое состояние Co^{2+} в обоих образцах [12–14]. Для сравнения спин-орбитальное расщепление для Co^{3+} близко к 15 эВ [14, 15]. Кроме того, интенсивные сателлитные пики при $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$ являются дополнительным свидетельством присутствия Co^{2+} в высокоспиновом состоянии [16]. В то же время из табл. 3 видно, что 1) интенсивность сателлитного пика $2p_{3/2}$ у образца после катализа выше, чем до катализа; 2) после катализа наблюдается незначительное смещение сателлита в сторону более высоких энергий связи; 3) спин-орбитальное расщепление Δ_2 после катализа незначительно увеличивается; 4) энергетический разрыв между основной полосой $\text{Co}2p_{3/2}$ и сателлитом Δ_1 также увеличивается после катализа. Совокупность этих фактов может указывать на то, что наряду с Co^{2+} на поверхности образца до катализа присутствует и некоторое количество Co^{3+} , который восстанавливается до Co^{2+} в процессе окисления СО [15, 17].

В диапазоне энергий связи 526–544 эВ зарегистрированы два пика при ~ 530 и ~ 539 эВ (рис. 8). Первый пик является суперпозицией пиков $\text{O}1s$ и $\text{Sb}3d_{5/2}$, тогда как второй принадлежит уровню $\text{Sb}3d_{3/2}$. Поэтому для анализа состояния сурьмы на поверхности образцов использовали только второй пик с энергией связи 539.37 (табл. 4), которая близка к значениям для Sb_2O_3 (539.6 [18], 539.5 [19], 539.6 эВ [20]) и указывает на преимущественное состояние сурьмы Sb^{3+} на поверхности катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. После прохождения каталитической реакции пик $\text{Sb}3d_{5/2}$ совпадает по форме с исходным, но смещен в сторону большей энергии связи на 0.06 эВ (рис. 8). Известно, что энергия связи для Sb^{5+} находит-

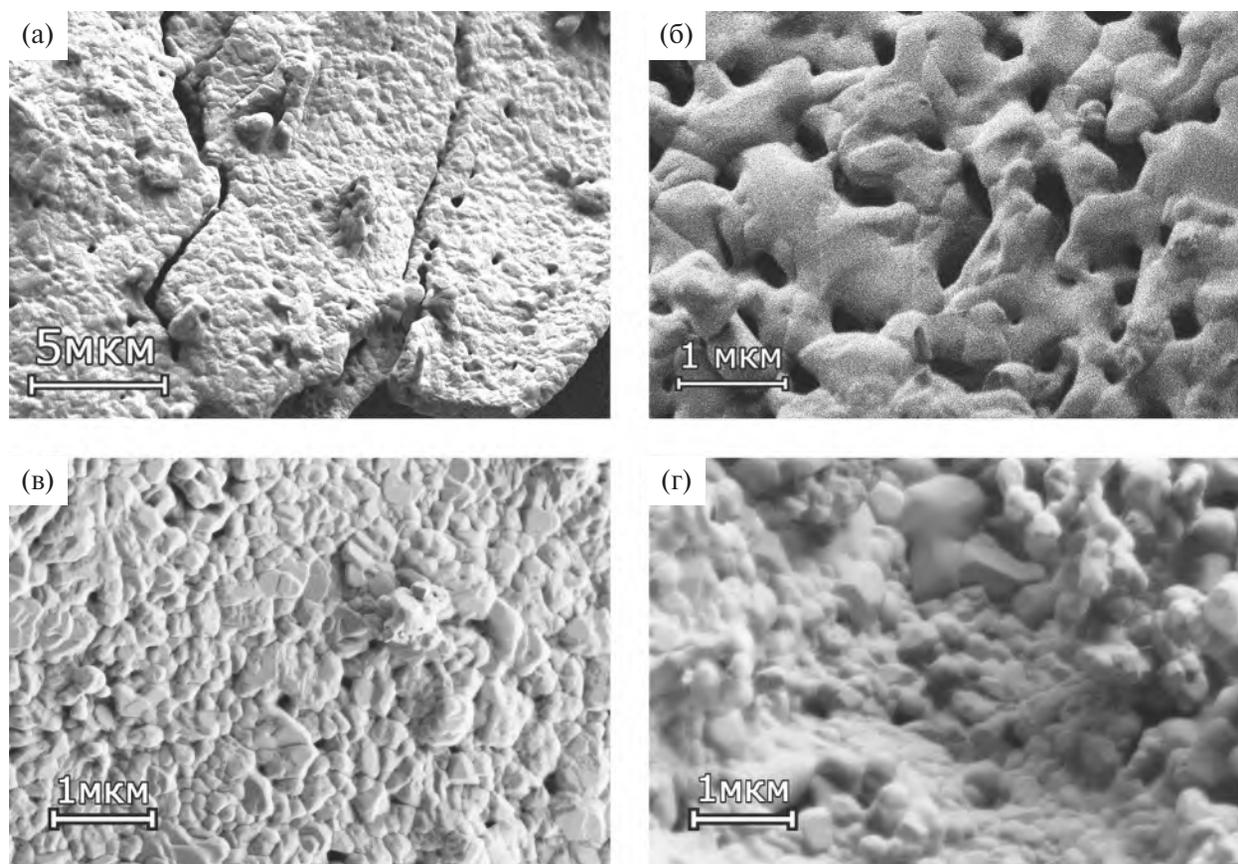


Рис. 4. Морфология $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (а, б) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (в, г), синтезированных цитратным методом (а, в) и термическим разложением нитратов (б, г).

Таблица 3. Характеристики фотоэлектронных спектров $\text{Co}2p$: энергия связи ($E_{\text{св}}$), ширина (W) и относительная интенсивность ($I_{\text{отн}}$) фотоэлектронных пиков для катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом

Образец	Параметр	$\text{Co}2p_{3/2}$	Sat 1	Δ_1	$\text{Co}2p_{1/2}$	Sat 2	Δ_2
До катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	779.4	785.6	6.2	795.7	803.2	16.3
	W , эВ	2.04	2.3		2.04	3.2	
	$I_{\text{отн}}$	0.41	0.12		0.21	0.26	
После катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	779.2	786.4	7.2	795.7	802.8	16.5
	W , эВ	2.1	3.1		2.1	3.26	
	$I_{\text{отн}}$	0.38	0.21		0.19	0.22	

$$\Delta_1 = \text{sat}1 - \text{Co}2p_{3/2}, \Delta_2 = \text{Co}2p_{1/2} - \text{Co}2p_{3/2}.$$

ся в диапазоне 540.4–540.6 эВ [18–20]. Поэтому данный результат может указывать на незначительное увеличение концентрации Sb^{5+} после катализа, однако основным состоянием сурьмы по-прежнему остается Sb^{3+} . На увеличение доли Sb^{5+} после катализа указывает также снижение величины оже-параметра от 990.12 до 989.86 (табл. 4).

Форма и энергия связи пиков в спектрах $\text{La}3d$ образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа не изменяются (рис. 9, табл. 5). Энергия связи 835.0 эВ уровня $\text{La}3d_{5/2}$ соответствует данным для иона La^{3+} [21].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что основными состояниями катионов на поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ яв-

Таблица 4. Энергия связи ($E_{\text{св}}$), ширина (W) фотоэлектронных пиков, кинетическая энергия ($E_{\text{кин}}$) и оже-параметры для катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом

Образец	Параметр	$\text{Sb}3d_{3/2}$	$\text{Sb}3d_{5/2}$	Sb MNN	$\text{Sb}3d_{5/2} + \text{Sb MNN}$
До катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	539.37	530.02		
	W , эВ	1.6			
	$E_{\text{кин}}$, эВ			460.1	990.12
После катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	539.43	530.08		
	W , эВ	1.57			
	$E_{\text{кин}}$, эВ			459.78	989.86

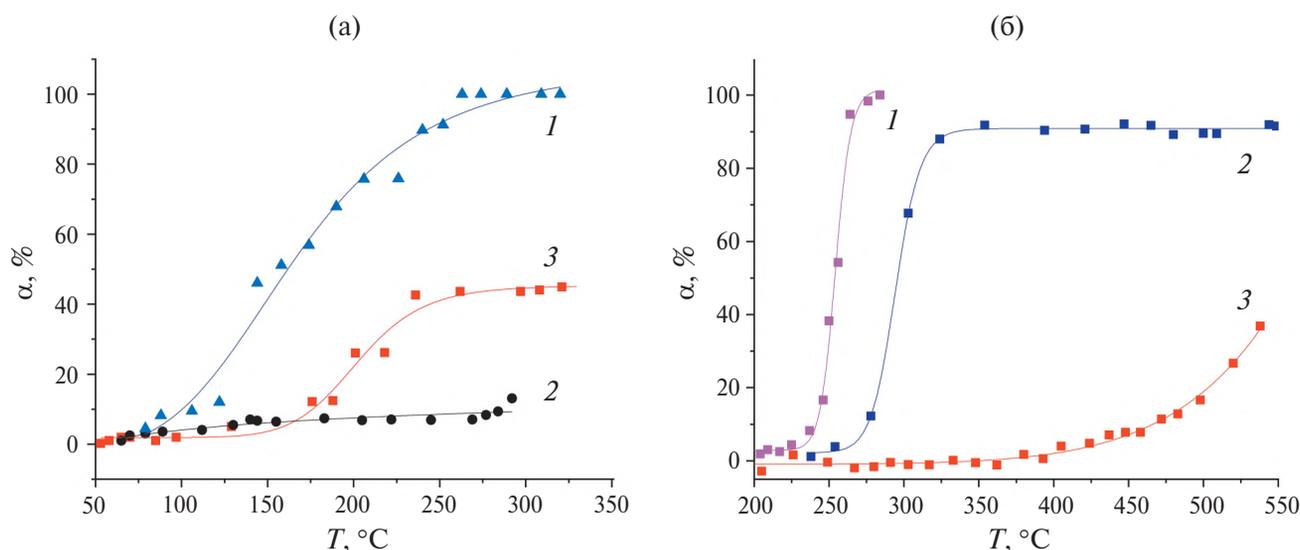


Рис. 5. Зависимости степени конверсии CO от температуры на поверхности образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (а) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (б), синтезированных методом соосаждения (1), цитратным методом (2) и методом термического разложения нитратов (3).

ляются Sb^{3+} , Co^{2+} и La^{3+} . Также на поверхности исходного образца могут присутствовать ионы Co^{3+} . В ходе каталитического окисления CO на поверхности происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$, поэтому после завершения катализа на поверхности наблюдается и присутствие ионов Sb^{5+} . Ион лантана не принимает участия в каталитическом процессе.

Анализ активных форм кислорода на поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами, проводили методом термопрограммируемой десорбции O_2 . Как видно на рис. 10, на кривых ТПД- O_2 розаитов можно выделить две области десорбции кислорода при 50–400 и 400–800°C. Низкотемпературная широкая полоса имеет сложную форму, что указывает на присутствие на поверхности катализа-

торов нескольких форм адсорбированного кислорода. В области α -кислорода (<300°C) различают слабосвязанный кислород с энергией активации десорбции до 90 кДж/моль (<100°C) и хемосорбированные формы поверхностного кислорода (O_2^- или O_2^{2-}) со слабым взаимодействием с поверхностными вакансиями с энергией активации десорбции до 130 кДж/моль (<300°C) [22, 23]. Количество десорбированного α -кислорода для образцов, синтезированных разложением нитратов, цитратным методом и соосаждением, составило 13, 14 и 18 мкмоль/г соответственно. Таким образом, активность катализаторов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных различными методами, коррелирует с их способностью активировать кислород в низкотемпературной области.

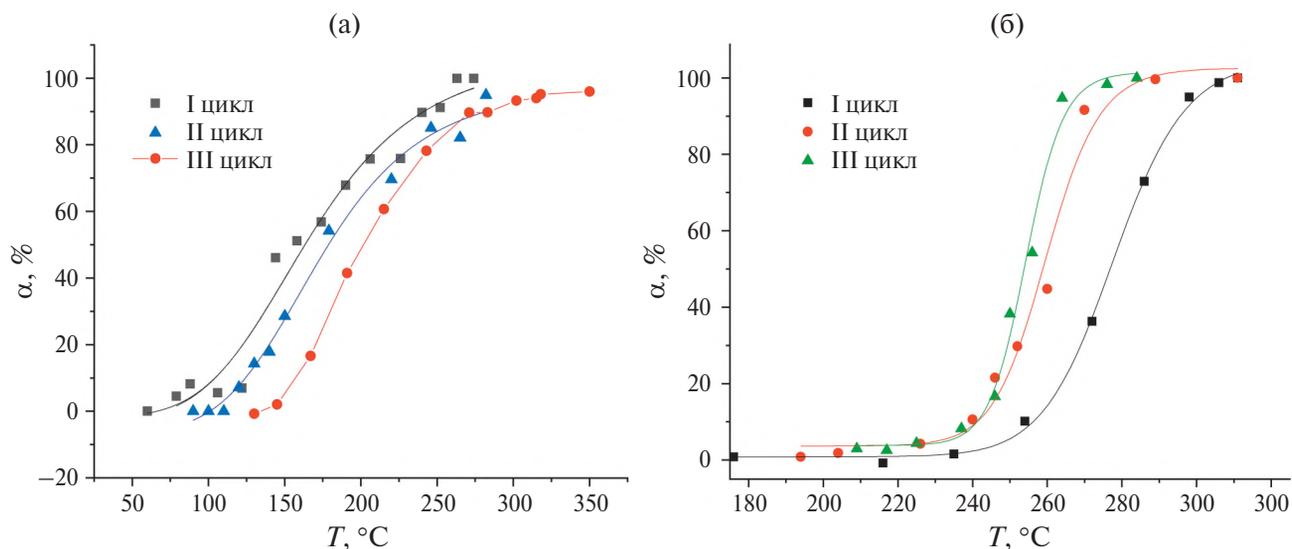


Рис. 6. Зависимости степени конверсии СО от температуры на поверхности образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (а) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (б), синтезированных методом соосаждения, для нескольких последовательных циклов нагревания–охлаждения.

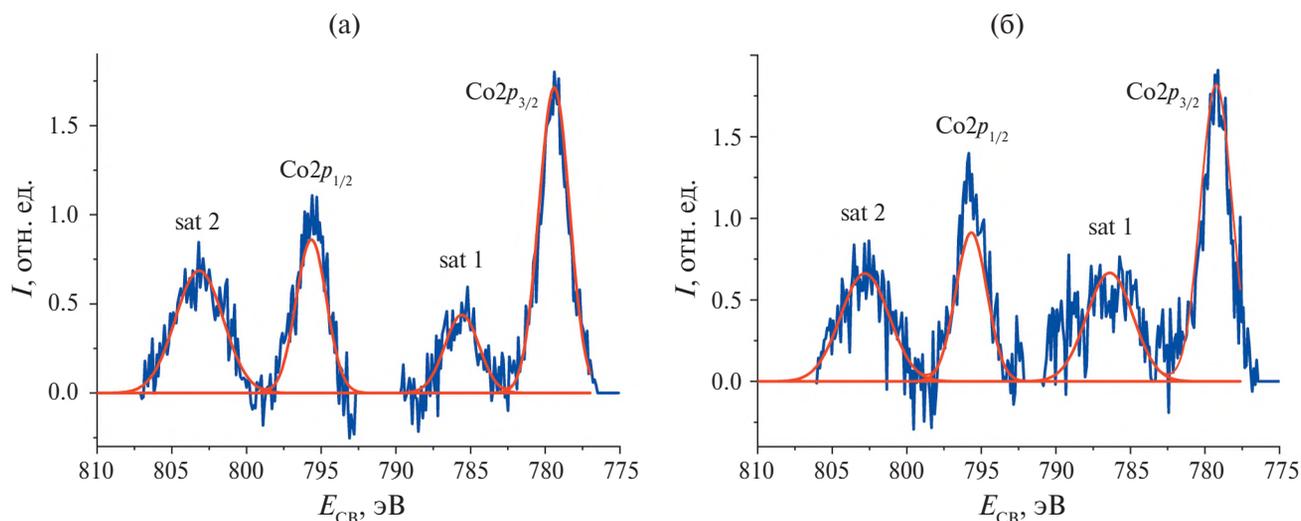


Рис. 7. РФЭ-спектры $\text{Co}2p$ образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных методом соосаждения, до (а) и после (б) окисления СО.

Таблица 5. Характеристики фотоэлектронных спектров $\text{La}3d$: энергия связи (E_{CB}), ширина (W) и относительная интенсивность ($I_{\text{отн}}$) фотоэлектронных пиков для катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом

Образец	Параметр	$\text{La}3d_{5/2}$	$\text{La}3d_{5/2}$, sat	$\text{La}3d_{3/2}$	$\text{La}3d_{3/2}$, sat
До катализа	E_{CB} , эВ	835.0	838.7	851.8	855.5
	W , эВ	2.31	2.52	2.29	2.5
	$I_{\text{отн}}$	0.31	0.29	0.22	0.18
После катализа	E_{CB} , эВ	835.0	838.6	851.8	855.5
	W , эВ	2.25	2.53	2.16	2.59
	$I_{\text{отн}}$	0.31	0.30	0.21	0.19

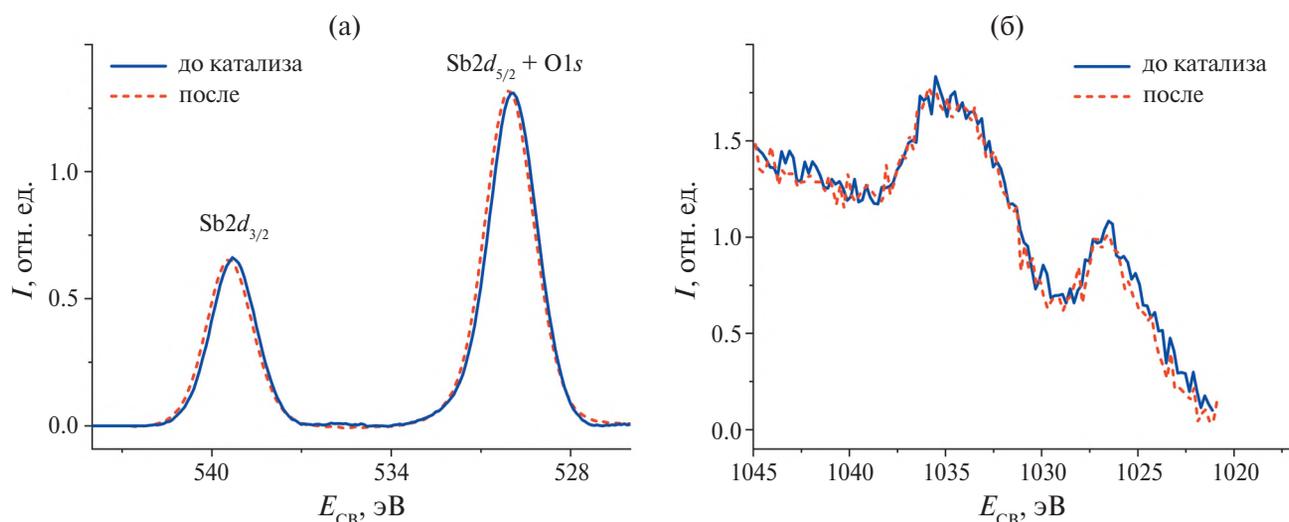


Рис. 8. РФЭ-спектры $Sb3d$ и $O1s$ (а) и Sb MNN оже-спектры (б) образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированных методом соосаждения, до и после окисления CO .

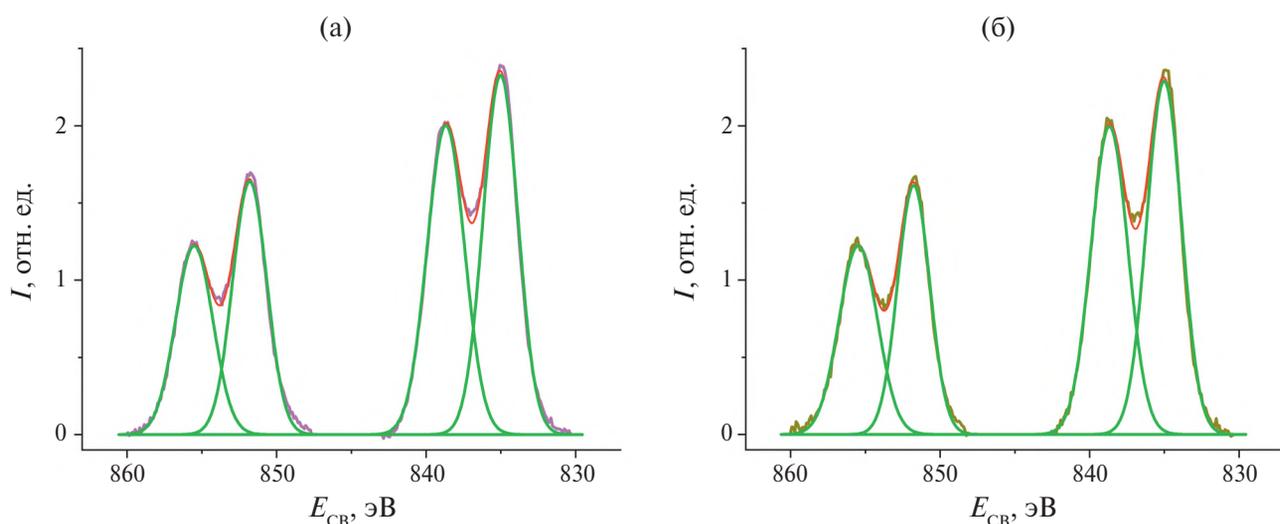


Рис. 9. РФЭ-спектры $La3d$ образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ до (а) и после (б) окисления CO .

Формы кислорода, десорбируемые в диапазоне $300\text{--}500^\circ\text{C}$, можно отнести к хемосорбированному поверхностному (O_2^- или O_2^{2-}) и подповерхностно-активному кислороду (O^-) — β -кислород. Подповерхностно-активный кислород (O^-) химически адсорбирован на кислородных вакансиях с сильным взаимодействием со структурными дефектами кристаллической решетки [22, 23]. На профиле ТПД- O_2 образца, полученного цитратным методом, в области 490°C хорошо видно плечо, отвечающее β -кислороду. Именно этот температурный диапазон соответствует началу каталитической активности образца. Формы кислорода, десорбируемые при 500°C , относят к объемному решеточному кисло-

роду (O_2^-), так называемому γ -кислороду. В случае образцов, синтезированных соосаждением и цитратным методом, γ -кислород не участвует в процессе каталитического окисления CO , так как температура его десорбции существенно выше рабочего диапазона данных катализаторов.

В ИК-спектрах образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированных соосаждением и разложением нитратов, до и после катализа отсутствуют признаки каких-либо примесей. Спектры катализатора до и после эксперимента практически идентичны (рис. 11).

В отличие от них в ИК-спектре образца $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированного цитратным методом, до катализа присутствуют полосы,

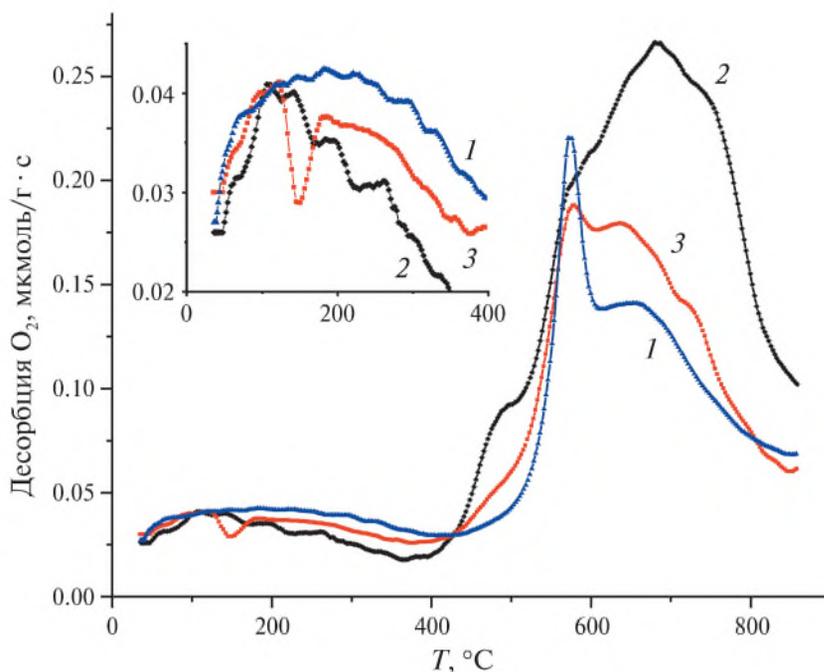


Рис. 10. ТПД- O_2 кривые образцов, синтезированных соосаждением (1), цитратным методом (2) и методом термического разложения нитратов (3).

которые можно отнести к следовым количествам продуктов разложения органических прекурсоров. Это полосы при 2870 и 2930 см^{-1} , соответствующие хемосорбированному на поверхности CH_3 и CH_2 , и полосы колебаний связей $C-O$ в составе органической соли в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$ [24]. Наблюдаются также полосы при 1550 и 1640 см^{-1} , характерные для адсорбированных би- и монодентатных карбонатных структур, которые образуются в результате хемосорбции CO_2 . После катализа полосы, связанные с хемосорбцией CO_2 , становятся более явными, появляются полосы при 1750 , 1355 , 1260 см^{-1} и широкая полоса в области $1100-900\text{ см}^{-1}$. Полосы при 1750 и 1260 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям карбонильных групп ($C=O$) и COO соответственно [24]. Свой вклад в этой области могут давать колебания различных активных форм кислорода O_2^{x-} ($x = 0, 1$ или 2), хемосорбированных на поверхности катализатора [25–28]. Известно, что в зависимости от состава катализатора в области $1350-1150\text{ см}^{-1}$ лежат полосы, соответствующие колебаниям O_2^- . Колебания O_2^{2-} фиксировали в области $1050-850\text{ см}^{-1}$. В [29] к колебаниям O_2^{2-} на поверхности $\alpha-Fe_2O_3$ отнесена серия полос при 1090 , 1060 , 1035 , 1010 , 990 и 930 см^{-1} . Полоса в области $1100-900\text{ см}^{-1}$ может быть связана с

колебаниями связи $Co=O$, возникающей на поверхности катализатора в результате частичной диссоциации адсорбированного кислорода.

Анализ ИК-спектров показал, что поверхность образцов, полученных соосаждением и разложением нитратов, не нуждается в регенерации после каталитической реакции. Этим объясняется стабильность их каталитических характеристик. Поверхность образца, синтезированного цитратным методом, напротив, оказалась сильно загрязнена продуктами разложения органических прекурсоров, что определило его низкую активность в окислении CO .

Изучение поверхности катализаторов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, полученных в различных условиях, показало, что высокая активность образца, синтезированного соосаждением, обусловлена большим количеством поверхностного α -кислорода, который, вероятно, в условиях реакции быстро рекомбинирует. Следовательно, в ходе каталитического окисления CO на этом образце реализуется механизм Эляя–Ридела или Ленгмюра–Хиншелвуда [1]. В то же время, согласно данным РФЭС, в ходе каталитической реакции происходят окислительно-восстановительные процессы $Sb^{3+} \leftrightarrow Sb^{5+}$ и $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$. На основании этого с учетом температурного диапазона синтезированных нами

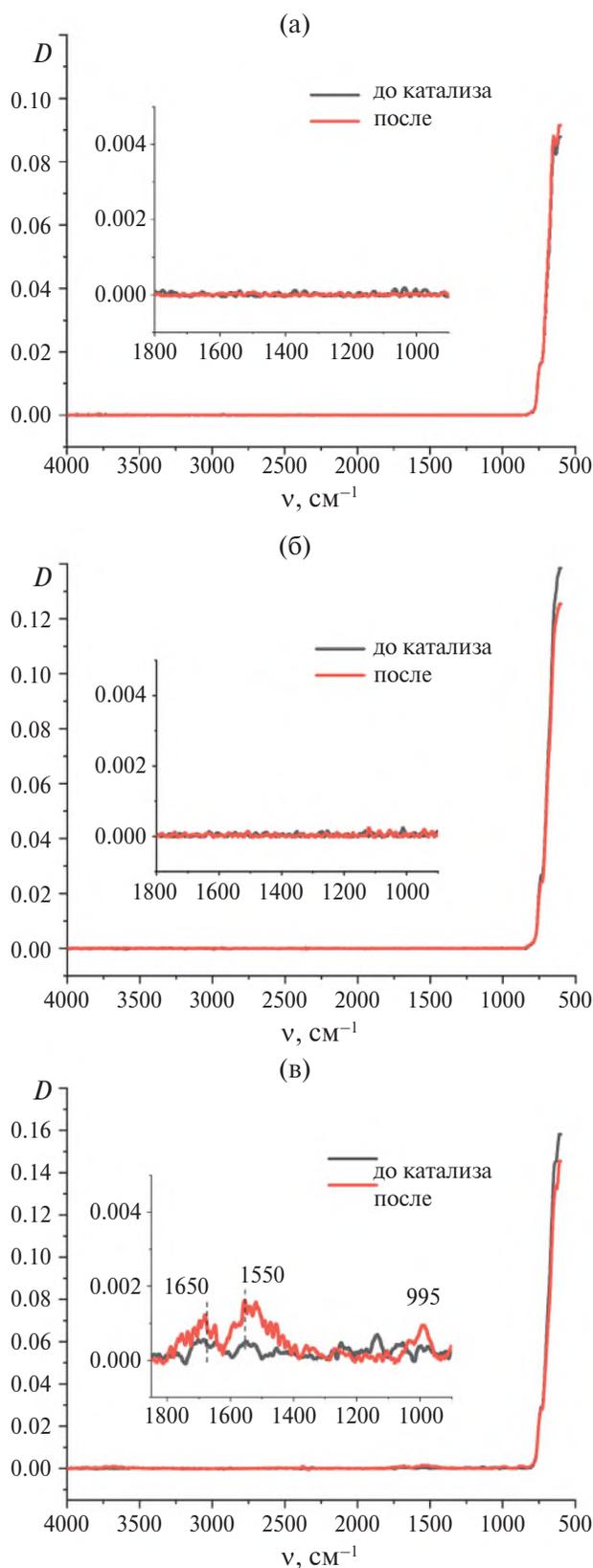


Рис. 11. ИК-спектры образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученных сосаждением с гидротермальной обработкой и последующим отжигом (а), разложением нитратов (б), цитратным методом (в).

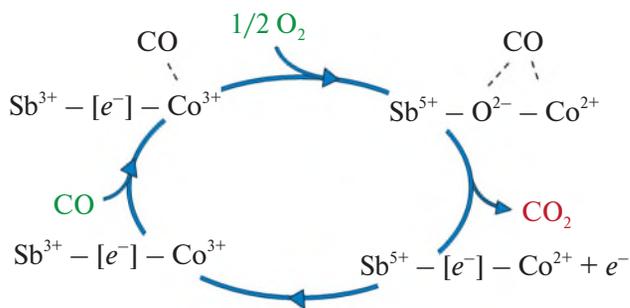


Рис. 12. Схема окисления CO в присутствии $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

катализаторов модель Ленгмюра–Хиншелвуда является более вероятным механизмом.

Сравнение образцов, синтезированных цитратным методом и разложением нитратов, показывает практически равное количество α -кислорода. Однако сильно загрязненная поверхность цитратного образца не позволяет ему проявить активность в этом диапазоне температур. Повышение его каталитической активности при более высоких температурах объясняется взаимодействием с поверхностно-активированными молекулами CO подповерхностного β - и объемного γ -кислорода. Количество этих активных форм кислорода в цитратном образце больше, чем в других катализаторах. Можно предположить, что в данном образце реализуется механизм Марса–Ван Кревелена.

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что в процессе окисления CO на поверхности розиантов образуются активные центры $-\text{[Sb}^{3+} - \text{V}_\text{O} - \text{Co}^{3+}] -$, где V_O – кислородная вакансия, захватившая электрон. Абсорбированная молекула CO взаимодействует с ближайшим ионом Co^{3+} с образованием поверхностного карбонатного комплекса (рис. 12). При этом Co^{3+} восстанавливается до Co^{2+} . В это же время молекула O_2 адсорбируется вблизи Sb^{3+} на кислородной вакансии, окисляя Sb^{3+} до Sb^{5+} и формируя активные формы O_2^- или O^- . Активные формы кислорода взаимодействуют с CO-группами карбонатных комплексов с образованием CO_2 , который десорбирует в газовую фазу. Последующее восстановление $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ и реокисление $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ замыкают цикл каталитической реакции.

Известно [30], что в случае окисления CO по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда скорость реакции определяется концентрацией поверхност-

ного α -кислорода. Присутствие ионов сурьмы, обладающих низким редокс-потенциалом превращений $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ [31], создает условия для быстрого формирования активных форм кислорода на поверхности катализатора путем увеличения концентрации свободных электронов и тем самым способствует ускорению каталитического процесса.

Интересно, что среди всех исследованных нами антимоноатов кобальта именно $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита проявил наибольшую каталитическую активность. Этот результат нельзя связать ни с концентрацией кобальта и сурьмы, ни с их соотношением, так как были изучены соединения с различным содержанием этих элементов. Способствовать высокой каталитической активности розиаита может его слоистая структура, которая сформирована из отрицательно заряженных слоев $(\text{Co/Sb})\text{O}_6$ -октаэдров и положительных ионов лантана, находящихся в межслоевом пространстве. Вероятно, что чередование положительно и отрицательно заряженных областей также создает благоприятную среду для различных адсорбционных явлений на его поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом, цитратного синтеза и термического разложения нитратов получены однофазные образцы с различной морфологией: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_{14}$. Установлено, что наибольшей активностью при низких температурах и стабильностью при циклических испытаниях в реакции окисления СО обладает катализатор $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита, синтезированный методом соосаждения ($T_{90} = 265^\circ\text{C}$). Проведено сравнительное исследование поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами, что позволило выявить причины различия их каталитических свойств. Показано, что каталитическое окисление СО на поверхности образца, обладающего максимальной активностью, протекает по механизму Ленгмюра–Хиншеллуда и сопровождается окислительно-восстановительными процессами $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ и $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ с участием поверхностно-активных форм кислорода и вакансий. При этом ионы сурьмы в данном про-

цессе играют роль донора электронов, увеличенная концентрация которых способствует ускорению процессов адсорбции и формированию активных форм кислорода на поверхности катализатора. Установлено отсутствие загрязнения поверхности образца в процессе катализа, что исключает потребность в его регенерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-23-0011. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН и Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Royer S., Duprez D. // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. P. 24.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
2. Royer S., Duprez D., Can F. et al. // *Chem Rev*. 2014. V. 114. P. 10292.
<https://doi.org/10.1021/cr500032a>
3. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu. et al. // *J. Alloys Compd*. 2019. V. 777. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>
4. 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>
5. Элерт О.Г., Егорышева А.В., Либерман Е.Ю. и др. // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 12. С. 1335.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19120030>
6. 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>
7. Голодухина С.В., Разворотнева Л.С., Егорышева А.В. и др. // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 500. № 1. С. 29.
<https://doi.org/10.31857/S268695352105006X>
8. 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)
9. 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>

10. *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>
11. *Егорышева А.В., Голодухина С.В., Плукчи К.Р. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2024. Т. 69. № 8. В печати
12. *Li J.-G., Buchel R., Isobe M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 8009.
<https://doi.org/10.1021/jp8080047>
13. *Jeong B.-S., Heo Y.W., Norton D.P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2608.
<https://doi.org/10.1063/1.1691499>
14. *Riva R., Miessner H., Vitali R., Del Piero G.* // *Appl. Catal., A: Gen.* 2000. V. 196. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00460-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00460-3)
15. *Mathew T.* // *J. Catal.* 2002. V. 210. P. 405.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3712>
16. *Towle S.N., Bargar J.R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 187. P. 62.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4539>
17. *Anantharamaiah P.N., Joy P.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 10516.
<https://doi.org/10.1039/C6CP00369A>
18. *Birchall T., Connor J.A., Hillier L.H.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975. V. 20. P. 2003.
<https://doi.org/10.1039/dt9750002003>
19. *Carlson T.A. Auger electron spectroscopy* // *Photoelectron Auger Spectroscopy.* Boston: Springer US, 1975. P. 279.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0_6
20. *Garbassi F.* // *Surf. Interface Anal.* 1980. V. 2. P. 165.
<https://doi.org/10.1002/sia.740020502>
21. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Utkin I.O., Ryzhkov M.V.* // *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 2004. V. 137–140. P. 601.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.014>
22. *Che M.* // *Adv. Catal.* 1983. V. 32. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60439-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60439-3)
23. *Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., Seiya-ma T.* // *Surf. Sci.* 1979. V. 86. P. 335.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90411-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90411-4)
24. *Little L.H. Infrared Spectra of Adsorbed Species.* London: Academic Press, 1966. P. 428.
25. *Li C., Domen K., Maruya K., Onishi T.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. P. 1541.
<https://doi.org/10.1039/C39880001541>
26. *Li Z., Xu G., Hoflund G.B.* // *Fuel Process Technol.* 2003. V. 84. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00099-1)
27. *Tsyganenko A.A., Rodionova T.A., Filimonov V.N.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. V. 11. P. 113.
<https://doi.org/10.1007/BF02074196>
28. *Zecchina A., Spoto G., Coluccia S.* // *J. Mol. Catal.* 1982. V. 14. P. 351.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80095-3](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80095-3)
29. *Al-Mashta F., Sheppard N., Lorenzelli V., Busca G.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1982. V. 78. P. 979.
<https://doi.org/10.1039/F19827800979>
30. *Campbell C.T., Ertl G., Kuipers H., Segner J.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 5862.
<https://doi.org/10.1039/F19827800979>
31. *Carrazan S.R.G., Cadus L., Dieu P. et al.* // *Catal. Today.* 1996. V. 32. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00184-8)

CO OXIDATION CATALYSTS BASED ON COMPLEX ANTIMONATES OF THE $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ SYSTEMS

A. V. Egorysheva^{a, *}, S. V. Golodukhina^a, L. S. Razvorotneva^{a, b}, E. Yu. Liberman^c,
A. V. Chistyakov^d, A. V. Naumkin^e and O. G. Ellert^a

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

^b *National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia*

^c *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

^d *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

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

**e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru*

Single-phase samples of compounds crystallized in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ system have been synthesized by several methods. Catalytic properties of these samples were studied in the CO oxidation reaction. It was found that the $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ catalyst with a rosielite structure synthesized by coprecipitation with hydrothermal treatment of sediment and subsequent annealing has the largest activity at low temperatures and stability during cyclic tests. This catalyst provides the 90% CO conversion at 265°C. The surface of $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ was studied using XPS, TPD O_2 and IR spectroscopy. It is shown that the CO catalytic oxidation proceeds according to the Langmuir-Hinshelwood mechanism and is accompanied by $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ and $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ redox processes with the participation of surfactants and oxygen vacancies. At the same time, antimony ions in this process act as an electron donors, the increasing concentration of which promotes the adsorption and formation of active oxygen species on the surface. The absence of contamination of the surface during the catalytic process has been established, which eliminates the need for its regeneration.

Keywords: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, surface, cobalt oxides, catalysis, CO oxidation

УДК 546.6

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА БАРИЯ

© 2024 г. Л. О. Козлова^{a, *}, И. Л. Ворошилов^a, Ю. В. Иони^{a, b},
Ю. Д. Ивакин^c, И. В. Козерожец^a, М. Г. Васильев^a

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

^bИнститут тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА — Российский Технологический
Университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

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

*e-mail: kozzlova167@gmail.com

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 30.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Разработан новый подход к низкотемпературному синтезу высокодисперсного алюмината бария вермикулярной морфологии с заданными характеристиками (насыпная плотность от 0.015 г/см³, средний размер частиц в диапазоне 15–87 нм). Методика синтеза включает последовательную термическую обработку до 1200°С концентрированного водного раствора BaCl₂, Al(NO₃)₃, (NH₂)₂CO и C₆H₈O₇. С помощью физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также химического анализа охарактеризованы основные этапы синтеза BaAl₂O₄.

Ключевые слова: наноразмерный BaAl₂O₄, термическая обработка, насыпная плотность, вермикулярная морфология

DOI: 10.31857/S0044457X24110026, EDN: JMRYDA

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы являются материалом для современных технологий, поэтому синтез высокодисперсных порошков с заданными воспроизводимыми свойствами является актуальной задачей [1]. Известно, что алюминаты щелочноземельных элементов имеют широкое применение в строительной отрасли (наполнители в полимеры, панели) [2], металлургической промышленности (добавки в сплавы металлов) [3], керамической промышленности (огнеупорные материалы) [4] и др. Также наноалюминаты Ba, Ca, Sr используют в качестве люминофоров, поскольку при допировании редкоземельными элементами они обладают хорошими люминесцентными свойствами в видимой области спектра с длительным временем послесвечения [5], химической стабильностью и долгим сроком службы [6].

Наиболее широко применяется гексаалюминат бария (BaO · 6Al₂O₃), обладающий хоро-

шей ионной проводимостью и высокой химической, термической и физической стабильностью, что препятствует агрегации частиц. Благодаря своим свойствам гексаалюминат бария является прекрасным материалом для создания высокотемпературной керамики (1800°С) [7]. За счет наличия кристаллов удлиненной формы со слоистой структурой алюминат бария способен повышать вязкость разрушения композитов с матрицей Al₂O₃, а также образовывать большое количество сложных нестехиометрических алюминатов Ba–O–Al [8].

В литературе описаны различные методы получения алюминатов бария: методы сжигания [9], золь-гель метод [10], гидротермальный метод [11], микроэмульсионный синтез [12], а также метод осаждения [13]. Однако существующие методы и технологии синтеза алюмината бария не позволяют получать материалы с высокой степенью чистоты вследствие загрязнения органическими продуктами разложения, что влияет на се-

бестоимость конечного продукта [2, 14–22]. Главной задачей новых подходов к синтезу наноразмерных материалов является упрощение сложных дорогостоящих и неэффективных этапов без ухудшения свойств конечного продукта. Особый интерес в настоящее время представляет синтез соединений алюминатов бария вермикулярной морфологии, которая представляет собой округлую червеобразную форму в наноразмерном диапазоне отдельных звеньев и является перспективным конструкционным материалом.

В предыдущих работах авторского коллектива [20, 22, 23] описан способ низкотемпературного синтеза смешанных оксидов Sr и Ca, который заключается в последовательной многостадийной термической обработке концентрированного водно-углеводного раствора солей алюминия и щелочноземельных элементов. Согласно этим работам, подбор концентраций прекурсоров и условий термической обработки позволяет контролировать насыпную плотность, размер и форму частиц, а также содержание остаточного углерода в образцах.

Целью настоящей работы является определение оптимальных параметров низкотемпературного синтеза и исследование процесса фазообразования высокодисперсного алюмината бария с заданными и воспроизводимыми свойствами: формой и размером частиц, насыпной плотностью, дисперсностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмината бария. Для получения алюмината бария применяли описанный ранее метод пиролиза концентрированного водно-углеводного раствора солей [2, 20, 22, 23].

В работе использовали BaCl_2 (ос. ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), а также лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (х. ч.) в качестве хелатообразующего и полимеризующего агентов.

Общая схема синтеза алюмината бария (BaAl_2O_4) представлена на рис. 1.

Растворы 15 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл H_2O , 36 г $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в 40 мл H_2O , 4.8 г BaCl_2 в 15 мл H_2O и 10.5 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 8 мл H_2O смешивали и упаривали при 80°C в течение 6 ч до появления концентрированного водно-углеродного ксерогеля, который подвергали термической обработке до 1200°C на воздухе в печи СНОЛ со скоростью

нагрева 10 град/мин в температурном интервале $20\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Исследование образцов. Фазовый состав полученных образцов определяли с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance в режиме отражения (CuK_α -излучение, 40 кВ, 40 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) с шагом сканирования 4 град/мин. Морфологию наночастиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40. Образцы алюмината бария размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом $\sim 10\text{--}6$ мбар, при получении изображений во вторичных рассеянных электронах ускоряющее напряжение составляло 1–10 кВ, апертура 30 мкм. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе JEOL Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, путем распыления водной суспензии ультразвуком, затем помещали внутрь камеры с вакуумом $\sim 6\text{--}10$ мбар. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, шаг сканирования 4 см^{-1} . Анализ полученных ИК-спектров проводили на основании литературных и справочных данных [24–26]. Содержание C, H, N в мас. % в образцах исследовали на анализаторе EA1108 CarloEbra Instruments (Италия). Горение образцов, полученных при разных температурах обжига, обеспечивали добавлением в капсулу Co_2O_3 . Образец массой до 1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при $t = 980^\circ\text{C}$ с импульсной подачей кислорода. Полный анализ продуктов сгорания проводили с помощью детектора по теплопроводности с компьютерной обработкой полученных хроматографических данных. Насыпную плотность определяли пикнометрическим методом с погрешностью измерения 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным [20, 23], лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ обладают хелатообразующими и полимеризующими свойствами, поэтому в их присутствии в кипящем водном растворе солей BaCl_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ происходит образование аквакомплексов. Последующее термическое разложение аквакомплексов

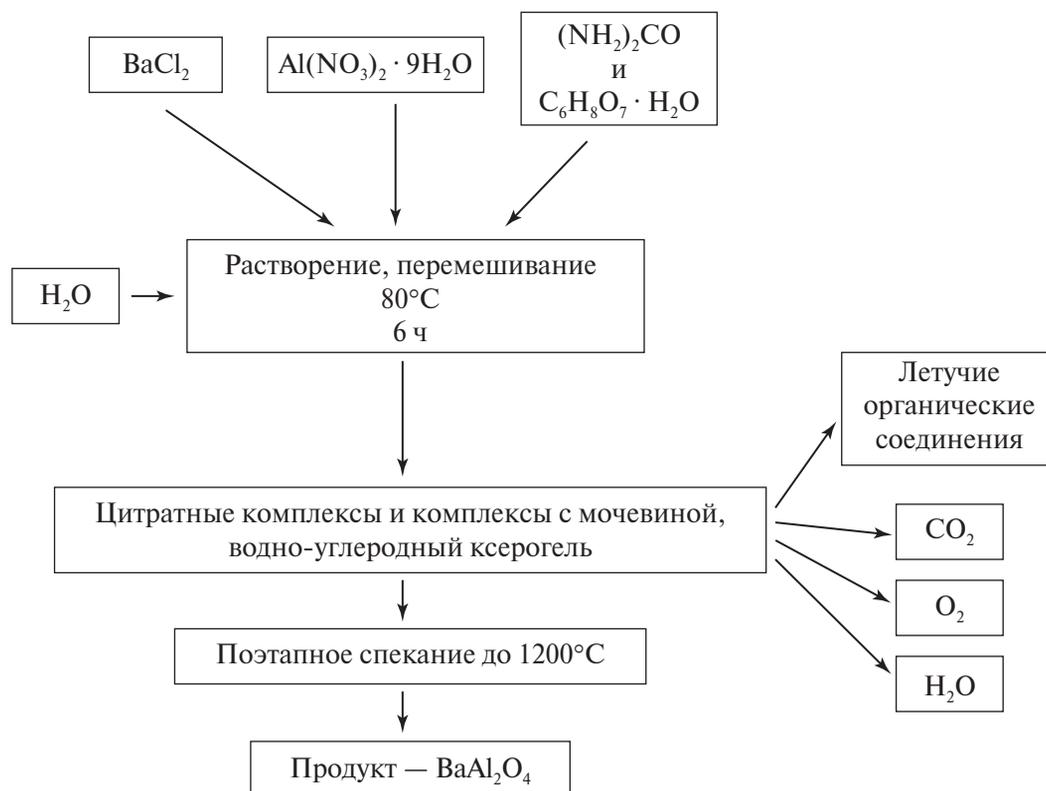


Рис. 1. Схема разработанного низкотемпературного синтеза алюмината бария (BaAl_2O_4).

при 350°C приводит к формированию летучих органических соединений, таких как фураны (НМФ), муравьиная, гликолевая, леволиновая, уксусная, молочная кислоты, и нелетучего твердого остатка — солей гуминовых кислот (рис. 1). Согласно предложенному в работе [20] описанию процесса, при вспенивании реакционной массы в стенках возникающей ячеистой структуры оказывается пространство, в котором формируются оксидные частицы. Толщина стенок ячеистой структуры определяет диапазон среднего размера оксидных частиц, что указывает на актуальность проблемы подбора оптимальных параметров низкотемпературного синтеза и исследования процесса фазообразования высокодисперсного алюмината бария с заданными и воспроизводимыми свойствами.

На рис. 2 представлено изменение фазового состава образцов, полученных после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} , при температурах 200 – 1200°C . На начальных этапах термической обработки до 400°C (рис. 2–4) в образце присутствуют рентгеноаморфная составляющая и кристаллический нитрат бария, что указывает

на большее сродство NO_3^- к Ba^{2+} , чем к Al^{3+} . После обработки при 900°C и выше рефлексы нитрата бария на дифрактограммах не проявляются, а наблюдаемые рефлексы соответствуют образовавшейся фазе BaAl_2O_4 (PDF 72-0387). Следует отметить, что традиционный высокотемпературный синтез BaAl_2O_4 происходит при температурах $>1100^\circ\text{C}$ [27].

Согласно табл. 1, параметры элементарной ячейки синтезированного высокодисперсного порошка BaAl_2O_4 сопоставимы со стандартом BaAl_2O_4 (PDF 72-0387). Данные РФА подтверждаются результатами ИК-спектроскопии (рис. 3). В образцах, полученных после термической обработки до 400°C , присутствует широкая полоса поглощения в диапазоне 1100 – 1800 см^{-1} , отвечающая колебаниям органической составляющей гуминовых кислот (рис. 3, кривые 1, 2). Термическая обработка при 900°C приводит к появлению интенсивных полос поглощения в области 420 – 900 см^{-1} (рис. 3, кривые 3, 4), соответствующих валентным колебаниям связей $\text{Al}-\text{O}$, $\text{Ba}-\text{O}$ и $\text{Ba}-\text{O}-\text{Al}$. Формирование в этой области более тонкой структуры полос поглощения около 420 , 630 , 800 и 840 см^{-1} при

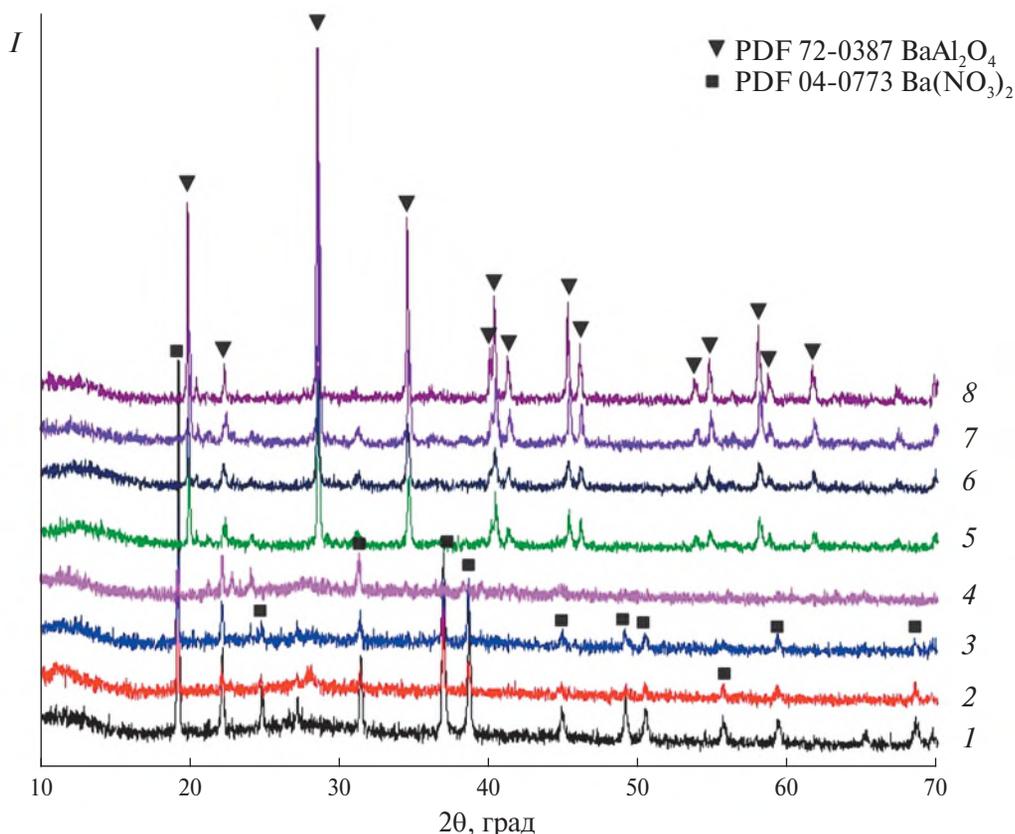


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} при 200 (1), 230 (2), 330 (3), 400 (4), 900 (5), 1000 (6), 1100 (7), 1200°C (8).

Таблица 1. Свойства синтезированного BaAl_2O_4 в сравнении с эталонным BaAl_2O_4 (PDF 72-0387)

Вещество	Пр. гр.	Сингония	Параметры элементарной ячейки
Полученный BaAl_2O_4	$R\bar{6}_322$	Гексагональная	$a = 0.521$ нм, $c = 0.876$ нм, $V = 20.641$ нм ³
PDF 72-0387 BaAl_2O_4	$R\bar{6}_322$	Гексагональная	$a = 0.5218$ нм, $c = 0.8781$ нм, $V = 20.705$ нм ³

Таблица 2. Анализ содержания С, Н, N на разных стадиях термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} , мас. %. Погрешность измерения $\pm 10\%$

Элемент	$t, ^\circ\text{C}$						
	200	330	400	500	600	700	900
С	14.13	9.13	2.14	0.11	0.03	Не опр.	Не опр.
Н	2.19	0.73	0.57	0.13	0.09	0.05	Не опр.
N	27.91	18.72	9.35	3.12	Не опр.	Не опр.	Не опр.

температурах термообработки 1100–1200°C (рис. 3, кривые 5, 6) свидетельствует о совершенствовании структуры образовавшегося BaAl_2O_4 .

Анализ содержания С, Н, N (в мас. %) на разных стадиях термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и

Al^{3+} (табл. 2) показал уменьшение содержания С, Н и N по мере увеличения температуры обработки. Сохранение в структуре Н в количестве 0.05 мас. % при прогреве на 700°C обусловлено наличием небольшого количества поверхностно связанной воды в структуре образца. Согласно представленным результатам (табл. 2, рис. 1–4),

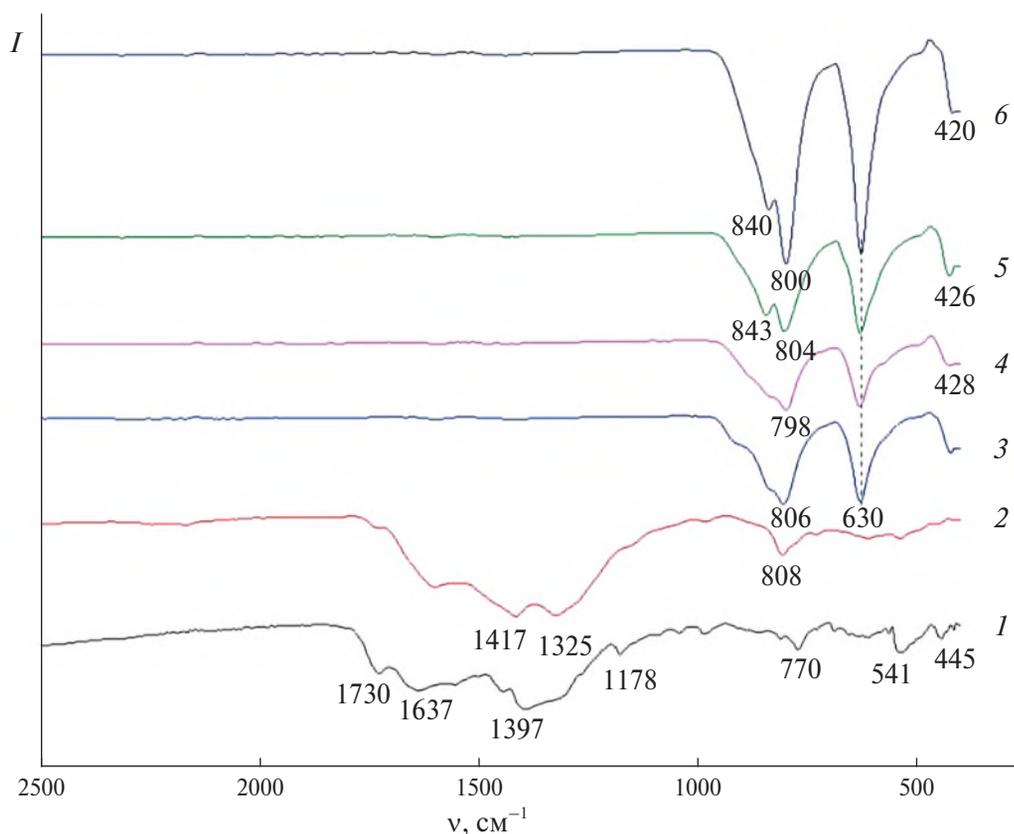


Рис. 3. ИК-спектры поглощения образцов, полученных на разных стадиях термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} при 200 (1), 400 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5) и 1200°C (6).

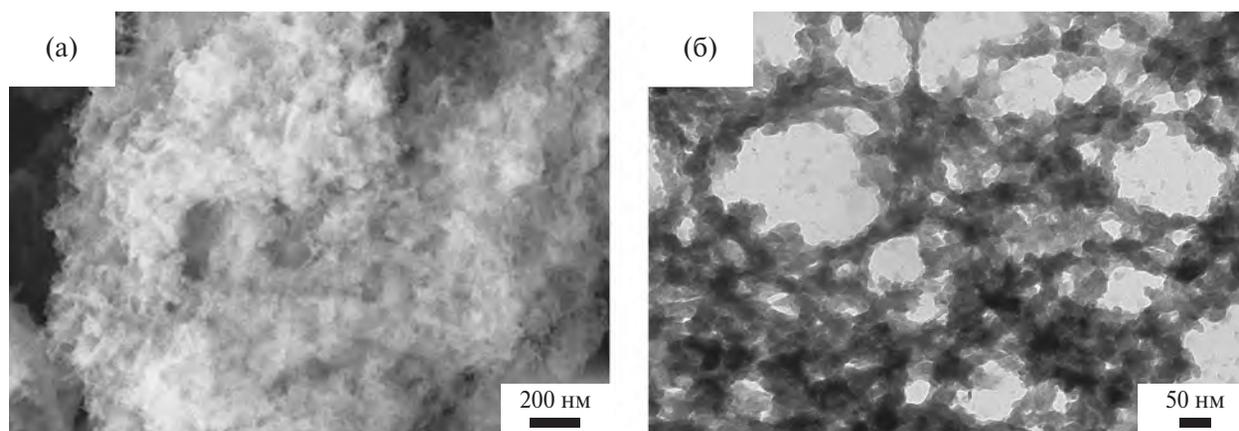


Рис. 4. ПЭМ- (а) и СЭМ-изображения (б) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} при 400°C.

полное разложение $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$, что согласуется с данными [14].

На рис. 4 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} при температуре 400°C. Как видно из микрофотографий,

переходная форма представляет ячеистую структуру из крупных блоков с размерами от 500 нм, которые образованы агломератами наночастиц с размерами от 15 нм. Насыпная плотность переходной формы составляет 0.015 г/см^3 . Увеличение температуры термической обработки до 900°C приводит к полному выгоранию С, Н, N (табл. 2) и формированию изометрических кри-

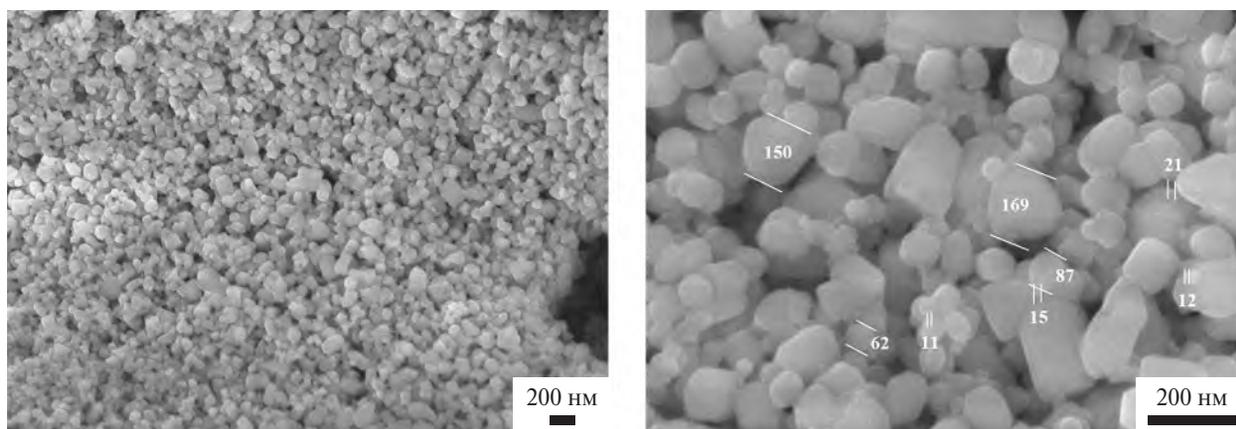


Рис. 5. СЭМ-изображения образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} при 900°C . Размеры некоторых кристаллов указаны в нм.

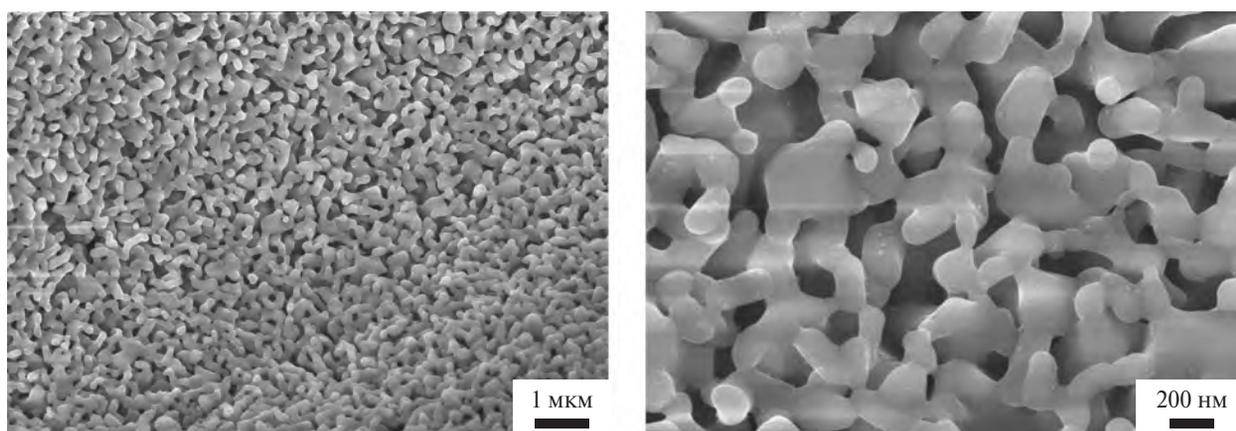


Рис. 6. СЭМ-изображения образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего ксерогеля на основе солей Ba^{2+} и Al^{3+} при температуре 1200°C .

сталлов BaAl_2O_4 (рис. 1–5) со средним размером частиц 87 нм и насыпной плотностью 0.054 г/см^3 . Последующий прогрев до 1200°C (рис. 6) приводит к образованию вермикулярной структуры образца вследствие активации твердофазной подвижности решетки и начала процессов спекания аналогично тому, как это происходит при термообработке оксида алюминия [28].

В современном материаловедении одним из важнейших направлений является создание экономически обоснованных композитных материалов, исследование их свойств и разработка на их основе новых технологий и устройств. Введение BaAl_2O_4 с контролируемыми свойствами как добавку к керамическим материалам позволяет получать элементы вакуумных систем для снятия статического заряда с внутренних поверхностей камер, изготовления терморегулирующих покрытий, применяемых при изготовлении кос-

мических аппаратов, импульсных ламп [7, 9–12] и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что методом пиролиза водно-углеводного ксерогеля при 900°C синтезирован BaAl_2O_4 со средним размером кристаллов 87 нм и насыпной плотностью 0.054 г/см^3 . Повышение температуры термообработки до 1100 – 1200°C приводит к совершенствованию его кристаллической структуры. Термообработка при 1200°C сопровождается спеканием изометрических кристаллов с изменением их морфологии на вермикулярную.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом РФА проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения СЭМ использовали оборудо-

дование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М. В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Wang Y., Subramanian M.A. et al. // Prog. Solid State Chem. 2022. V. 68. № 100379. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2022.100379>
2. Reza Rezaie M., Reza Rezaie H., Naghizadeh R. // Ceram. Int. 2009. V. 35. P. 2235. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.12.009>
3. Grigorovich K.V., Demin K.Y., Arsenkin A.M. et al. // Russ. Metall. 2011. V. 9. P. 912. <https://doi.org/10.1134/S0036029511090126>
4. Pollmann H. // Rev. Mineral. Geochem. 2012. V. 74. P. 1. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.1>
5. Djurić B., Pickering S., McGarry D. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 2685. <https://doi.org/10.1023/a:1004625405083>
6. Chen G. // J. Alloys Compd. 2006. V. 416. № 1–2. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.059>
7. Seyidoglu T. // Open Ceram. 2023. V. 16. P. 100491. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100491>
8. Mohapatra M., Pattanaik D.M., Anand S. et al. // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 4. P. 531. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.019>
9. Singh V., Natarajan V., Kim D.-K. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2008. V. 163. № 3. P. 199. <https://doi.org/10.1080/10420150701365854>
10. Yue Z., Zhong M., Ma H. et al. // J. Shanghai University. 2008. V. 12. P. 216. <https://doi.org/10.1007/s11741-008-0306-1>
11. Zhuzhgov A.V., Kruglyakov V.Y., Suprun E.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. P. 512. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040061>
12. Torrez-Herrera J.J., Korili S.A., Gil A. // Catal. Rev. 2022. V. 64. № 3. P. 592. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1831756>
13. Rojas-Hernandez R.E., Rubio-Marcos F., Rodriguez M.A. et al. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 81. P. 2759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.081>
14. Su Y., Chen C., Wang J. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 11. P. 18169. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.300>
15. Efimov A.A., Lizunova A.A., Volkov I.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 741. P. 012035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012035>
16. Malwal D., Packirisamy G. // Synthesis of Inorganic Nanomaterials. 2018. P. 255. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00010-5>
17. Kumar A., Dixit C.K. // Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids. 2017. P. 43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>
18. Benourdjia S., Kaynar Umit H., Ayvackli M. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 139. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.04.023>
19. Lephoto M.A., Ntwaeaborwa O.M., Pitale S.S. et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2012. V. 407. № 10. P. 1603. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.096>
20. Kozerozhets I., Semenov E., Kozlova L. et al. // Mater. Chem. Phys. 2023. V. 309. P. 128387. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128387>
21. Ianos R., Lazau R., Boruntea R.C. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 3186. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.171>
22. Kozerozhets I.V., Semenov E.A., Avdeeva V.V. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 18. P. 30381. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.300>
23. 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>
24. Perier-Camby L., Thomas G. // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 128. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90095-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90095-K)
25. Panasyuk G.P., Luchkov I.V., Kozerozhets I.V. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 899. <https://doi.org/10.1134/S0020168513090136>
26. Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. P. 879. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050202>
27. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.В. и др. // Изв. ТПУ. 2014. Т. 324. № 3. С. 67.
28. Wang L., Hu J., Cheng Y. et al. // Scripta Mater. 2015. V. 107. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.020>

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED BARIUM ALUMINATE

L. O. Kozlova^{a,*}, I. L. Voroshilov^a, Yu. V. Ioni^{a, b}, Yu. D. Ivakin^c,
I. V. Kozerzhets^a, and M. G. Vasiliev^a

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

^b Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA—Russian Technological University, Moscow,
119571 Russia

^c Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: kozzllova167@gmail.com

A new approach has been developed for the low-temperature synthesis of highly dispersed barium aluminate of vermicular morphology with specified characteristics (bulk density from 0.015 g/cm³, average particle size in the range of 15–87 nm). The synthesis technique includes sequential heat treatment up to 1200°C of a concentrated aqueous solution of BaCl₂, Al(NO₃)₃, (NH₂)₂CO and C₆H₈O₇. Using physico-chemical research methods: IR spectroscopy, X-ray phase analysis, transmission and scanning electron microscopy, as well as chemical analysis, the main stages of the synthesis of BaAl₂O₄ are characterized.

Keywords: nanoscale BaAl₂O₄, heat treatment, bulk density, vermicular morphology

УДК 549.73:54.057

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

© 2024 г. Е. В. Томина^{a, b, *}, Н. А. Куркин^b, И. С. Чередниченко^b, А. Н. Лукин^b

^a Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

^b Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

Методами спрей-пиролиза и сжигания цитратного геля осуществлен синтез нанокристаллического феррита висмута. Образцы BiFeO_3 исследованы методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Проведено тестирование цитратного и спрей-пиролизного образцов феррита висмута как катализаторов фентоноподобной реакции окислительной деструкции метилового оранжевого. Установлено влияние метода синтеза на состав и морфологию частиц феррита висмута, а также на каталитическую активность. Кинетика окислительной деструкции красителя в присутствии образцов феррита висмута удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка, константа скорости реакции в случае BiFeO_3 , синтезированного методом спрей-пиролиза, составляет 0.0072 мин^{-1} , для цитратного BiFeO_3 она несколько меньше – 0.0049 мин^{-1} . Степень деструкции метилового оранжевого за 120 мин без катализатора составляет 7%, в присутствии спрей-пиролизного феррита висмута – 62%, в присутствии цитратного феррита висмута – 51%.

Ключевые слова: спрей-пиролиз, цитратный золь-гель, реакция Фентона

DOI: 10.31857/S0044457X24110038, **EDN:** JMNWEE

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической индустрии и промышленности привело к значительному увеличению выбросов в окружающую среду различных токсичных отходов, значительная часть которых представляет неразложимые биологическим путем соединения. В связи с этим очистка сточных вод, содержащих такие загрязнения, является актуальной задачей для современных развитых стран [1].

Одним из способов решения этой проблемы может стать использование систем очистки воды, основанных на каталитическом окислении органических загрязнений с применением порошковых или пленочных катализаторов на базе оксидов переходных металлов. Среди данной группы веществ особое внимание привлекают к себе наноматериалы на основе ферритов [2, 3].

Интерес к ним обусловлен в первую очередь наличием широких возможностей по управлению их каталитическими, сорбционными, структурными и магнитными свойствами путем изменения метода синтеза [2–7]. Стоит отметить, что катализаторы на основе оксидов железа значительно дешевле, чем аналогичные катализаторы на основе платиновых или редкоземельных металлов. Синтез указанных веществ не требует труднодоступных прекурсоров и осуществляется воспроизводимыми и модифицируемыми под конкретную задачу методами.

Феррит висмута (BiFeO_3 или **BFO**) является одним из наиболее перспективных мультиферроиков со структурой перовскита и характеризуется уникальным комплексом физико-химических свойств: проявляет сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение при комнатной

температуре [8], имеет относительно небольшую ширину запрещенной зоны в области видимого света от 2.1 до 2.8 эВ [9, 10].

Однако стоит отметить, что синтез чистого феррита висмута для применения в гетерогенном катализе представляет определенные трудности. Синтезированные образцы BFO практически всегда имеют примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ со структурой силленита и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой муллита [11–15]. Это объясняется несколькими причинами. С одной стороны, концентрационный интервал существования фазы феррита BiFeO_3 узок в отличие от весьма широких областей кристаллизации муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, образование которых сопутствует синтезу BiFeO_3 при взаимодействии оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [16]. Авторы [17–19] объясняют это термодинамическими факторами, связанными с устойчивостью BFO, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Авторы [20] после анализа термодинамических и кинетических причин образования и стабилизации примесных фаз пришли к выводу, что BFO должен быть устойчив при $t < 447^\circ\text{C}$ и $t > 767^\circ\text{C}$, следовательно, для синтеза беспримесного наноразмерного феррита висмута процесс необходимо проводить в данных температурных интервалах, что накладывает ограничения на выбор метода синтеза. Кроме того, гетерогенные катализаторы должны обладать высокой удельной поверхностью для увеличения количества активных центров катализа, что также сужает круг приемлемых методов синтеза. Для выбора оптимального метода был проведен анализ известных методов синтеза наноразмерного BFO (табл. 1).

Достаточно высокая летучесть Bi_2O_3 при температурах спекания оксидов в ходе твердофазного синтеза приводит к нарушению стехиометрического соотношения реагентов и образованию примесной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с BiFeO_3 [37]. Долгая выдержка при повышенной температуре способствует агломерации частиц и их укрупнению, что сопровождается уменьшением удельной поверхности образцов. Метод соосаждения и золь-гель метод, напротив, предполагают проведение реакции при низких температурах, при которых наиболее стабильной оказывается низкотемпературная примесь силленита. Метод гидротермального синтеза позволяет получать образцы достаточно хорошего качества,

но энергозатратен и требует сложного оборудования, что ограничивает его практическое применение. В работе [38] отмечается сложность получения в гидротермальных условиях неагломерированных нанокристаллических порошков BiFeO_3 без примесей, что связано с наличием пространственного разделения компонентов еще на стадии, предшествующей формированию конечного продукта. В значительной мере эта проблема может быть решена проведением синтеза наночастиц в микрореакторах со сталкивающимися струями благодаря быстрому перемешиванию реагентов [10, 39].

Большой интерес вызывают методы, основанные на горении (метод сжигания цитратного геля и метод спрей-пиролиза). Их особенность заключается в том, что во время протекания реакции синтеза при сгорании прекурсоров образуется большое количество побочных газообразных продуктов реакции, что увеличивает пористость частиц. Кроме того, реакции горения являются экзотермическими и протекают быстро, что обеспечивает сильную неравновесность условий синтеза. Это, в свою очередь, может положительно сказываться на каталитических свойствах образца. Согласно данным [33, 34], метод сжигания цитратного геля позволяет синтезировать образцы хорошего качества. Однако высокие температуры синтеза в сочетании с долгим временем протекания реакции могут привести к частичному испарению оксида висмута и возрастанию доли примесной фазы муллита. Этого недостатка лишен метод спрей-пиролиза аэрозоля, при котором синтез осуществляется за более короткое время (это еще больше усиливает неравновесность процесса), что уменьшает возможность испарения оксида висмута.

Цель настоящей работы – синтез наноразмерного BFO методом сжигания цитратного геля и методом спрей-пиролиза аэрозоля и тестирование нанопорошков в качестве катализаторов фентоноподобной реакции окислительной деструкции красителя метиленового оранжевого.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза образцов

Для синтеза образцов феррита висмута методом спрей-пиролиза (**BFO-SP**) применяли модифицированную нами методику [36]. В качестве прекурсоров вместо карбонильного желе-

Таблица 1. Качественное сравнение возможностей методов синтеза феррита висмута

Метод синтеза	Наличие примесей	Размер частиц, мкм	Морфология частиц	t синтеза, °С	Время реакции	Источник
Метод твердофазного спекания	Примеси муллита	0.4–10	Неправильной формы, агломерированы	470–800	2–20 ч	[21, 22]
Гидротермальный синтез	Незначительное	0.02–50	Сферические и ограненные	90–200	3–6 ч	[23–27]
Золь-гель метод	Примеси силленита	0.020–0.032	Сферические и ограненные	100–250	1–4 ч	[22, 28–32]
Метод сжигания цитратного геля	Незначительное	0.2–0.7	Неправильной формы	~450	5–15 мин	[33, 34]
Метод спрей – пиролиза аэрозоля	Нет	0.05–5	Сферические	~760	1–6 с	[35, 36]

за и оксида висмута использовали кристаллогидраты нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ТУ 6-09-02-553-96) и нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., CAS 10035-06-0) в стехиометрическом соотношении. Соли растворяли в минимальном количестве разбавленной азотной кислоты для подавления гидролиза нитрата висмута и добавляли растворенную в горячей дистиллированной воде винную кислоту из расчета 3 моль винной кислоты на 2 моль суммарного количества катионов железа(III) и висмута(III) согласно стехиометрии образования смешанных тартратов. Затем раствор доводили дистиллированной водой до объема 150 мл, что соответствовало концентрации 0.13 моль/л как ионов Bi^{3+} , так и ионов Fe^{3+} , а концентрация $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ состав-

ляла 0.39 моль/л. Это позволило избежать выпадения осадка нитратно-тартратных комплексов типа $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с температурой разложения 400°C [40], сократило стадийность и время приготовления раствора. Величину pH раствора доводили до 1 добавлением концентрированной азотной кислоты. Приготовленный раствор помещали в диспергатор установки для синтеза феррита висмута (рис. 1).

Рабочий газ из компрессора поступал в камеру диспергатора (2 на рис. 1), где при встрече с воздушным потоком жидкость разбивалась на мелкие частицы размером 15–500 мкм (первичный аэрозоль). Затем при столкновении с заслонкой происходило образование вторичного аэрозоля с размером частиц от 0.8 до 2.0 мкм. Поток

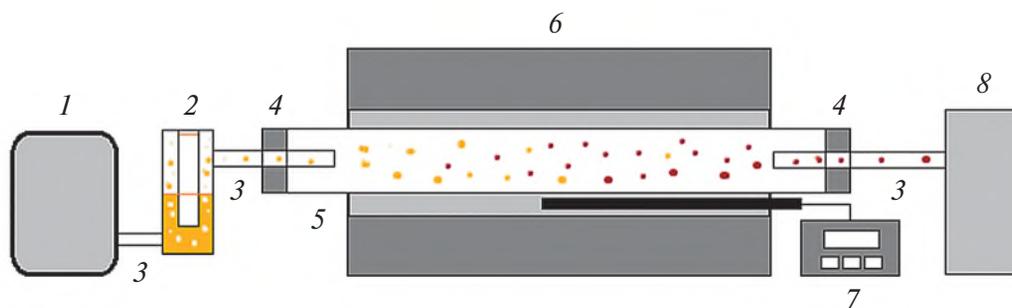
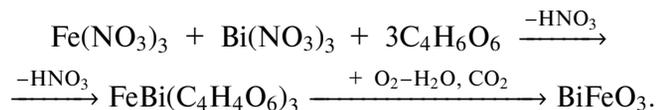


Рис. 1. Принципиальная блок-схема установки для синтеза BiFeO_3 методом спрей-пиролиза: 1 – компрессор, 2 – диспергатор, 3 – патрубки, 4 – резиновая пробка, 5 – реактор, 6 – печь МТП-2М, 7 – терморегулятор Термодат-12РМ3, 8 – приемник для сбора нанопорошка.

воздуха переносил аэрозоль в реакционную камеру (5 на рис. 1), расположенную в малоинерционной трубчатой печи МТП-2М, разогретой до $770 \pm 1^\circ\text{C}$. Температуру в ходе реакции поддерживали постоянной электронным термостатом Термодат-12PM3 с установленной погрешностью не более 1°C . Температурный градиент в реакционной камере не превышал 1°C . Исходя из объемного расхода воздуха диспергатором (9 л/мин), скорость прохождения реактора составляла 0.12 м/с, что соответствует времени синтеза ~ 1.6 с.

Значительно меньший размер частиц аэрозоля раствора прекурсоров (в среднем в 3 раза) в сравнении с [36] позволил уменьшить время реакции, что способствовало конструкционному упрощению установки для спрей-пиролиза по сравнению с [36]. Сбор частиц проводили пропусканием газа носителя через воду (8 на рис. 1) без дополнительного нагревания. Затем порошок отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 ч. Отжиг нанопорошка, синтезированного методом спрей-пиролиза, не проводили. Схему протекающих при синтезе процессов BFO-SP можно представить следующим образом:



Необходимо отметить, что тартраты висмута и железа, согласно [41, 42], склонны к образованию разнообразных хелатных комплексов, как гомоядерных, так и полиядерных, а в кислой среде возможно образование растворимых в воде комплексов типа $\text{Bi}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4^-$. Поэтому с высокой долей вероятности можно предполагать протекание процессов комплексообразования в ходе синтеза BFO-SP.

Феррит висмута синтезировали также цитратным методом (BFO-C) (рис. 2) по модифицированной нами методике [43, 44]. Стехиометрическое количество пентагидрата нитрата висмута (ч. д. а., CAS 10035-06-0) и нонагидрата нитрата железа (ч. д. а., ТУ 6-09-02-553-96) отдельно растворяли в 100 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании. Растворы нитратов смешивали и при постоянном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре добавляли лимонную кислоту (х. ч., ГОСТ 3652-69) из расчета двукратного превы-

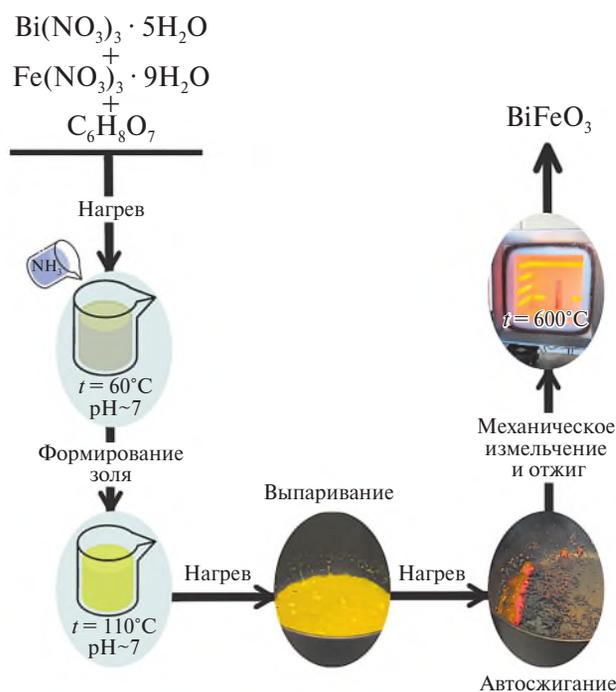
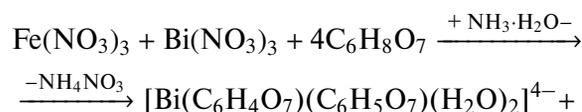
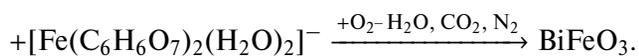


Рис. 2. Схема синтеза феррита висмута цитратным методом.

шения числа моль лимонной кислоты над суммарным количеством моль катионов железа и висмута исходя из стехиометрии для образования цитратных комплексов металлов [45]. Значение pH доводили до 7 путем добавления по каплям 25%-ного водного раствора аммиака (ГОСТ 3760-79), поскольку цитраты висмута растворяются в нем с образованием различных аммонийных форм цитратов [42]. На схеме приведены наиболее вероятные, согласно [42, 46], формы при заданном мольном соотношении катионов металлов и цитрат-ионов, хотя, согласно [47], в похожих системах никель–висмут–цитрат и кобальт–висмут–цитрат при pH 7 устойчивы гетерополиядерные комплексы. Результирующий золь перемешивали в течение 1 ч, автозжигание геля происходило до образования мелкодисперсного порошка. Образовавшийся в ходе синтеза нитрат аммония также выступает в роли окислителя, что способствует интенсификации процесса [48]. Преимуществом этого метода является образование полимерного предшественника с достаточно равномерным распределением ионов висмута(III) и железа(III):





Синтезированный порошок подвергли отжигу в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) для удаления воды, остатков углерода и перекристаллизации при температуре 600°C в течение 1 ч, поскольку данные рентгенофазового анализа (РФА) демонстрировали значимое присутствие аморфной фазы. Выбор температуры и времени отжига нанопорошка феррита висмута осуществляли на основании анализа литературных данных. В случае синтеза наночастиц ВФО модифицированным методом Печини примесные фазы силленита и муллита появляются после отжига порошка при 800°C в течение 1.5–2 ч [48]. Для полученного золь-гель методом BiFeO_3 смещение равновесной реакции $1/49 \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39} + 12/49 \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 \leftrightarrow \text{BiFeO}_3$ влево зафиксировали после отжига при 600°C в течение 65 ч [49]. Для синтезированного спеканием из оксидов висмута и железа феррита висмута разными авторами экспериментально установлен интервал начала разложения наноразмерного ВФО в 675–725°C [50]. Таким образом, видно, что температура отжига 675°C либо длительное время отжига вызывают появление примесных фаз в образцах феррита висмута. Опираясь на данные [51], где синтезированный методом глицин-нитратного горения рентгеноаморфный феррит висмута после отжига при 550°C в течение 2 ч демонстрирует отсутствие как аморфной фазы, так и примесей, нами был выбран отжиг при температуре 600°C в течение 1 ч, что оказалось приемлемым для получения кристаллического продукта без значимой диссоциации ВФО и подтверждено данными РФА.

Методы исследования образцов

Для изучения фазового состава порошков ферритов использовали рентгеновский дифрактометр Empyrean V.V. с медным анодом ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Начальный угол съемки 2θ составлял 10°, конечный – 80°, шаг – 0.0200°.

Расчет параметров решетки проводили по программе UnitCell (разработка Department of Earth Sciences, University of Cambridge, находится в открытом доступе).

Размер и форму частиц образцов феррита висмута определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроско-

пе Carl Zeiss Libra-120 (Carl Zeiss NTS GmbH, Германия).

ИК-спектроскопические исследования (инфракрасная спектроскопия, ИК) проводили на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазным кристаллом, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме нарушенного полного внутреннего отражения без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Для каждого образца выполняли 256 сканов с разрешением 0.4 cm^{-1} . Обработку результатов проводили в программе Opus 8.0 фирмы Bruker.

Энергодисперсионный анализ (энергодисперсионная спектроскопия, ЭДС), установление морфологических особенностей проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 250 фирмы Oxford Instruments. Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы ImageJ 1.53k (разработка National Institutes of Health, США, находится в открытом доступе).

Методика исследования каталитических свойств

Каталитические свойства нанопорошка феррита висмута исследовали с помощью модельной реакции окисления метиленового оранжевого (МО) пероксидом водорода при естественном освещении. Измерения концентрации красителя осуществляли на спектрофотометре КФК-3-01-ЗОМЗ. Для исследования каталитических свойств феррита висмута готовили реакционный раствор метиленового оранжевого с концентрацией 0.1 г/л с добавлением ацетатного буфера для поддержания рН раствора 4.5. Приготовленный реакционный раствор разделяли на части объемом 6 мл, в каждую добавляли 0.100 г феррита висмута и выдерживали в темноте в течение 60 мин для установления адсорбционного равновесия. После этого к 6 мл реакционного раствора добавляли 0.15 мл 10%-ного раствора пероксида водорода, что соответствовало его концентрации 75 ммоль/л. Концентрацию красителя определяли по изменению оптической плотности раствора через определенные промежутки времени при аналитической длине волны 460 нм.

Каталитическую активность образцов определяли путем расчета степени деструкции красите-

ля по формуле:

$$W = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0}, \quad (1)$$

где W – степень деструкции, C_0 – концентрация красителя в начальный момент времени, C_τ – концентрация красителя в данный момент времени.

Все полученные результаты подвергали статистической обработке. Соответствие распределения нормальному проверяли, используя критерий согласия Колмогорова. Статистическую значимость различия в полученных экспериментальных данных проверяли тестом Стьюдента. Доверительная вероятность α была принята за 0.95 в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 для подобных исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование синтезированных образцов

По данным РФА (рис. 3), образец ВFO-SP, синтезированный методом спрей-пиролиза, не содержит примесей, все рефлексы на дифрактограмме соответствуют ферриту висмута, имеющему кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита. На дифрактограмме ВFO-С,

синтезированного методом сжигания цитратного геля, присутствуют рефлексы примесей малой интенсивности, в частности следы антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Таким образом, большая длительность процесса горения полимерного геля даже при меньшей температуре по сравнению со спрей-пиролизом приводит к незначительному содержанию примесных фаз в синтезированных образцах феррита висмута. Существует возможность образования силленита и муллита в процессе отжига порошка, образовавшегося после сгорания геля, поскольку, согласно [49], при термической обработке дисперсных (~120 нм) порошков, полученных золь-гель методом, процесс разложения BiFeO_3 с образованием $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ начинается после отжига в течение 65 ч при 600°C. Однако данные [48, 50] свидетельствуют о том, что отжиг в течение 1.5–2 ч при температуре 675°C и даже выше не приводит к диссоциации синтезированного феррита висмута, а значит, присутствие следовых количеств муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ в образцах ВFO-С является, вероятно, особенностью примененной методики.

Параметр a элементарной ячейки синтезированных порошков феррита висмута больше, то-

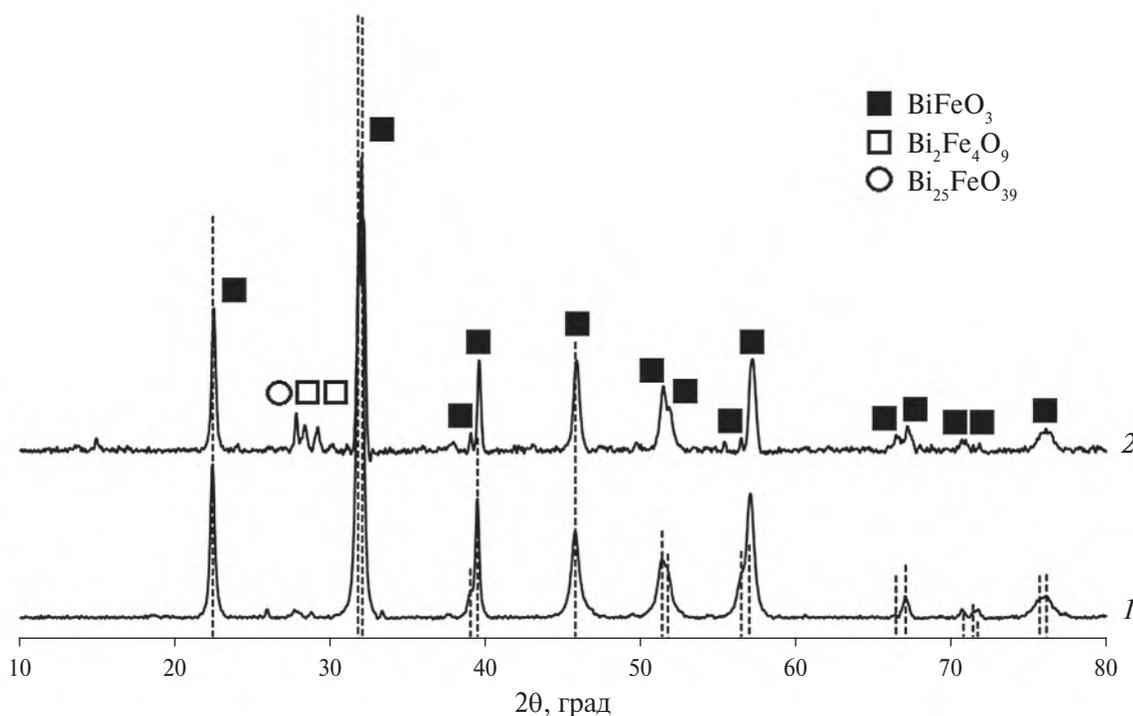


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ВFO-SP (1) и ВFO-С (2). Штриховые линии обозначают BiFeO_3 [52].

Таблица 2. Параметры решетки наночастиц образцов ВFO-SP и ВFO-С

Параметр решетки	BiFeO ₃ [52]	Образец ВFO-SP	Образец ВFO-С
a , Å	5.58	5.586 ± 0.001	5.590 ± 0.001
c , Å	13.90	13.807 ± 0.004	13.701 ± 0.004
V , Å ³	374.80	373.21 ± 0.09	370.01 ± 0.09

Таблица 3. Элементный состав образцов ВFO-SP и ВFO-С, ат. %

Образец	Bi	Fe	O
ВFO-SP	19.26	20.74	60.00
ВFO-С	18.40	19.12	62.48

гда как параметр c меньше по сравнению с литературными данными (табл. 2). Более значимое уменьшение параметра c приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, причем ярче это проявляется у образцов, синтезированных методом сжигания цитратного геля.

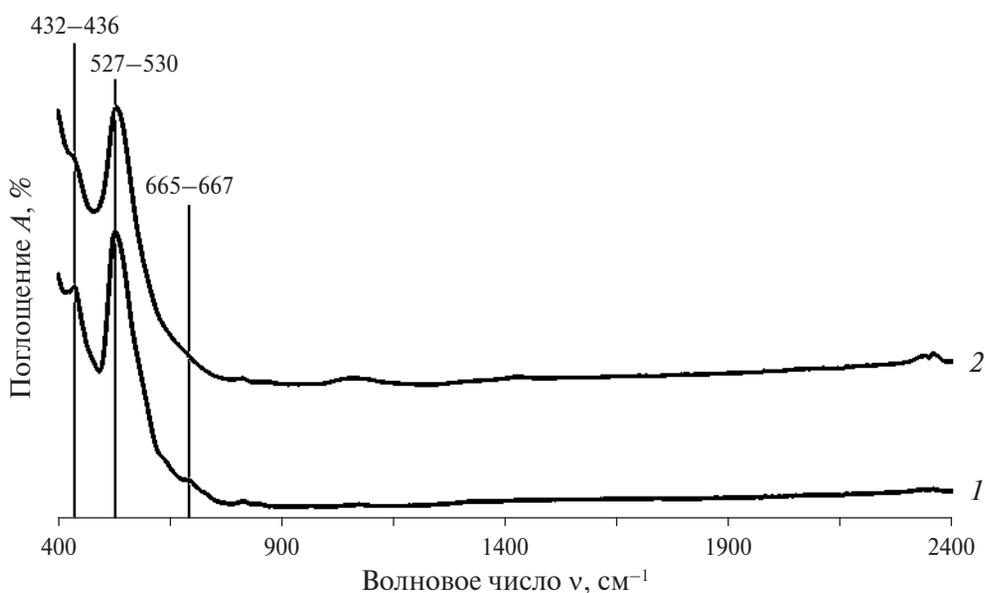
ИК-спектры образцов феррита висмута (рис. 4) позволяют выявить три линии поглощения с максимумами при 432–436, 527–530 и 665–667 см⁻¹. Все три могут быть отнесены к различным модам колебаний связей Fe–O [53–55].

Среднее содержание Bi, Fe и O в образцах, по данным ЭДС, приведено в табл. 3. Эти резуль-

таты хорошо согласуются с ожидаемым химическим составом для стехиометрических образцов.

По данным РЭМ (рис. 5а), образец ВFO-SP представлен агрегатами преимущественно сферической формы размером 0.9–6.3 мкм, средний размер агрегатов составляет 2.5 мкм (рис. 5б). Синтезированный методом сжигания цитратного геля ВFO-С характеризуется пористой микроструктурой с развитой поверхностью (рис. 6а). Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (H₂O, N₂ и CO₂) в ходе процесса горения, что свойственно нанопорошкам, полученным данным методом. Образец представлен крупными агрегатами размером 20–101 мкм (рис. 6б), их средний размер составляет 49 мкм.

Согласно данным ПЭМ (рис. 7а), образцы ВFO-SP представлены наночастицами размером ~10 нм, агрегированными в более крупные сферические образования (~40 нм). По-видимому, преобладающим процессом при синтезе образцов ВFO-SP является быстрое форми-

**Рис. 4.** ИК-спектры образцов ВFO-SP (1) и ВFO-С (2).

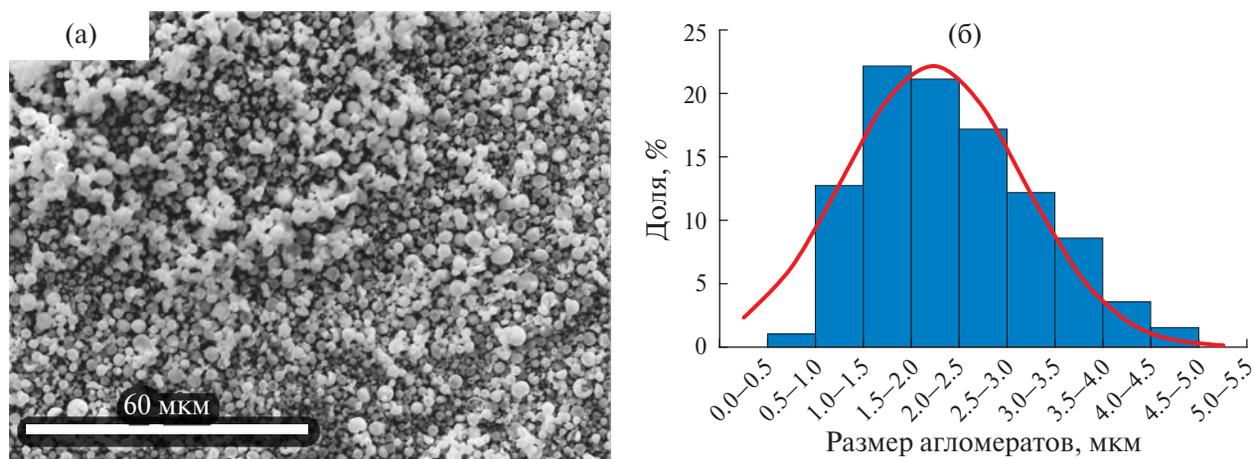


Рис. 5. РЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) для образца ВFO-SP.

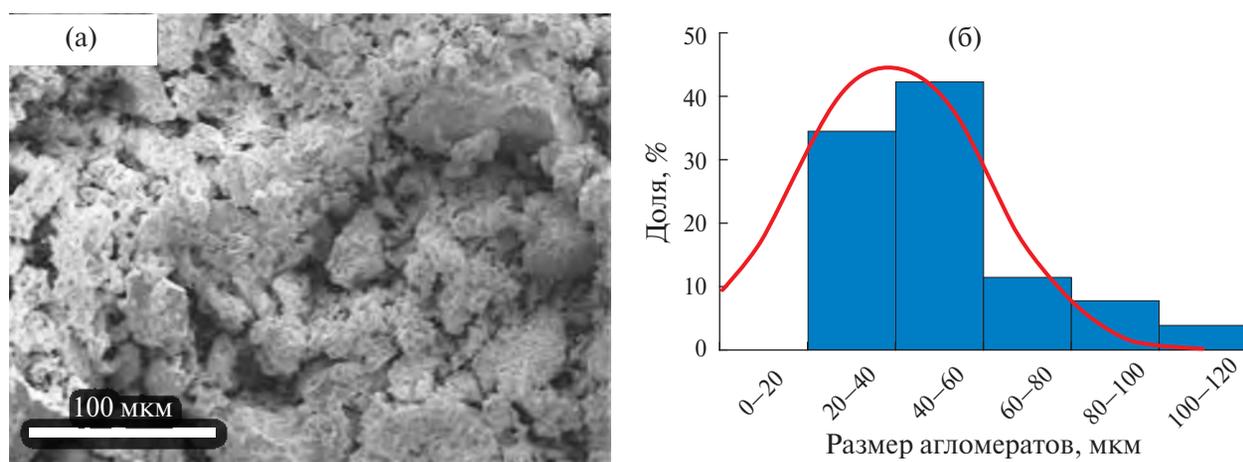


Рис. 6. РЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) для образца ВFO-С.

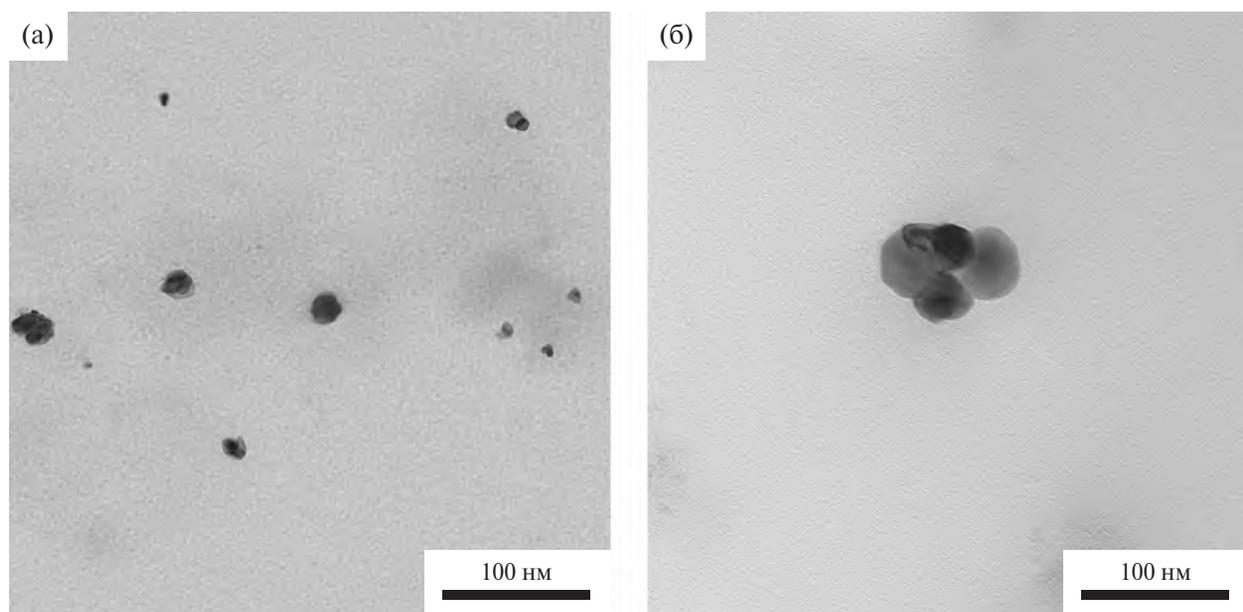


Рис. 7. ПЭМ-изображение образцов ВFO-SP (а) и ВFO-С (б).

рование большого числа зародышей новой фазы, а не их рост, что обусловлено малым временем нахождения аэрозоля в зоне реакции и большими расстояниями между кристаллами. Для образцов ВФО-С (рис. 7б) характерны наночастицы размером ~30–60 нм со значительной степенью агломерации.

Каталитические свойства образцов

Установлено, что наноразмерный феррит висмута является достаточно эффективным катализатором разложения H_2O_2 и значительно усиливает окислительную деструкцию красителя метилового оранжевого.

Через 2 ч после начала реакции концентрация МО в присутствии образца ВФО-SP уменьшилась в 2.6 раза, а в случае образца ВФО-С – в 2 раза (рис. 8). Статистическая обработка результатов позволила установить значимость различий в сходимости и средних значениях данных для образцов ВФО-SP и ВФО-С.

Кинетические кривые окислительной деструкции МО по форме соответствуют псевдопервому порядку реакции. Оценку констант скоростей проводили путем линейризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 8). Константа скорости окисли-

тельной деструкции МО в присутствии образца ВФО-SP составила 0.0072 мин^{-1} , а в присутствии образца ВФО-С – 0.0049 мин^{-1} . Степень деструкции метилового оранжевого через 2 ч после начала реакции без катализатора составила 7%, в присутствии образца ВФО-SP – 62%, а в присутствии образца ВФО-С – 51%.

Механизм окислительной деструкции МО в исследованных процессах заключается в образовании сильных окислителей, прежде всего $\bullet OH$ и $\bullet OOH$, в процессе обратимого перехода $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$. Поверхность $BiFeO_3$ может быть представлена в виде $(Bi^{3+})(Fe^{3+})(O^{2-})_3$. В таком случае, как и для ферритов со структурой шпинели, поверхность частиц обладает двойственной природой и проявляет свойства как кислот Льюиса за счет сильных электроноакцепторных свойств катиона Fe^{3+} , так и оснований Льюиса за счет анионов кислорода O^{2-} [56, 57].

Октаэдрические центры Fe^{3+} вследствие своих электроноакцепторных свойств приводят к образованию активных центров фентоноподобных процессов Fe^{2+} [45, 58] и инициированию реакции по схеме:

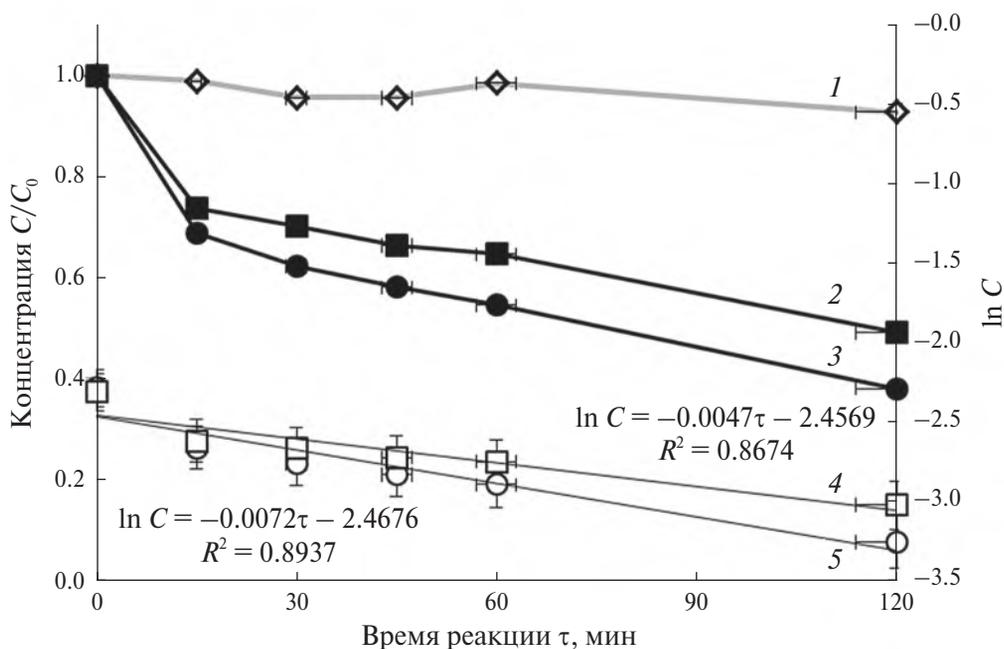


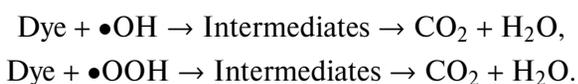
Рис. 8. Кинетические кривые окисления МО пероксидом водорода (в координатах C/C_0 – τ : 1 – контрольный раствор, 2 – с образцом ВФО-С, 3 – с образцом ВФО-SP; в координатах $\ln C$ – τ : 4 – с образцом ВФО-С, 5 – с образцом ВФО-SP).

Таблица 4. Сравнительный анализ каталитической активности феррита висмута в фентоноподобных реакциях окисления

Образец	Метод синтеза	Окисляемое вещество	$C(H_2O_2)$, ммоль/л	pH	K , мин ⁻¹	Степень деструкции W , %	Ссылка
BiFeO ₃ (BFO-SP)	Спрей-пиролиз	МО	75	4.5	0.0072	62	Наша работа
BiFeO ₃ (BFO-C)	Сжигание цитратного геля	МО	75	4.5	0.0049	51	
BiFeO ₃	Цитратный метод	МО	61.5	4.5	0.00061	19	[59]
BiFeO ₃	Гидротермальный синтез	МО	61.5	4.5	0.0021	54	
BiFeO ₃	Соосаждение (36 часов)	МО	61,5	4.5	0.0048	82	
BiFeO ₃	Золь-гель	Фенол	1	2.5	—	12	[60]
BiFeO ₃	Золь-гель	Тетрациклин	9.8	4	—	74	[61]
Композит BiFeO ₃ /биоуголь	Сжигание цитратного геля	Метиленовый синий	—	3	0.012	—	[62]
BiFeO ₃	Золь-гель	Масляные отходы	—	Щелочная среда	—	20	[63]



Радикалы-окислители вступают во взаимодействие с молекулой красителя и окисляют ее в общем виде по схемам:



Различие в каталитических свойствах ВФО, синтезированного разными методами, может быть связано с наличием в образце ВФО-С примесной фазы силленита Bi₂₅FeO₃₉, обедненной железом в сравнении с BiFeO₃. Свой вклад, видимо, вносит и меньший размер частиц ВФО-SP, что увеличивает удельную поверхность феррита и число активных центров катализа.

Таким образом, можно говорить о выраженном влиянии метода синтеза на характеристики и каталитическую активность наноразмерного феррита висмута. Это подтверждают и данные [59] для ВФО, синтезированного цитратным и гидротермальным методами (табл. 4). Так, при установленном оптимальном значении pH 4.5 и кон-

центрации H₂O₂ 61.5 ммоль/л степень деструкции МО в присутствии ВФО, синтезированного гидротермальным методом, составляет 54% через 300 мин, тогда как для ВФО, полученного цитратным методом, это значение значительно меньше (19%). Согласно [59], максимальная степень очистки раствора от красителя в ходе фентоноподобной реакции окисления характерна для монокристаллического ВФО, полученного методом соосаждения при 95°C в течение 36 ч на масляной бане, и составляет 82% после 300 мин реакции.

Таким образом, ВФО является перспективным многофункциональным катализатором для процессов очистки сточных вод с настраиваемой каталитической активностью, в том числе и за счет выбора метода синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спре-пиролиза и сжигания цитратного геля синтезированы образцы наноразмерного феррита висмута. Показано, что метод синтеза оказывает определяющее влияние на структуру и каталитические свойства образцов.

Степень деструкции метиленового оранжевого в фентоноподобной реакции в присутствии образца ВФО-SP составляет 62%, в присутствии образца ВФО-С – 51%, что связано со структурными особенностями образцов и, возможно, примесью силленита в ВФО-С.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. <http://ckp.vsu.ru>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00122), <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayababu S., Inbasekaran M., Narayanasamy S. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 123. P. 108306. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108306>
2. Kharisov B.I., Dias H.V.R., Kharissova O.V. // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. № 7. P. 1234. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
3. Ершов Д.С., Беспозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 1. С. 118. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22010032>
4. Kefeni K.K., Msagati A.M., Mamba B.B. // *Mater. Sci. Eng., B.* 2017. V. 215. P. 37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
5. Томина Е.В., Перов Н.С., Миттова И.Я. и др. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2020. № 5. С. 941. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2852-1>
6. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Раджабов А.М. и др. // *Неорганические материалы.* 2023. Т. 59. № 3. С. 260. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23030119>
7. Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Кондрашкова И.С. и др. // *Физика и химия стекла.* 2023. Т. 49. № 4. С. 459. <https://doi.org/10.31857/S013266512260090X>
8. Karthikeyan K., Thirumoorthi A. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. № 5. P. 631. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-631-640>
9. Arti, Gupta R., Singh S.P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 908. P. 164602. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164602>
10. Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X>
11. Feroze A., Idrees M., Kim D.K. et al. // *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. P. 4582. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5463-3>
12. Егорышева А.В., Кувшникова Т.Б., Володин В.Д. и др. // *Неорганические материалы.* 2013. V. 49. № 3. С. 316–320. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030032>
13. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.A. et al. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 5. P. 1205. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.014>
14. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.
15. Liu T., Xu Y., Zhao J. // *Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 11. P. 3637. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x>
16. Макоед И.И. *Получение и физические свойства мультиферроиков.* Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
17. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 22. P. 5431. <https://doi.org/10.1021/cm071730+>
18. Phapale S., Mishra R., Das D. // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 373. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.036>
19. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н. и др. // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 1. С. 31.
20. Rojac T., Bencan A., Malic B. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 7. P. 1993. <https://doi.org/10.1111/jace.12982>
21. Fei Ya., Yunjing Shi, Xiaofeng Z. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 417. P. 127945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127945>
22. Nair S.G., Satapathy J., Kumar N.P. // *Appl. Phys. A.* 2020. V. 126. P. 836. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04027-x>
23. Chen D., Niu F., Qin L. et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2017. V. 171. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.021>
24. Li Yan, Wang X.T., Zhang X.Q. et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2020. V. 118. P. 113865. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113865>
25. Kolivand A., Sharifnia S. // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. P. 2739. <https://doi.org/10.1002/er.5966>
26. Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. // *Mater. Lett.* 2020. V. 270. P. 127693. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127693>
27. Yun-Hui Si, Yu Xia, Ya-Yun Li et al. // *Mod. Phys. Lett. B.* 2018. V. 32. P. 1850185. <https://doi.org/10.1142/S0217984918501853>

28. *Arya G., Yogiraj J., Negi N.S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 723. P. 983.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.325>
29. *Yisong Guo, Yongping Pu, Yongfei Cui et al.* // *Mater. Lett.* 2017. V. 196. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.023>
30. *Neogi S., Ghosh R.* // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. № 14. P. 144501.
<https://doi.org/10.1063/5.0023131>
31. *Siddique M., Noor K.M., Saeed M.* // *Z. Phys. Chem.* 2019. V. 233. № 5. P. 595.
<https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1225>
32. *Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 397. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>
33. *Asefi N., Masoudpanah S.M., Hasheminasari M.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 228. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.059>
34. *Bhoi Y.P., Nayak A.K., Gouda S.K. et al.* // *Catal. Commun.* 2018. V. 114. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.06.018>
35. *Tomina E.V., Kurkin N.A., Korol' A.K. et al.* // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2022. V. 33. P. 24594.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-022-09170-0>
36. *Дмитриев А.В., Владимиров Е.В., Кандауров М.В. и др.* // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 12. С. 2338.
<http://dx.doi.org/10.21883/ФТТ.2017.12.45228.167>
37. *Башкиров Л.А., Дудчик Г.П., Глинская А.А. и др.* // *Тр. БГТУ. Сер. Химия и технология неорганических веществ.* 2016. № 3. С. 93
38. *Проскура О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 10. С. 1699.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X18100189>
39. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al.* // *Chem. Eng. Process.* 2019. V. 143. P. 107598.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
40. *Тимакова Е.В., Логутенко О.А., Евсеенко В.И. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2015. № 4. С. 379.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20150407>
41. *Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Логутенко О.А.* Висмут и его соединения в медицине М.: РАН, 2022. 234 с.
42. *Чевела В.В., Безрядин С.Г., Семенов В.Э. и др.* // *Коорд. химия.* 2003. Т. 29. № 6. С. 448.
43. *Mhamad S.A., Ali A.A., Mohtar S.S. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 282. P. 125983.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125983>
44. *Томина Е.В., Куркин Н.А., Дорошенко А.В.* // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 7. С. 727.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22070132>
45. *Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczynska I. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 27517.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>
46. *Evans R.W., Rafique R., Zarea A. et al.* // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2008. V. 13. P. 57.
<https://doi.org/10.1007/s00775-007-0297-8>
47. *Ермакова Н.А., Волкова Л.А.* // *Вестник Тюменского гос. ун-та. Сер. Экология и природопользование.* 2010. № 3. С. 237.
48. *Лисневская И.В., Петрова А.В.* // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 8. С. 1001.
49. *Владимирова Е.В., Дмитриев А.В., Кандауров М.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 6. С. 565.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19060163>
50. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др.* // *Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Химия.* 2012. Т. 5. № 2. С. 146.
51. *Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 10. С. 1605.
52. *Gustau C., James F.S.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 24. P. 2463.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
53. *Великанова И.А., Глинская А.А., Дудчик Г.П.* // *Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология.* 2019. № 1. С. 112.
54. *Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А. и др.* // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2015. № 29. С. 3.
55. *Дмитриев А.В., Владимиров Е.В., Кандауров М.В. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 1. С. 95.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819010134>
56. *Debnath K., Pramanik A.* // *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. P. 1654.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.02.030>
57. *We L., Yang G., Wang R. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 164. P. 1159.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.016>
58. *Maldonado A.C.M., Winkler E.L., Raineri M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 33. P. 20617.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05371>
59. *Hu Z., Oh W., Liu Yi et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 509. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.035>
60. *Soltani T., Entezari M.H.* // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 251. P. 207.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.021>
61. *Jiang Yo., Xing Ch., Chen Yu. et al.* // *Environ. Sci. Poll. Res.* 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-427626/v1>
62. *Cai X., Li J. et al.* // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020. V. 17. P. 6.
<https://doi.org/10.3390/ijerph17010006>
63. *Iboukhoulef H., Rachida D., Abdeltif A. et al.* // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2019. V. 383. P. 112012.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112012>

THE INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE COMPOSITION, MORPHOLOGY AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANO-SIZED BISMUTH FERRITE

E. V. Tomina^{a, b, *}, N. A. Kurkin^b, I. S. Cherednichenko^b, A. N. Lukin^b

^aVoronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov, Voronezh, 394087 Russia

^bVoronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Nanocrystalline bismuth ferrite was synthesized using spray pyrolysis and citrate combustion methods. BiFeO₃ samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The citrate and spray pyrolysis samples of bismuth ferrite were tested as catalysts for the Fenton-like reaction of the oxidative destruction of methyl orange. The influence of the synthesis method on the composition, morphology of bismuth ferrite particles, as well as catalytic activity has been established. The kinetics of the oxidative destruction of the dye in the presence of bismuth ferrite samples is satisfactorily described by a pseudo-first order model; the reaction rate constant in the case of BiFeO₃ synthesized by spray pyrolysis is 0.0072 min⁻¹, for citrate BiFeO₃ it is slightly less – 0.0049 min⁻¹. The degree of destruction of methyl orange in 120 minutes without a catalyst is 7%, in the presence of spray pyrolysis bismuth ferrite – 62%, in the presence of citrate bismuth ferrite – 51%.

Keywords: spray pyrolysis, citrate sol-gel, Fenton reaction

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ КЕРАМИКИ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ЖИДКОФАЗНЫМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СПЕКАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

© 2024 г. А. Ю. Миронович^а*, В. Г. Костишин^а, Х. И. Аль-Хафаджи^а,
А. В. Тимофеев^а, Е. С. Савченко^а, А. И. Риль^б

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
*e-mail: amironovich24@gmail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Проведен синтез керамических образцов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с высокими значениями коэрцитивной силы. Методом гидротермального синтеза получен нанопорошок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, характеризующийся коэрцитивной силой $H_c = 445$ кА/м. Его спекание проводили при низкой температуре (900°C) для сохранения зерен в однодоменном состоянии. Для осуществления спекания при такой низкой температуре к гексаферриту добавляли V_2O_3 или V_2O_5 . Изучено влияние количества и типа добавки на фазовый состав, микроструктуру и магнитные свойства спеченного гексаферрита. Показано, что при использовании V_2O_5 (в форме 0.5, 1 или 3 мас. % $\text{V}(\text{NO}_3)_3$) после спекания не происходит изменения фазового состава, в то время как V_2O_3 (в форме 0.5, 1 или 3 мас. % H_3VO_4) приводит к частичной трансформации гексаферрита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Обнаружено, что с ростом концентрации V_2O_5 или V_2O_3 средний размер зерен $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ увеличивается, но не превышает критический размер однодоменности. Это обеспечивает высокие значения H_c спеченных образцов (370–420 кА/м), по которым они превосходят большинство известных марок незамещенных гексаферритов.

Ключевые слова: гексаферрит бария, оксид бора, оксид висмута, жидкофазное спекание, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24110042, EDN: JMMQUJ

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональные ферриты M -типа ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) являются одними из самых распространенных магнитотвердых материалов и широко используются в качестве постоянных магнитов. По основным характеристикам — максимальному энергетическому произведению BH_{max} , коэрцитивной силе H_c , намагниченности M — ферритовые магниты уступают аналогам (SmCo , NdFeB и альнико) [1], но обладают преимуществами экономического и эксплуатационного характера (распространенность исходного сырья, низкая себестоимость, высокая химическая стабильность, стойкость к коррозии).

Благодаря этим факторам ферритовые магниты являются количественно доминирующим продуктом на рынке постоянных магнитов [2].

На протяжении многих лет предпринимаются попытки улучшить характеристики ферритовых магнитов. Подобные исследования отчасти мотивированы стремлением заменить редкоземельные магниты и таким образом снизить себестоимость соответствующей продукции, а также избавиться от зависимости от стран-поставщиков редкоземельных элементов. Подробнее ознакомиться с достижениями в этом направлении можно в обзорной работе [3]. Авторы [3] выделяют три основных стратегии модификации ферритовых магнитов: 1) измене-

ние химического состава; 2) изменение микро-структуры; 3) разработка композитов магнито-мягкий/магнитотвердый материал.

Зависимость магнитных параметров ферритов от их состава — довольно известное явление. Этой теме посвящено большое число работ [4–13], что обусловлено широкой вариативностью потенци-альных объектов исследования. Однако на дан-ный момент, согласно [3], единственными фер-ритами сложного состава, имеющими практи-ческое применение в качестве постоянных маг-нитов, являются LaCo-гексаферриты. Использо-вание таких компонентов, как кобальт и лан-тан, увеличивает стоимость ферритовых магни-тов, так что поиск альтернативных допантов яв-ляется актуальной задачей.

Композиты магнитомягкий/магнитотвердый материал должны, по-видимому, сочетать в себе высокую намагниченность магнитомягкой фа-зы и высокую коэрцитивность магнитотвердого компонента. На практике реализовать такой под-ход не всегда удается, и в получаемых композитах либо существенно снижается коэрцитивная си-ла [14], либо повышение намагниченности очень незначительно [15]. Стоит отметить, что есть и впечатляющие результаты [16], но для их достижения требуются довольно сложные технологии.

К микроструктурным факторам, влияющим на магнитные свойства ферритов, в первую очередь следует отнести морфологию и размер зерен, на-личие пор и включений сторонних фаз. Пере-численные дефекты тормозят движение домен-ных границ, что способствует увеличению ко-эрцитивной силы, но при этом сопровождается снижением намагниченности [17]. В связи с этим модифицировать магнитные свойства ферритов за счет изменения микроструктуры предпочитают посредством управления формой [18] и разме-ром [19] зерен. Особый интерес представляют на-ноструктурированные гексаферриты, в которых каждое зерно является однодоменной частицей. В этом случае доминирующим механизмом пере-магничивания является поворот магнитных мо-ментов, который требует более сильных магнит-ных полей, чем движение доменных границ. Из этого следует, что магниты из наноструктуриро-ванных ферритов должны обладать повышенной коэрцитивной силой.

В связи с активным развитием в последние десятилетия нанотехнологий получение гекса-гональных ферритов в наноструктурном состо-янии можно считать решенной задачей. Дей-ствительно, огромное число работ демонстрирует возможность синтеза наночастиц гексаферритов различного состава методами золь-гель [20, 21], гидротермального синтеза [22, 23], соосаждения [24, 25] и другими [26, 27]. Получаемые порошки демонстрируют относительно высокие значения коэрцитивной силы (>400 кА/м). В то же время формирование керамики из такого порошка за-частую приводит к существенному снижению ко-эрцитивности. Это явление обусловлено тем, что спекание ферритов происходит при высоких тем-пературах ($\sim 1200^\circ\text{C}$) и в течение длительного вре-мени, что приводит к значительному росту зерен и, как следствие, потере наноструктурного состо-яния.

Цель настоящей работы — получение из на-нопорошка гексаферрита бария керамики с вы-сокими значениями коэрцитивной силы, прису-щими исходному порошку (>400 кА/м). Для до-стижения поставленной задачи применяли тех-нологию жидкофазного спекания, которая поз-волила существенно снизить температуру и вре-мя спекания и, соответственно, ограничить рост зерен. Сущность метода заключается в добавле-нии к спекаемому порошку небольшого коли-чества легкоплавкого вещества. Данная техноло-гия применяется для получения низкотемпера-турной керамики различного состава [28–30], а в качестве добавок, как правило, используются ок-сиды (V_2O_3 [31], V_2O_5 [32], V_2O_5 [33]), эвтекти-ки [34, 35] и стекла [36] с температурой плавления $<900^\circ\text{C}$.

Наиболее известными легкоплавкими добав-ками, применяемыми для получения ферритовой керамики, являются оксид бора ($T_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$) и оксид висмута ($T_{\text{пл}} = 817^\circ\text{C}$). Спеканию гек-саферрита в присутствии V_2O_3 или V_2O_5 посвя-щено множество работ, в том числе демонстри-рующих эффективность этих добавок [37, 38]. Данную работу выделяют следующие особен-ности. Во-первых, в большинстве публикаций $\text{V}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ входит в состав шихты [39, 40], ис-пользуемой для получения феррита по керами-ческой технологии, а не смешивается с готовы-ми наночастицами $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Это обусловлено тем, что в таких исследованиях целью, как пра-

вило, является снижение температуры спекания или повышение плотности ферритов, а не получение керамики с большой коэрцитивной силой. Во-вторых, термическую обработку в данной работе проводили при 900°C, что значительно ниже, чем в других исследованиях, где добавки также смешивали с готовым ферритом перед спеканием [37, 41].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы гексаферрита бария были получены методом гидротермального синтеза. В качестве прекурсора использовали смесь водного раствора нонагидрата нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с водным раствором гидроксида натрия NaOH в соотношении 60 : 20 мл соответственно. Растворы готовили из расчета, что в конечном объеме (80 мл) концентрация ионов железа составит 0.25 моль/л, отношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Ba}^{2+}$ будет равно 9 (как оптимальное для получения наибольшего выхода гексаферрита [42]), а отношение $\text{OH}^- : \text{NO}_3^- - 2.5$. Полученные растворы смешивали в тefлоновом стакане объемом 100 мл, который загружали в автоклав. Автоклав помещали в муфельную печь, нагревали до 180°C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч. Разделение полученного осадка и жидкой фазы осуществляли посредством последовательных операций декантации и добавления дистиллированной воды до тех пор, пока величина pH декантата не достигала 7. Далее осадок сушили в термостате при 90°C в течение 8 ч. Сухой остаток перемалывали в агатовой ступке, отжигали на воздухе при 900°C в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 15 град/мин) и охлаждали вместе с печью естественным образом. Для удаления возможных примесей (BaFe_2O_4 , BaCO_3) порошок промывали 10%-ным раствором соляной кислоты.

Порошки для спекания керамики готовили следующим образом. Предварительно готовили водные растворы борной кислоты (H_3BO_3) или нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) с расчетом на то, что при полном выпаривании масса осадка составит 0.5, 1 или 3% от массы навески порошка гексаферрита. Для предотвращения образования нерастворимого нитрата висмутила (BiONO_3) в раствор нитрата висмута добавляли уксусную кислоту. Полученные растворы по каплям добавляли к навескам феррита с некоторыми интер-

валами. Между каждым интервалом порошок сушили при 80°C до полного удаления влаги, а затем перемешивали. Такую процедуру использовали для того, чтобы H_3BO_3 или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ непосредственно покрывали частицы, осаждаясь на их поверхности после выпаривания воды. Полученные смеси прокаливали в течение 1 ч при 350 и 750°C для порошков с добавкой H_3BO_3 или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. Согласно данным [43, 44], эти температуры должны быть достаточны для полного разложения борной кислоты и нитрата висмута на оксиды бора и висмута соответственно. Полученные смеси прессовали в пластины $1 \times 1 \text{ см}^2$ на гидравлическом прессе с усилием 8 т. Толщина полученных пластин составляла ~0.7 мм. Также в качестве референтного образца изготавливали пластину из чистого порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Пластины отжигали на воздухе при 900°C (скорость нагрева составляла 5 град/мин) в течение 1 ч, а затем охлаждали вместе с печью естественным образом.

Фазовый анализ полученных образцов проводили в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154 \text{ нм}$, $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$). Полученные дифрактограммы обрабатывали методом Ритвельда в программе Profex [45]. Кажущуюся плотность полученных пластин оценивали методом гидростатического взвешивания. Магнитные параметры измеряли с помощью вибромагнетометра JDAW-2000D. Для изучения микроструктуры пластин использовали атомно-силовую микроскоп NT-MDT NTEGRA Prima, а для порошка – просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего следует привести результаты исследования порошка гексаферрита бария и подтвердить его однофазность и наноструктурное состояние. На рис. 1а представлены результаты обработки рентгеновской дифрактограммы полученного образца. Для построения модели использовали только карточку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (COD-1008326). Видно, что на дифрактограмме отсутствуют следы сторонних фаз. Микрофотографии порошка представлены на рис. 1б. Часто гексаферрит кристаллизуется в форме тонких гексагональных пластинок [46, 47], однако из-за особен-

ностей синтеза морфология кристаллитов может изменяться [48]. Полученные частицы имеют дисковидную форму с диаметром до 200 нм и толщиной до 70 нм. Относительно низкая величина отношения диаметра к толщине (~ 3), наблюдаемая у полученных частиц, является предпочтительной для повышения коэрцитивной силы ферритовых магнитов.

Для удобства описания результатов исследования целесообразно предварительно ввести маркировку образцов. Шифр образца состоит из названия катиона металла в составе легкоплавкой добавки и числа, соответствующего количеству добавки в мас. % (например, В-0.5, В-3 и т. д.).

Следует отметить, что различия в полученных образцах наблюдались даже визуально. Качественные характеристики пластин представлены в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 представлены результаты измерения кажущейся плотности образцов, что позволяет количественно оценить влияние добавок на спекание феррита. Так, во всех случаях, кроме образца В-3, плотность ферритов, изготовленных с использованием добавок, на $\sim 10\%$ выше, чем у референтного образца, и составляет 83.3–88.8% от теоретической (5.27 г/см^3). Вероятно, пониженное значение плотности пластины В-3 связано с ее выделяющимся фазовым составом. Обращает на себя

внимание и тенденция уменьшения плотности с ростом концентрации оксида висмута. Возможно, это связано с летучестью Bi_2O_3 . Испаряясь, оксид висмута вызывает образование пор. Из-за малого времени спекания эти поры не успевают выйти на поверхность или зарости, что приводит к наблюдаемому снижению плотности. Тем не менее на основании полученных данных можно заключить, что в определенном количестве выбранные легкоплавкие добавки в значительной степени способствуют спеканию гексаферрита при таких низких температурах, как 900°C .

Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 2. Для моделирования дифрактограмм образцов с добавкой V_2O_5 вводили две фазы: гексаферрит бария и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). По политермическому разрезу фазовой диаграммы системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ на линии $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [49] видно, что из расплава $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ всегда кристаллизуется гематит, так что его присутствие в образцах предсказуемо. Несмотря на небольшое количество гематита в пластинах В-0.5 и В-1 (~ 1.3 и 1.8 мас. % или 8.4 и 11.3 мол. % соответственно), его наиболее интенсивный пик (104) может быть однозначно выделен на дифрактограмме. В случае образца В-3, напротив, доля оксида железа составляет 18.8 мас. % (61.7 мол. %), что представляет

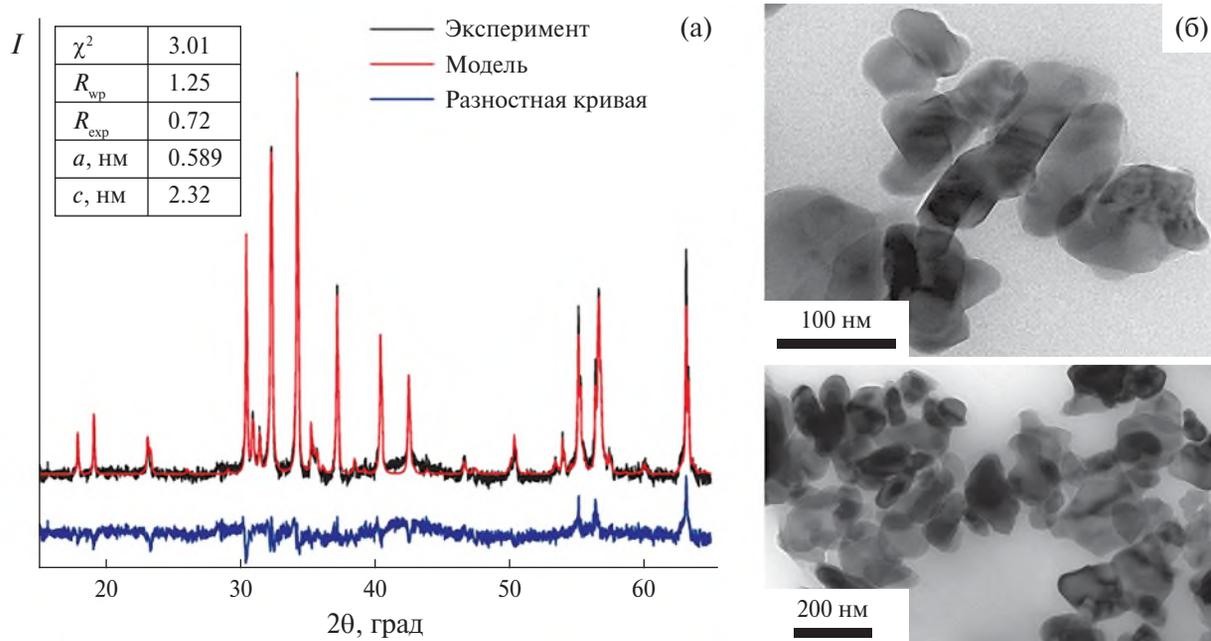


Рис. 1. Результаты исследования порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: (а) – рентгеновская дифрактограмма; (б) – электронные микрофотографии.

Таблица 1. Плотность и качественные характеристики пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Образец	Цвет	Усадка	Плотность, г/см^3
Референтный	Коричневый*	Не наблюдается	4.12
В-0.5	Темно-коричневый	Не наблюдается	4.39
В-1	Черный	Наблюдается	4.51
В-3	Мраморная текстура, черный с красно-коричневыми вкраплениями	Наблюдается	4.01
Ви-0.5	Темно-коричневый	Наблюдается	4.68
Ви-1	Черный	Наблюдается	4.56
Ви-3	Черный	Наблюдается	4.5

*Соответствует цвету исходного порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

ся непропорционально высокой величиной, учитывая использование всего 3 мас. % борной кислоты (или 1.7 мас. % оксида бора). Такая особенность взаимодействия гексаферрита с оксидом бора была продемонстрирована ранее: в работе [50] при использовании 5 мас. % B_2O_3 доля гематита составляла ~50 мас. % (по оценке соотношения интенсивностей пиков дифрактограмм). В настоящей работе гексаферрит бария до взаимодействия с оксидом бора находился в наноструктурном состоянии, вследствие чего его реакционная способность была повышена. Вероятно, нетипичные характеристики указанного образца (низкое значение плотности и окраска) связаны с высокой концентрацией сторонней фазы. При использовании оксида висмута в каче-

стве легкоплавкой добавки в образцах гексаферрита не наблюдается образования сторонних фаз.

Следует отметить, что для пластин и исходного порошка наблюдаются различия в соотношениях интенсивностей рефлексов на дифрактограммах. Это объясняется тем, что в гексаферритовой керамике часто возникает спонтанная текстура за счет ориентации пластинчатых кристаллитов по оси прессования [51]. Наличие такой текстуры можно заметить при сравнении микроснимков исходного порошка (рис. 1) и полученных пластин (рис. 3). На снимках порошка некоторые частицы имеют вытянутую форму – это визуальный эффект наблюдения пластинчатых кристаллитов, лежащих на боковой поверхности. Под действием давления такие частицы

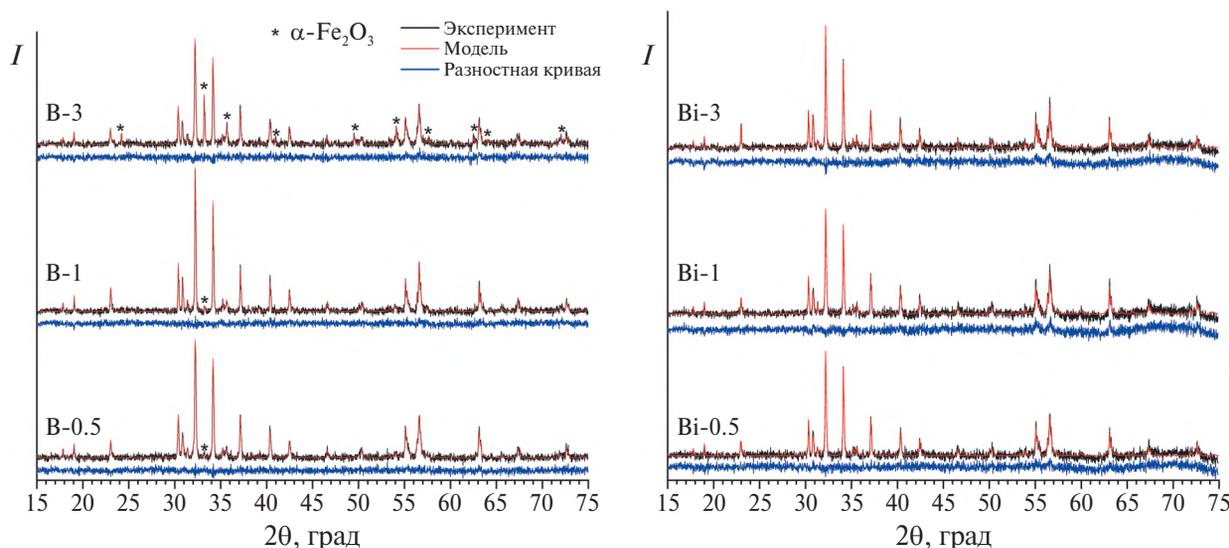


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

поворачиваются и ложатся на плоскую сторону, вследствие чего на изображении характеризуются другой формой.

Микроструктура поверхности полученных пластин представлена на рис. 3. В некоторых случаях явно наблюдается увеличение размера зерен (в образцах с V_2O_5 и Vi-3 кристаллиты больше, чем в Vi-0.5 и Vi-1). При этом все кристаллиты остаются в пределах размеров однодоменности (<500 нм [52]). Увеличение размеров кристаллитов, а также изменение их формы характерно для жидкофазного спекания систем с взаимодействующими компонентами. Так, с уменьшением размеров частиц твердой фазы увеличивается их растворимость. Вследствие этого при наличии частиц разной фракции через жидкую фазу происходит массоперенос от мелких зерен к более крупным, которые увеличиваются в размерах, а также принимают более равновесную форму.

Петли магнитного гистерезиса изготовленных образцов и исходного порошка показаны на рис. 4. Магнитные параметры образцов (намагниченность насыщения M_s , остаточная намаг-

ниченность M_r и коэрцитивная сила H_c) представлены в табл. 2. В большинстве случаев разница в значениях M_s и M_r между спеченными образцами и порошком составляет не более 5%. Исключением является образец В-3, в котором низкая намагниченность обусловлена наличием большой доли слабомагнитного гематита. Зависимость M_s от количества легкоплавкой добавки носит немонотонный характер в силу одновременного действия различных факторов. Так, повышению M_s может способствовать уменьшение доли поверхностных атомов с нарушенными обменными взаимодействиями вследствие роста кристаллитов. С другой стороны, наличие сторонних немагнитных фаз – непосредственно добавок и соединений, образующихся при термической обработке, – снижает общую намагниченность. Кроме того, висмут и бор могут частично входить в решетку гексаферрита [53, 54], что, в зависимости от их распределения по кристаллографическим позициям, может приводить как к снижению, так и к увеличению M_s . Так, V^{3+} известен предпочтением к тетраэдрическим узлам в оксидах [55] и, в частности, в решетке гекса-

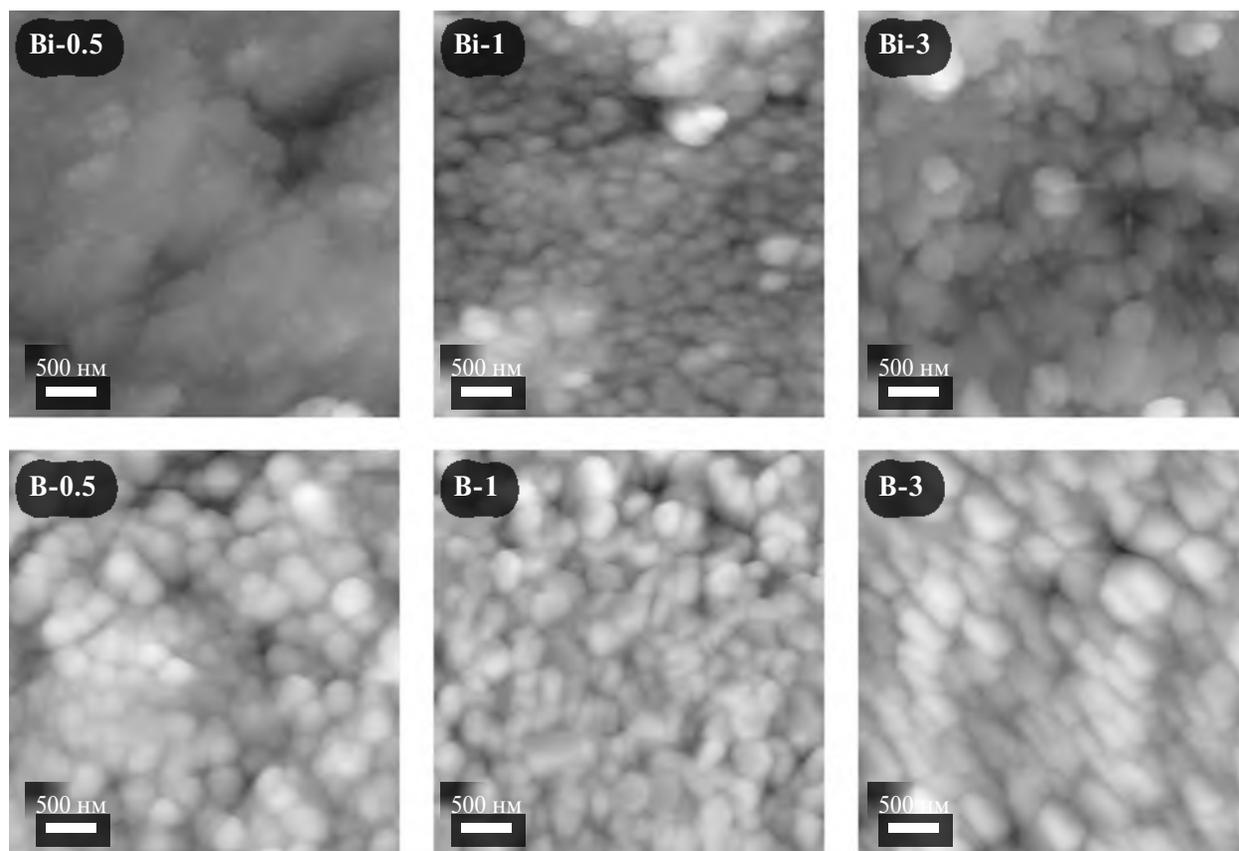


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пластин $BaFe_{12}O_{19}$.

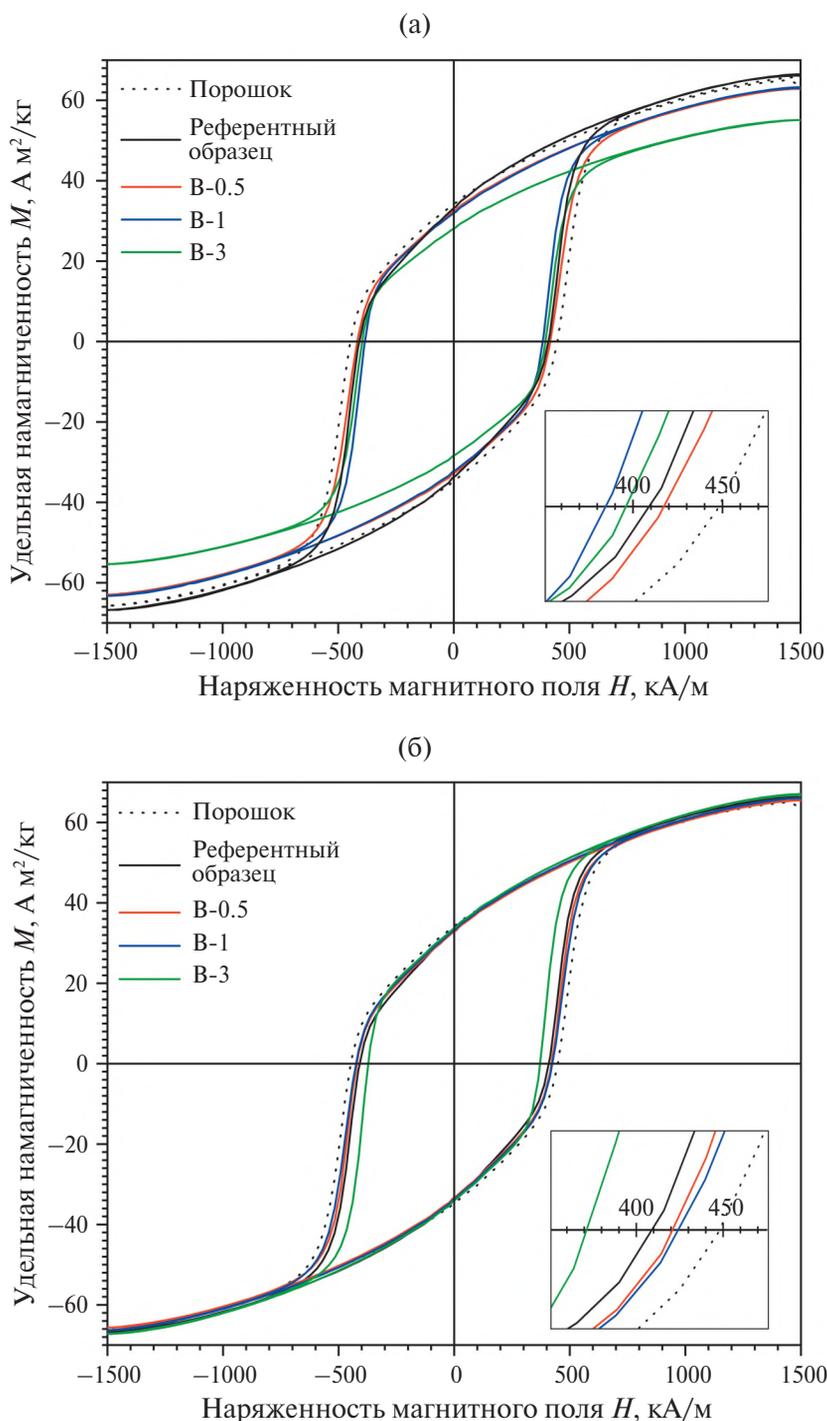


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса порошка $BaFe_{12}O_{19}$ и полученных пластин.

феррита [53]. Замещение железа в позиции $4f_1$ должно приводить к увеличению M_s . При переходе от образца В-0.5 к В-1 действительно имеет место небольшое увеличение M_s от 62.94 до 63.27 $A \cdot m^2/kg$. Этот эффект, с другой стороны, можно объяснить ростом и улучшением кристалличности отдельных зерен вследствие интен-

сификации спекания в присутствии достаточного количества V_2O_3 . Также с учетом существенной разницы в ионных радиусах V^{3+} (11 пм) и Fe^{3+} (49 пм) [56] при таких замещениях ожидается уменьшение параметров решетки, однако заметных сдвигов рефлексов на дифрактограммах не наблюдается (рис. 2). Таким образом, есть осно-

Таблица 2. Магнитные характеристики полученных образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Количество добавки, мас. %	Намагниченность насыщения, $\text{A m}^2/\text{кг}$		Остаточная намагни- ченность, $\text{A m}^2/\text{кг}$		Коэрцитивная сила, kA/m	
	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Порошок	65.88		34.25		447.94	
Референтный образец	66.47		33.17		408.95	
0.5	62.94	65.51	32.44	32.87	417.22	420.81
1	63.27	66.06	31.97	33.21	384.68	424.07
3	55.10	67.09	28.09	33.69	396.06	371.31

вания полагать, что в данном случае бор не входит в решетку гексаферрита, по крайней мере в существенном количестве. В отличие от бора, положение висмута в решетке гексаферрита менее предсказуемо. Во-первых, Bi^{3+} может занимать октаэдрические узлы [55], т.е. замещать железо в позициях $12k$, $4f_2$ или $2a$ [57]. Во-вторых, ион Bi^{3+} достаточно крупный и может занимать кислородные кубооктаэдры [55], т.е. позиции Ba^{2+} в гексаферритах [58, 59]. В-третьих, есть мнения, что в ферритах Bi^{3+} может переходить в Bi^{5+} [60, 61]. В природных оксидах Bi^{5+} преимущественно локализуется в кислородных октаэдрах [55], но в литературе встречаются случаи вхождения Bi^{5+} в тетраэдрические позиции, в том числе в структурах ферритов [62]. При замещениях $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ и $\text{Bi}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ необходима реализация механизмов компенсации избыточного положительного заряда, например образование вакансий Fe^{3+} или переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Из всего вышеперечисленного можно заключить, что вхождение висмута в структуру гексаферрита может приводить как к увеличению, так и к уменьшению параметров решетки. При этом на дифрактограммах не наблюдается существенного смещения рефлексов с ростом концентрации Bi_2O_3 . Конечно, это можно объяснить тем, что одновременно реализуются различные варианты замещений висмутом железа или бария, а сопутствующие эффекты увеличения и уменьшения решетки компенсируют друг друга. С другой стороны, проще допустить, что висмут, как и бор, не входит в структуру гексаферрита в значительных количествах. Тогда следует пояснить наблюдаемый рост намагниченности насыщения с увеличением концентрации Bi_2O_3 , в том числе превышение значения M_s исходного порошка. Как в порошке, так и в пла-

стинах значения M_s не достигают теоретической величины $72 \text{ A m}^2/\text{кг}$. Можно предположить, что рост M_s в образцах Bi связан с улучшением кристаллической структуры зерен за счет благоприятных условий жидкофазного спекания, вследствие чего намагниченность насыщения начинает приближаться к теоретическому значению, но не достигает его, поскольку одновременно с этим растет количество немагнитной фазы Bi_2O_3 .

Коэрцитивная сила также немонотонно изменяется с ростом концентрации добавок. В случае референтной пластине H_c на 8.7% меньше, чем для порошка. Это можно объяснить тем, что в спрессованном образце частицы находятся в непосредственном контакте, вследствие чего магнитные взаимодействия между ними усиливаются, а коэрцитивная сила снижается. Данный эффект характерен для всех пластин, так что ни для одного образца не достигнута величина H_c , соответствующая значению исходного порошка. Различия в величине коэрцитивной силы в пластинах с разными концентрациями и типом добавок могут быть обусловлены несколькими факторами: размерами зерен, количеством немагнитной фазы и плотностью образцов, отражающей количество пор и степень контакта между частицами. Принимая во внимание эти факторы, наблюдаемые изменения в H_c можно объяснить следующим образом. С одной стороны, даже в небольших концентрациях добавка способствует увеличению плотности феррита, что обеспечивает усиление взаимодействия между частицами и снижение H_c в пластинах по сравнению с исходным порошком. С другой стороны, наличие добавки обеспечивает формирование между некоторыми зернами немагнитной прослойки, которая ослабляет их взаимо-

действие. Это приводит к тому, что значение H_c пластин В-0.5 и Ви-0.5 выше, чем у референтного образца. Дальнейшее увеличение концентрации добавки (до 1 мас. %) приводит к разному эффекту при использовании Vi_2O_3 или V_2O_3 . В случае V_2O_3 коэрцитивная сила снижается. Объяснить это можно тем, что плотность образца В-1 выше, чем В-0.5 (табл. 1). В таком случае и взаимодействие между частицами должно быть сильнее в силу лучшего контакта между ними, что и приводит к снижению H_c . В случае Vi_2O_3 коэрцитивная сила, напротив, увеличивается. Этот эффект можно объяснить аналогичным образом: измеренная плотность Ви-1 меньше, чем Ви-0.5. Стоит отметить, что коэрцитивная сила Ви-1 больше, чем В-1, несмотря на близкие значения плотности данных пластин. Это, в свою очередь, связано с различиями в размерах зерен этих образцов (рис. 3). Повышение концентрации добавок до 3 мас. % также приводит к противоположному эффекту: при использовании Vi_2O_3 значение H_c понижается, а при использовании V_2O_3 — повышается. Уменьшение коэрцитивной силы в образце Ви-3 обусловлено значительным ростом зерен. Рост H_c у пластины В-3 можно объяснить снижением плотности, а также образованием существенного количества гематита, который, являясь слабомагнитной фазой, способен препятствовать взаимодействию между частицами гексаферрита [63].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования нанокерамики гексаферрита бария, полученной в результате жидкофазного спекания наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, можно сделать следующие выводы:

1) Добавление к гексаферриту V_2O_3 или Vi_2O_3 в виде 0.5, 1 и 3 мас. % H_3BO_3 или $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ соответственно приводит к увеличению плотности спеченной при 900°C керамики с 4.12 до 4.39–4.68 г/см³ для всех образцов, кроме феррита с добавкой 3 мас. % H_3BO_3 , плотность которого составляет всего 4.01 г/см³.

2) Спекание гексаферрита в присутствии V_2O_3 приводит к образованию гематита, количество которого нелинейно зависит от концентрации оксида бора.

3) Средние размеры зерен гексаферрита положительно коррелируют с концентрацией добавок, однако в силу низкой температуры процесса

(900°C) интенсивность роста кристаллитов недостаточна для их перехода в многодоменное состояние.

4) Коэрцитивная сила спеченных гексаферритов составляет 370–420 кА/м, что более чем на 5% ниже, чем у исходного нанопорошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Наибольшее значение коэрцитивной силы (424 кА/м) достигнуто при спекании гексаферрита с добавкой 1 мас. % $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$. Намагниченность насыщения данного образца составила 66.06 А м²/кг, что соответствует стандартным значениям для гексаферрита бария.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств проекта К6-2022-043 (тема N B523004) программы развития НИТУ “МИСИС” на 2021–2030 г. при участии в программе стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granados-Miralles C., Saura-Muzquiz M., Andersen H.L.* Permanent Magnets Based on Hard Ferrite Ceramics. IntechOpen, 2023. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1002234>.
2. *Cui J., Ormerod J., Parker D. et al.* // JOM. 2022. V. 74. P. 1279. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05156-9>
3. *de Julian Fernandez C., Sangregorio C., de la Figuera J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 153001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd272>
4. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 463. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050118>
5. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Исаев И.М. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 229. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.02.50468.187>
6. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Похолок К.В. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 229. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51396.126>
7. *Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16030119>
8. *Yao Y., Hreka I.A., Tishkevich D.I. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 37009. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.033>

9. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Zaitseva O.V. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 1. P. 1069.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.082>
10. Ali I., Islam M.U., Awan M.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 550. P. 564.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.121>
11. Awadallah A., Mahmood S.H., Maswadeh Y. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 74. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.034>
12. Ounnunkad S. // *Solid State Commun.* 2006. V. 138. № 9. P. 472.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.03.020>
13. You J.Y., Lee K.H., Kang Y.M., Yoo S.I. // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № 23. P. 12295.
<https://doi.org/10.3390/app122312295>
14. Song F., Shen X., Liu M., Xiang J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 354. № 1. P. 413.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.020>
15. Saeedi Afshar S.R., Masoudpanah S.M., Hasheminasari M. // *J. Electron. Mater.* 2020. V. 49. P. 1742.
<https://doi.org/10.1007/s11664-020-07943-z>
16. Volodchenkov A.D., Kodera Y., Garay J.E. // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 8276.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03323-z>
17. Cullity B.D., Graham C.D. *Domains and the magnetization process.* Wiley, 2009.
<https://doi.org/10.1002/9780470386323.ch9>
18. Kubo O., Ido T., Yokoyama H., Koike Y. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 8. P. 4280.
<https://doi.org/10.1063/1.334585>
19. Dho J., Lee E.K., Park J.Y., Hur N.H. // *J. Magn. Mater.* 2005. V. 285. № 1–2. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.07.033>
20. Соловьева Е.Д., Пашкова Е.В., Белоус А.Г. // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 11. С. 1378.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511100207>
21. Mozaffari M., Taheri M., Amighian J. // *J. Magn. Mater.* 2009. V. 321. № 9. P. 1285.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.106>
22. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Al-Khafaji H.I. et al. // *Materialia.* 2023. V. 32. P. 101898.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101898>
23. Jing Y., Jia L., Zheng Y., Zhang H. // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 57. P. 33388.
<https://doi.org/10.1039/C9RA06246G>
24. Davoodi A., Hashemi B. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 19. P. 5893.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.002>
25. Rahman M.L., Rahman S., Biswas B. et al. // *Helyon.* 2023. V. 9. № 3. P. e14532.
<https://doi.org/10.1016/j.helyon.2023.e14532>
26. Паньков В.В. // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 9. С. 1118.
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041333.79255.1f>
27. Kazin P.E., Trusov L.A., Zaitsev D.D., Tretyakov Y.D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 14. P. 2081.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609140010>
28. Shakirzyanov R.I., Volodina N.O., Kadyrzhanov K.K. et al. // *Materials.* 2023. V. 16. № 14. P. 5018.
<https://doi.org/10.3390/ma16145018>
29. Santos A.C., Ribeiro S. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 10. P. 11048.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.083>
30. Noi K., Suzuki K., Tanibata N. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 3. P. 1255.
<https://doi.org/10.1111/jace.15288>
31. Cho W.W., Kakimoto K., Ohsato H. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2005. V. 121. № 1–2. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.061>
32. Shi Z., Gao F., Zhu J. et al. // *J. Materiomics.* 2019. V. 5. № 4. P. 711.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.007>
33. Molaverdi F., Sarraf-Mamoory R., Yourdkhani A. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. № 25. P. 20194.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08838-x>
34. Chen L., Li J., Tu X. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. P. 20162.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08835-0>
35. Biswas M., An H., Choi S.M. et al. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 8. P. 10476.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.038>
36. Sebastian M.T., Jantunen H. // *Int. Mater. Rev.* 2008. V. 53. № 2. P. 57.
<https://doi.org/10.1179/174328008X277524>
37. Dai Y., Lan Z., Yu Z. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 540. P. 168443.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168443>
38. Sozeri H., Baykal A., Unal B. // *Phys. Status Solidi.* 2012. V. 209. № 10. P. 2002.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201228023>
39. Mehmedi Z., Sozeri H., Topal U., Baykal A. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 1395.
<https://doi.org/10.1007/s10948-014-2865-9>
40. Wang X., Zhang H., Shi L. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 163146.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163146>
41. Vidyawathi S.S., Amaresh R., Satapathy L.N. // *Bull. Mater. Sci.* 2002. V. 25. P. 569.
<https://doi.org/10.1007/BF02710553>
42. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Shakirzyanov R.I. et al. // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 316. P. 123625.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123625>
43. Huber C., Jahromy S.S., Birkelbach F. et al. // *Energy Sci. Eng.* 2020. V. 8. № 5. P. 1650.
<https://doi.org/10.1002/ese3.622>
44. Levin E.M., Roth R.S. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1964. V. 68. № 2. P. 189.
<https://doi.org/10.6028/jres.068A.019>
45. Doebelin N., Kleeberg R. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 5. P. 1573.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>

46. Zhao L., Lv X., Wei Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 332. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.056>
47. Soria G.D., Jenus P., Marco J.F. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 11777.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48010-w>
48. Saura-Muzquiz M., Eikeland A.Z., Stingaciu M. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 17. P. 9481.
<https://doi.org/10.1039/D0NR01728K>
49. Винник Д.А. Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот. Дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2017.
50. Topal U. // Mater. Sci. Eng. B. 2011. V. 176. № 18. P. 1531.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.019>
51. Канева И.И., Костишин В.Г., Андреев В.Г. и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. № 3. С. 183.
52. Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Трусов Л.А. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 10. С. 1287.
53. Thongmee S., Winotai P., Tang I.M. // Sci. Asia. 2003. V. 29. P. 51.
<https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2003.29.051>
54. Winotai P., Thongmee S., Tang I.M. // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. № 11. P. 1747.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00382-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00382-2)
55. Waroquiers D., Gonze X., Rignanese G.M. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 19. P. 8346.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02766>
56. Shannon R.T., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. № 5. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
57. Sehar F., Anjum S., Mustafa Z., Atiq S. // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2073.
<https://doi.org/10.1007/s10948-020-05452-y>
58. Basma H., Rahal H.T., Awad R. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 539. P. 168413.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168413>
59. Bai Y., Zhou J., Gui Z. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 450. № 1–2. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.122>
60. Shakoor S., Ashiq M.N., Malana M.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 362. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.03.038>
61. Pal M., Brahma P., Chakravorty D., Agrawal D.C. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 147. № 1–2. P. 208.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00061-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00061-5)
62. Venkataraju C., Satishkumar G., Sivakumar K. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2012. V. 23. P. 1163.
<https://doi.org/10.1007/s10854-011-0565-9>
63. Sanchez-De J.F., Bolarn-Miro A.M., Cortes-Escobedo C.A. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 3. P. 4033.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.056>

SYNTHESIS AND STUDY OF SUBMICRON BARIUM HEXAFERRITE CERAMICS OBTAINED BY LIQUID-PHASE LOW-TEMPERATURE SINTERING OF BaFe₁₂O₁₉ NANOPARTICLES

A. Yu. Mironovich^{a,*}, V. G. Kostishyn^a, H. I. Al-Khafaji^a, A. V. Timofeev^a,
E. S. Savchenko^a, and A. I. Ril^b

^aNational University of Science & Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia

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

*e-mail: amironovich24@gmail.ru

In this work, the problem of obtaining ceramic samples of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ with high values of coercivity was being solved. For this purpose, BaFe₁₂O₁₉ nanopowder with coercivity $H_c = 445$ kA/m was synthesized by hydrothermal synthesis. Sintering was carried out at low temperature (900°C) to preserve the grains in a single-domain state. To perform sintering at such a low temperature, B₂O₃ or Bi₂O₃ was added to the hexaferrite. The effect of the amount and type of additive on the phase composition, microstructure and magnetic properties of sintered hexaferrite was studied. It was shown that using Bi₂O₃ (in the form of 0.5, 1 or 3 wt.% of Bi(NO₃)₃) led to no changes in the phase composition, while addition of B₂O₃ (in the form of 0.5, 1 or 3 wt.% of H₃BO₃) resulted in partial transformation of hexaferrite into hematite α-Fe₂O₃. It was found that

with increasing concentration of Bi_2O_3 or B_2O_3 , the average grain size of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ increases, but does not exceed the critical single-domain size. This provides high H_c values of the sintered samples (370-420 kA/m), which makes them superior to most well-known brands of unsubstituted hexaferrites.

Keywords: barium hexaferrite, boron oxide, bismuth oxide, liquid-phase sintering, magnetic properties

УДК 541

ХРОМОФОРЫ ДИИМИН–Ni^{II}–КАТЕХОЛАТ НА ОСНОВЕ ЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО РЯДА: МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ, ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ЛИГАНД–ЛИГАНД, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2024 г. К. И. Пашанова^{a, *}, И. А. Якушев^b, Н. М. Лазарев^a, А. А. Золотухин^a,
Т. А. Ковылина^a, А. В. Климашевская^a, М. В. Арсеньев^a, О. В. Сулимова^b,
П. В. Дороватовский^c, А. В. Пискунов^a

^a Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Троицкая, 49,
Нижний Новгород, 603950 Россия

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

^c Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1,
Москва, 123182 Россия

*e-mail: pashanova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 08.05.2024 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 22.06.2024 г.

Получена серия хромофорных комплексов Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) (**1**), Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) (**2**) и Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) (**3**), где 3,6-Cat – 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолатный дианион, на основе 1,10-фенантролина (Phen), дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалина (DPQ) и дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназина (DPPZ). Хромофоры **1–3** имеют незначительно искаженное планарное строение координационного полиэдра и претерпевают фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос заряда лиганд–лиганд (ВЗМО_{донор} → НСМО_{акцептор}), демонстрируя высокоинтенсивное поглощение света видимого и ближнего ИК-диапазонов. Комплексы **1–3** характеризуются высокой термостабильностью и полнотой перехода в паровую фазу в условиях пониженного давления. Соединение **1** обладает высокой летучестью, что делает его подходящим кандидатом для дальнейшего тестирования при изготовлении оптоэлектрических устройств по технологии “испарение–осаждение”.

Ключевые слова: никель(II), катехолат, фенатролин, перенос заряда, РСА, термохимические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24110053, EDN: JMBCVV

ВВЕДЕНИЕ

Химия “функциональных красителей” [1] активно развивается благодаря широкому спектру решаемых с их помощью прикладных задач. К числу таких приложений можно отнести оптоволоконные технологии [2–4], получение люминесцентных [1, 5–7] и жидкокристаллических материалов [8, 9], конструирование преобразователей солнечной энергии [10–14], а также создание электрохромных стекол с поглощением света, модулируемым приложенным напряжением [15–18].

Одними из активно исследуемых в последние годы веществ, интенсивно поглощающих свет,

являются соединения с выраженным разделением заряда на молекулярном уровне по типу диполя (“донор–акцептор”) [19–22]. К числу перспективных классов указанных хромофоров следует отнести гетеролептические комплексы переходных металлов вида Д–М–А, где Д – лиганд-донор, М – металл, А – лиганд-акцептор. Как правило, это *бис*-лигандные производные металлов 10-й группы (Ni [22–28], Pd [28–33], Pt [33–35]), для которых характерно плоскоквадратное координационное окружение. Реже в качестве Д–М–А-хромофоров выступают координационно ненасыщенные соединения Cu [25, 36–40] и Co [23], стерическая загружен-

ность лигандных систем которых стабилизирует четырехкоординированное состояние металлоцентра без существенного тетраэдрического искажения [23, 25, 39, 40]. Яркими примерами соединений D–M–A являются металлокомплексы на основе платформ α -дииминового и *o*-бензохинонового типов, так называемые хромофоры “диимин–M^{II}–катехолат” [22–28, 31–33]. В подобных соединениях поглощение электромагнитного излучения является движущей силой переноса заряда между взаимно планарными молекулярными орбиталями – ВЗМО электрононасыщенного и НСМО электронодефицитного органических фрагментов [22, 24–26]. Преимуществами D–M–A-хромофоров являются относительная легкость “сборки” молекулы и эффективное разделение зарядов за счет наличия *d*-элемента в качестве линкера. Как правило, перенос заряда “лиганд–лиганд” в D–M–A-хромофорах характеризуется относительно низкой энергией, весьма чувствительной к изменению электронных свойств лигандных систем. Как следствие, вышеупомянутые металлокомплексы обладают эффективным поглощением (коэффициент экстинкции $\epsilon = 10^3\text{--}10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) электромагнитного излучения в видимой и ближней ИК-областях электронных спектров поглощения (ЭСП) [22, 24–26]. Учитывая, что излучение ближнего ИК-диапазона составляет ~45% солнечной энергии [41], такие хромофоры важны при создании преобразователей солнечной энергии. Перспективным также представляется внедрение электрохромных БИК-хромофоров в оптоволоконные технологии, работающие в диапазоне телекоммуникационных длин волн [42, 43]. Современные оптоэлектронные устройства основаны на принципе многослойности, при этом экономически выгодны материал-экономные технологии, предполагающие использование нано- и микрослоев. Одной из ключевых технологий послойного формирования устройства является комбинация многократно повторяющихся процессов испарения вещества и осаждения его на подложку. Успешное применение технологии “испарение–осаждение” невозможно без изучения термического поведения рабочего вещества, а именно: термостабильности, фазовых превращений, летучести и состава паровой фазы.

К настоящему времени накоплена обширная библиотека хромофоров типа D–M–A. В то же время термохимические исследования и апробация фотовольтаической активности комплексов с переносом заряда представлены единичными работами [44]. В рамках настоящей работы осуществлена настройка энергии переноса заряда “лиганд–лиганд” в ряду хромофоров “диимин–M^{II}–катехолат” путем модификации электронных свойств акцепторного лиганда фенантролинового типа. Так, получены соединения Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) (**1**), Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) (**2**) и Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) (**3**), где 3,6-Cat – 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолат, Phen – 1,10-фенантролин, DPQ – дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалин, DPPZ – дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин. Изучены оптические свойства полученных хромофоров **1–3**, а также их термическое поведение в зависимости от кристаллического строения и природы межмолекулярных взаимодействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов **1–3** и последующие манипуляции проводили в атмосфере аргона. Образцы металлокомплексов **1–3**, предназначенные для элементного анализа, записи ЭСП в растворах и термохимических исследований очищали перекристаллизацией, после чего сушили от следов растворителя при температуре 120–130°C при пониженном давлении форвакуумного насоса. Для записи ЭСП суспензий хромофоров **1–3** (в вазелиновом масле) использовали образцы продуктов **1** · ТГФ, **2** · CH₂Cl₂, **2** · C₇H₈ и **3** без дополнительного осушения.

Синтез комплексов Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) (1**), Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) (**2**) и Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) (**3**).** К раствору Ni(cod)₂ (0.5 г, 1.8 ммоль) в толуоле (15 мл) добавляли эквимолярное количество соответствующего диимина (0.33 г, 1.8 ммоль Phen; 0.42 г, 1.8 ммоль DPQ; 0.51 г, 1.8 ммоль DPPZ) в том же растворителе (15 мл). Полученные реакционные смеси перемешивали в течение 1 ч без нагрева, наблюдая смену цвета раствора до коричнево-лилового, фиолетового или болотного в случае интермедиатов с Phen, DPQ и DPPZ соответственно. Добавление раствора 3,6-DTBQ (0.4 г, 1.8 ммоль) в толуоле (10 мл) с последующим перемешиванием в течение 30 мин способствовало изменению

окраски реакционных смесей на темно-синюю, болотно-зеленую и темно-болотную (комплексы **1–3** соответственно). При этом происходило формирование мелкокристаллического игольчатого темно-синего (соединения **1** и **2**) либо синевато-зеленого осадка (производное **3**). Для полноты выпадения осадка комплекса **3** толуол был заменен дихлорметаном. Образовавшиеся мелкокристаллические продукты были собраны на стеклянном фильтре Шотта и промыты гексаном (10 мл). Во время фильтрования изначально темно-синий осадок комплекса **2** приобретал темно-бордовый цвет.

Выход комплекса **1** 0.66 г (79%).

Найдено для C₂₆H₂₈N₂NiO₂, %: С 67.83; Н 6.32; N 5.99.

Вычислено для C₂₆H₂₈N₂NiO₂, %: С 68.00; Н 6.15; N 6.10.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, (CD₃)₂SO, 20°C, δ, м.д.): 1.37 (tBu, 18H), 5.99 (CH_{Ar}, 2H), 8.07 (CH_{Ar}, 2H), 8.15 (CH_{Ar}, 2H), 8.73 (CH_{Ar}, 1H, J = 1.03), 8.75 (CH_{Ar}, 1H, J = 0.82), 8.77 (CH_{Ar}, 1H, J = 0.63), 8.80 (CH_{Ar}, 1H, J = 0.73).

ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 469 сл, 495 ср, 505 ср, 530 ср, 563 сл, 611 с, 646 с, 712 с, 748 ср, 765 с, 776 с, 812 ср, 835 с, 883 ср, 926 ср, 941 ср, 981 с, 1027 ср, 1047 ср, 1091 сл, 1109 сл, 1145 с, 1171 ср, 1207 ср, 1221 сл, 1245 с, 1263 с, 1307 сл, 1324 сл, 1350 ср, 1407 с, 1426 ср, 1435 ср, 1483 ср, 1512 сл, 1553 ср, 1591 ср, 1607 сл, 1628 сл, 1673 сл, 1797 сл, 1897 сл, 1927 сл, 1959 сл, 3079 ср.

Выход комплекса **2** 0.9 г (97%).

Найдено для C₂₈H₂₈N₄NiO₂, %: С 65.48; Н 5.61; N 10.68.

Вычислено для C₂₈H₂₈N₄NiO₂, %: С 65.78; Н 5.52; N 10.96.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl₃, 20°C, δ, м.д.): 1.25 (tBu, 9H), 1.53 (tBu, 9H), 6.35 (CH_{Ar}, 1H), 7.16 (CH_{Ar}, 2H), 7.18 (CH_{Ar}, 2H), 7.22 (CH_{Ar}, 1H), 7.81 (CH_{Ar}, 1H), 8.97 (CH_{Ar}, 1H), 9.08 (CH_{Ar}, 1H), 9.32 (CH_{Ar}, 1H, J = 7.71).

ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 472 сл, 510 ср, 528 ср, 572 сл, 610 ср, 643 ср, 714 ср, 722 с, 781 ср, 810 с, 854 ср, 940 ср, 984 с, 1026 ср, 1087 ср, 1132 сл, 1147 ср, 1171 сл, 1207 ср, 1248 с, 1266 с, 1282 сл, 1345 сл, 1412 с, 1485 сл, 1593 сл, 1616 сл, 1810 сл, 1919 сл, 1944 сл, 1971 сл, 3075 сл, 3088 сл.

Выход комплекса **3** 0.9 г (88%).

Найдено для C₃₂H₃₀N₄NiO₂, %: С 68.08; Н 5.64; N 10.10.

Вычислено для C₃₂H₃₀N₄NiO₂, %: С 68.47; Н 5.39; N 10.46.

Вследствие ограниченной растворимости соединения не удалось провести ЯМР-исследования.

ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 472 сл, 513 ср, 530 ср, 554 сл, 561 сл, 581 ср, 613 с, 621 ср, 650 с, 725 с, 745 с, 766 ср, 792 ср, 814 с, 853 сл, 906 сл, 930 ср, 944 с, 987 с, 1036 ср, 1076 ср, 1092 сл, 1124 ср, 1147 ср, 1176 ср, 1205 ср, 1251 с, 1272 с, 1288 ср, 1303 сл, 1310 сл, 1350 с, 1410 с, 1485 ср, 1527 сл, 1546 ср, 1586 ср, 1607 ср, 1807 сл, 1833 сл, 1925 ср, 1952 ср, 1981 ср, 2300 сл, 3026 ср, 3077 ср.

Коммерчески доступные реактивы Ni(cod)₂ и 1,10-фенантролин (Phen) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали и сушили в соответствии с методиками [45]. 3,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (3,6-DTBQ) [46], дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалин (DPQ) [47], дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин (DPPZ) [47] были получены по известным методикам.

Элементный анализ проводили на приборе Elementar Vario el Cube. ИК-спектры записывали в вазелиновом масле с применением кювет из КВг на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000–450 см⁻¹). ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo 300 MHz. Электронные спектры поглощения растворов комплексов **1–3** были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Электронные спектры суспензий комплексов в вазелиновом масле записывали на спектрофотометре СФ-2000.

РСА. Рентгеноструктурный анализ комплексов **1** · ТГФ, **2** · С₇Н₈ и **3** выполнен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ- и ω-сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 К (150 К для кристаллов соединения **3**) с длиной волны рентгеновского излучения λ = 1.54178 Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates IμS 3.0. Набор дифракционных данных для соединения **2** · СН₂Сl₂ получен на канале вывода синхротронного излучения станции “Белок” [48] Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском

центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия) при 100 К ($\lambda = 0.74503 \text{ \AA}$). Первичное определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей отражений выполнено с помощью пакета программ Bruker APEX3 [49]. Поправка на поглощение экспериментальных интенсивностей отражений сделана по программе SADABS [50] для структур **1** · ТГФ, **2** · C₇H₈, **3**. В случае **2** · CH₂Cl₂ обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного комплекса XDS [51].

Структуры **1–3** расшифрованы прямыми методами [52] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [53] для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [53] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [54]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. S1. Полные кристаллографические данные для соединений **1** · ТГФ (2322793), **2** · CH₂Cl₂ (2339406), **2** · C₇H₈ (2339407) и **3** (2339408) депонированы в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. ДСК-эксперименты были выполнены на калориметре DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) с использованием алюминиевых тиглей в следующих условиях: скорость потока азота 20 см³/мин, скорость нагрева 10 град/мин, температурный интервал 300–800 К.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария) с применением открытых корундовых тиглей в атмосфере азота (50 см³/мин) при скорости нагрева 5 град/мин в температурном интервале 300–800 К.

Масс-спектрометрия с электронным ударом. Состав паровой фазы соединений **1–3** определяли на хромато-масс-спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation, США) с помощью метода прямого ввода образца

(давление в камере ионизации $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.). Температура каждого образца повышалась от 323 до 723 К со скоростью 50 град/мин. Через каждые 0.8 с регистрировали масс-спектры в диапазоне 50–1000 массовых чисел. Энергия ионизации электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов – 503 К.

Эффузионный метод Кнудсена. Для тестирования летучести хромофоров **1–3** и определения температурной зависимости давления насыщенного пара соединения **1** использовали классический эффузионный метод Кнудсена, методика которого описана в работе [55]. Образец помещали в эффузионную камеру из нержавеющей стали с эффузионным отверстием, имеющим следующие характеристики: длина – 0.050 мм, диаметр – 0.35 мм, отношение площади испарения – 660, т.е. дна эффузионной камеры и эффузионного отверстия. Нагрев эффузионной камеры осуществляли при пониженном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Температуру в камере измеряли с помощью Pt/Rh-термопары ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Количество сублимировавшего соединения оценивали с помощью весов Мак-Бена через равные промежутки времени. Чувствительность весов определяли как (1.0162 ± 0.0002) г на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8), что было установлено при взвешивании стандартных грузов. Давление насыщенных паров комплекса **1** рассчитывали по формуле:

$$p = 17.14 [\Delta m / (KS t)] \cdot \sqrt{(T/M)},$$

где p – давление пара, мм рт. ст.; Δm – изменение массы камеры с веществом, г; S – площадь эффузионного отверстия, см²; K – коэффициент Клаузинга; $KS = 8.14 \times 10^{-4}$ см²; t – время эффузии, с; T – температура эксперимента, К; M – молярная масса исследуемого вещества, г/моль.

Коэффициент Клаузинга (K), оценивающий сопротивление эффузионного отверстия потоку пара, был найден по уравнению $K = 1/[1+0.5(l/r)]$ при $0 < l/r \leq 1.5$.

Методы квантово-химических расчетов. Расчеты были выполнены с помощью программы Gaussian 09 [56] на уровне B3LYP с поправками Grimme D3BJ с базисом 6-311++G(2d,2p). Локализация стационарных точек осуществлена путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о том, что молекулы находятся в мини-

муме потенциальной энергии. Вклад групп атомов в молекулярные орбитали определен с помощью программы GaussSum 3.0 [57]. Для проведения расчетов электронных спектров синтезированных соединений методом TD-DFT использован функционал mPW1PW91, который, как показали исследования [58], хорошо зарекомендовал себя при расчете вертикальных электронных переходов в системах с переносом заряда. Рассчитаны первые 30 переходов. Учет неспецифического влияния растворителя выполнен в модели CPCM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гетеролептические комплексы никеля **1–3** (рис. 1а) на основе лигандных систем хинонового и фенантролинового типов получены в ходе двустадийной реакции в условиях пониженного давления форвакуумного насоса. В качестве исходного металлсодержащего агента использован *бис*(циклооктадиен) никеля(0) Ni(cod)₂ как менее токсичная и более удобная с препаративной точки зрения альтернатива [24, 25] тетракарбонилникеля(0) Ni(CO)₄ [23].

Первая стадия синтеза подразумевает обменное взаимодействие эквимольных количеств Ni(cod)₂ и соответствующего диимина с образованием дииминсодержащего металлокомплексного интермедиата. Вторая стадия является окислительно-восстановительным процессом (рис. 1), протекающим между полученным интермедиатом и стехиометрическим количеством хинона с восстановлением последнего до дианионной катехолатной формы и окислением металлоцентра до Ni^{II}.

Металлокомплексы **1–3** получены с высоким выходом (рис. 1) и являются, по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, аналитически чистыми продуктами. Молекулярное и кристаллическое строение, а также электронная структура изученных соединений **1–3** установлены методом рентгеноструктурного анализа. Параметры рентгеноструктурных экспериментов и кристаллографические данные представлены в табл. S1. Избранные метрические параметры молекул металлокомплексов **1–3** приведены в табл. 1.

Монокристаллы соединений Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) и Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) состава **1** · ТГФ

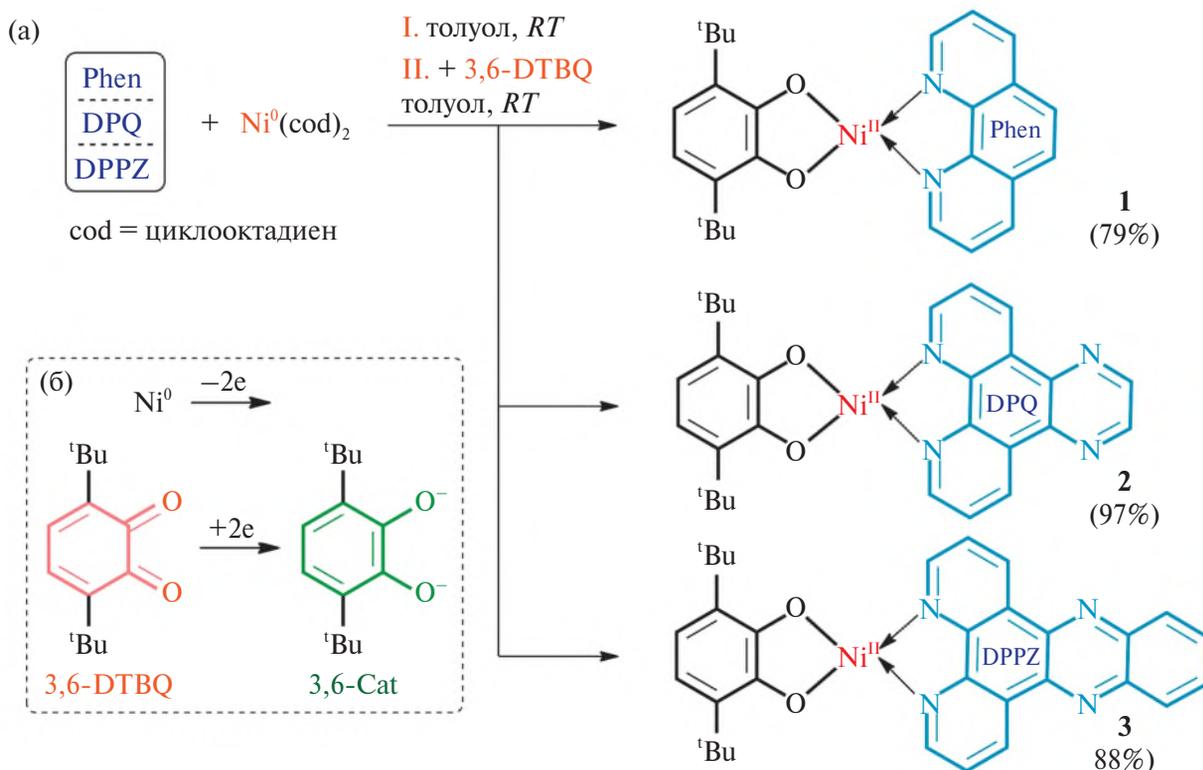


Рис. 1. Синтез фенантролинсодержащих комплексов Ni^{II} **1–3**.

Таблица 1. Избранные длины связей в комплексах Ni^{II} **1**–**3**

1 · ТГФ(А)*		1 · ТГФ		3	2 · CH ₂ Cl ₂	2 · C ₇ H ₈	
связь	d, Å	связь	d, Å			связь	d, Å
Параметры координационного узла							
Ni(2)–O(1A)	1.815(3)	Ni(1)–O(1)	1.814(3)	1.808(2)	1.8154(19)	Ni(1)–O(1)	1.8143(16)
Ni(2)–O(2A)	1.821(3)	Ni(1)–O(2)	1.823(3)	1.812(2)	1.8077(19)	Ni(1)–O(1)**	1.8143(16)
Ni(2)–N(1A)	1.904(3)	Ni(1)–N(1)	1.895(3)	1.898(3)	1.893(2)	Ni(1)–N(1)	1.8895(19)
Ni(2)–N(2A)	1.902(3)	Ni(1)–N(2)	1.898(3)	1.888(3)	1.892(2)	Ni(1)–N(1)**	1.8895(19)
Параметры хелатного цикла							
O(1A)–C(1A)	1.351(5)	O(1)–C(1)	1.359(5)	1.349(4)	1.360(3)	O(1)–C(1)	1.358(3)
O(2A)–C(2A)	1.359(5)	O(2)–C(2)	1.354(5)	1.366(4)	1.357(3)	O(1)–C(1)**	1.358(3)
N(1A)–C(15A)	1.327(5)	N(1)–C(15)	1.324(6)	1.330(4)	1.335(4)	N(1)–C(7)	1.339(3)
N(1A)–C(19A)	1.363(5)	N(1)–C(19)	1.359(5)	1.355(4)	1.360(3)	N(1)–C(11)	1.356(3)
N(2A)–C(23A)	1.361(5)	N(2)–C(23)	1.368(6)	1.360(4)	1.362(3)	N(1)–C(11)**	1.356(3)
N(2A)–C(26A)	1.335(5)	N(2)–C(26)	1.323(6)	1.341(4)	1.331(4)	N(1)–C(7)**	1.339(3)
Параметры фенильного кольца катехолата							
C(1A)–C(2A)	1.404(6)	C(1)–C(2)	1.411(6)	1.402(4)	1.410(4)	C(1)–C(1)**	1.412(4)
C(2A)–C(3A)	1.396(6)	C(2)–C(3)	1.416(6)	1.402(5)	1.405(4)	C(1)–C(2)	1.405(3)
C(3A)–C(4A)	1.407(6)	C(3)–C(4)	1.401(6)	1.399(5)	1.398(4)	C(2)–C(6)	1.399(3)
C(4A)–C(5A)	1.386(6)	C(4)–C(5)	1.385(6)	1.378(5)	1.400(4)	C(6)–C(6)**	1.384(5)
C(5A)–C(6A)	1.390(6)	C(5)–C(6)	1.407(6)	1.404(5)	1.402(4)	C(2)–C(6)**	1.399(3)
C(1A)–C(6A)	1.414(6)	C(1)–C(6)	1.390(6)	1.403(4)	1.398(4)	C(1)–C(2)**	1.405(3)

*Метрические параметры молекулы А (указана как **1** · ТГФ(А)) – одной из двух кристаллографически независимых молекул продукта состава **1** · ТГФ, вторая молекула указана в таблице без дополнительного буквенного обозначения как **1** · ТГФ.

**Симметрично эквивалентные положения атомов.

(темно-синие крупные иглы, моноклинная пр. гр. $P2_1/c$) и **3** (мелкие иглы болотного цвета, тетрагональная пр. гр. $I4_1/a$) были выращены путем медленного охлаждения горячего раствора соответствующего металлокомплекса в тетрагидрофуране (для **1**) или толуоле (для **3**). В случае производного Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) было получено два типа монокристаллов. Продукт состава **2** · CH₂Cl₂ представляет собой темно-синие игольчатые кристаллы (моноклинная пр. гр. $C2/c$), полученные перекристаллизацией из дихлорметана осадка, первоначально выделенного из реакционной смеси. Монокристаллы состава **2** · C₇H₈ (C₇H₈ – толуол) были выращены в ходе перекристаллизации продукта **2** · CH₂Cl₂: до-

бавление толуола к предварительно осушенному темно-синему осадку приводит к формированию темно-бордового кристаллического продукта (монокристаллы прямоугольной формы, орторомбическая пр. гр. $Cmcm$). Следует отметить, что превращение продукта **2** · CH₂Cl₂ в продукт **2** · C₇H₈ протекает быстро и нацело (в течение 10–15 мин) и не требует полного растворения осадка **2** · CH₂Cl₂ в толуоле.

Донорная лигандная система 3,6-Cat металлокомплексов **1** и **2** имеет параметры, типичные для классических катехолатных дианионов (C–O 1.32–1.39 Å, C–C 1.39–1.41 Å [59]), и ковалентно связана с атомом Ni^{II} (табл. 1). Параметры хелатного цикла акцепторной дииминовой части

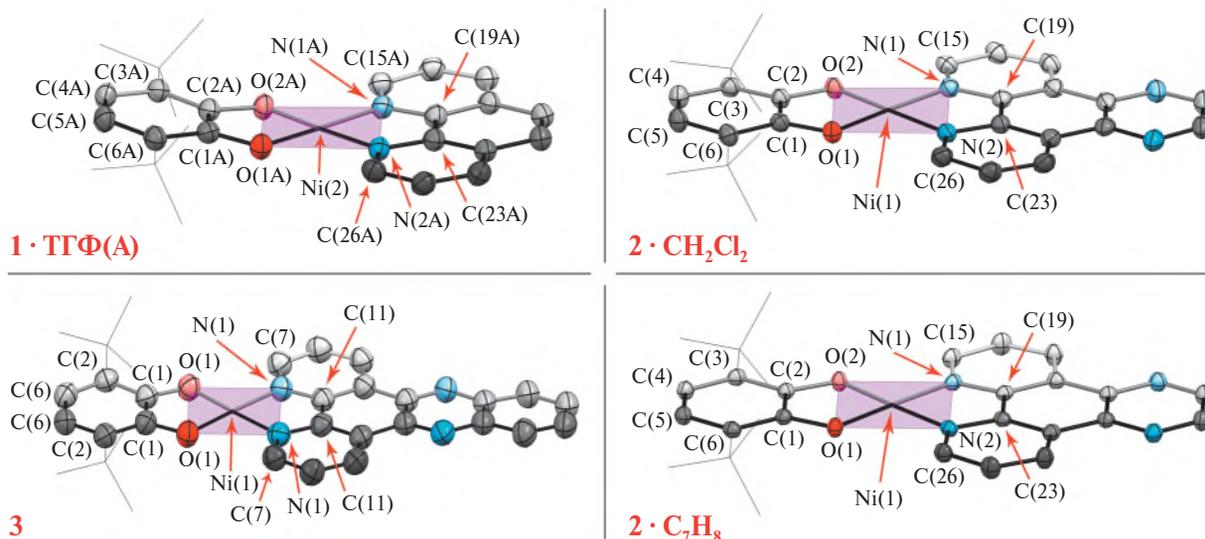


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов Ni^{II} 1–3 (указаны координационные полиэдры). Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50% (атомы водорода и *трет*-бутильные заместители не показаны).

Таблица 2. Избранные параметры молекулярной геометрии для комплексов Ni^{II} 1–3

Параметр	1 · TGФ	1 · TGФ(A)*	2 · CH ₂ Cl ₂	2 · C ₇ H ₈	3
τ4	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
Угол “плоскость катехолата–плоскость диимина”, °	6.99	8.49	1.10	0*	2.75
Угол “(ОМО)–(NMN)”, град	1.58	2.34	1.09	0*	0.47
Отклонение металлоцентра от плоскости N ₂ O ₂ , Å	0.011	0.024	0.011	0*	0.005

*Молекула симметрична и планарна.

(Phen, DPQ или DPPZ), связанной с металлоцентром посредством донорно-акцепторного взаимодействия (табл. 1), близки к таковым в металлокомплексах с лигандами фенантролинового типа [30, 40]. В целом картина распределения длин связей является типичной для Д–М–А-хромофоров вида “диимин–Ni^{II}–катехолат” [22, 24–26].

Геометрия координационного узла молекул соединений 1–3 может быть описана как плоскоквадратная (рис. 2) с незначительным тетраэдрическим искажением (см. значения параметра τ₄ в табл. 2).

Использование склонных к образованию л-стекинга фенантролиновых лигандов умеренной протяженности (Phen и DPQ) обусловило схожее псевдослоистое кристаллическое строение в случае продуктов 1 · TGФ и 2 · CH₂Cl₂, а также иде-

альную слоистую упаковку в 2 · C₇H₈ (рис. 3). Среднее расстояние между псевдослоями/слоями составляет ~3.4 (1 · TGФ и 2 · C₇H₈) и 3.3 Å (2 · CH₂Cl₂) с включением сольватных молекул тетрагидрофурана, толуола и дихлорметана соответственно.

Кристаллическая упаковка 1 · TGФ и 2 · CH₂Cl₂ сформирована “стопками” молекул, связанных межмолекулярными взаимодействиями (рис. 4), при этом расположение молекул минимизирует отталкивание *трет*-бутильных заместителей, а фенантролиновые лиганды соседних молекул расположены друг над другом со значительным смещением. Помимо водородных связей (табл. 3) сколько-нибудь значимых контактов между соседними стопками молекул не наблюдается. В стопках молекул продуктов 1 · TGФ и 2 · CH₂Cl₂ можно выделить единичные мотивы,

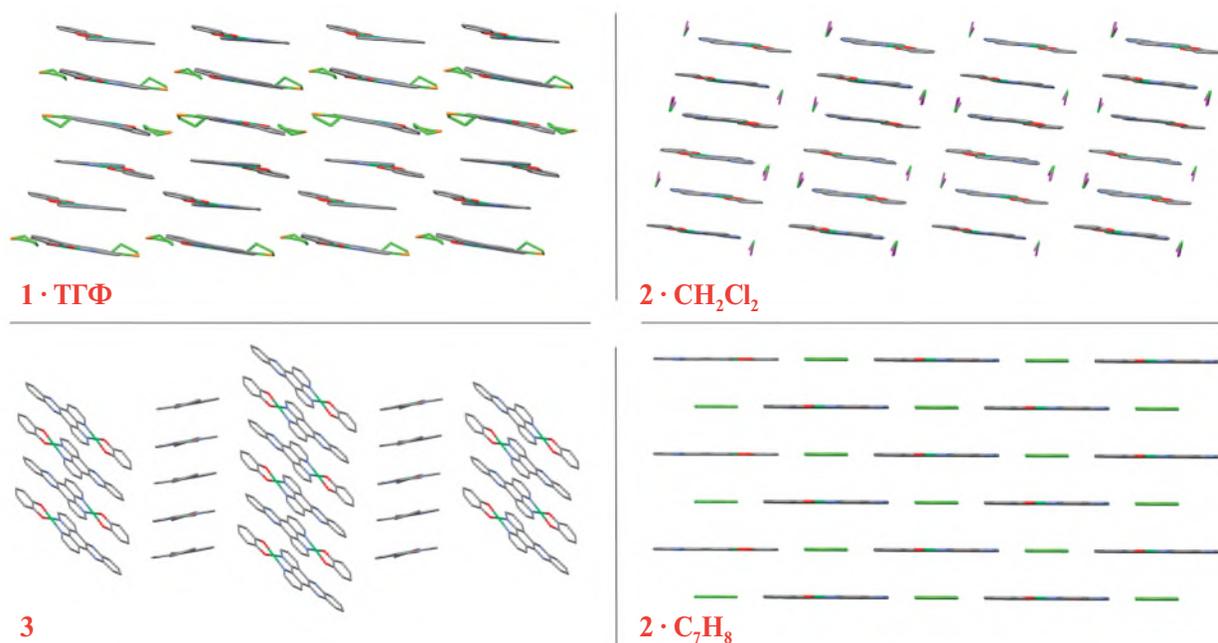


Рис. 3. Фрагменты кристаллических упаковок комплексов Ni^{II} 1–3 (атомы водорода и *tert*-бутильные заместители не показаны).

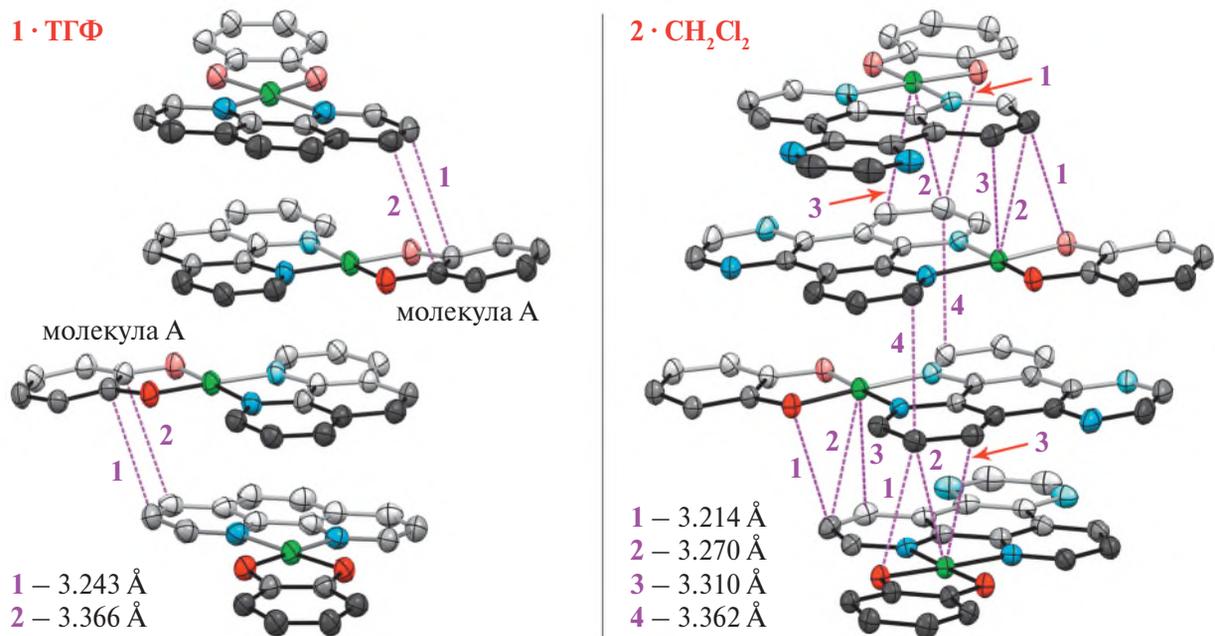


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в стопках молекул продуктов 1 · ТГФ и 2 · CH₂Cl₂. Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50% (атомы водорода и *tert*-бутильные заместители не показаны).

состоящие из четырех молекул (рис. 4), причем в случае соединения 1 · ТГФ мотив сформирован кристаллографически независимыми молекулами 1 · ТГФ и 1 · ТГФ(А), по две каждого вида (рис. 4). Центральные молекулы единичных мотивов производных 1 · ТГФ и 2 · CH₂Cl₂ рас-

положены по схеме “голова к хвосту” со значительным смещением, препятствующим реализации π-стекинга. В результате в случае продукта 2 · CH₂Cl₂ отмечен один вид ван-дер-ваальсовых взаимодействий C(15)⋯C(25) (табл. 3) между DRQ-лигандами, тогда как центральные молеку-

лы единичных мотивов в **1** · ТГФ можно считать не взаимодействующими друг с другом.

Всего два вида коротких контактов — C(1A)···C(24) и C(2A)···C(25) (табл. 3) реализуются в стопках молекул **1** · ТГФ между катехолатным фрагментом центральной молекулы и дииминовой частью периферийной молекулы каждого единичного мотива (рис. 4). Напротив, между центральной и периферийной молекулами единичного мотива продукта **2** · CH₂Cl₂ наблюдается выраженный эффект межмолекулярного связывания с вовлечением металлоцентра, DPQ-лиганда и хелатного цикла катехолатного дианиона (табл. 3, рис. 4). Наблюдаемое различие в степени межмолекулярного связывания продуктов **1** · ТГФ и **2** · CH₂Cl₂ объясняется соотношением протяженности лигандных π-систем и их стерической затрудненности: последняя остается неизменной, тогда как в случае **1** · ТГФ с наименее объемным Phen-лигандом наличие в молекуле *трет*-бутильных заместителей способствует большему “разрежению” кристаллической упаковки и минимизации межмолекулярных взаимодействий.

В отличие от производных **1** · ТГФ и **2** · CH₂Cl₂, кристаллическое строение продукта **2** · C₇H₈ можно считать идеально слоистым (рис. 3), что достигается вовлечением сольватных молекул толуола в межмолекулярное связывание. Так, каждая молекула металлокомплекса **2** связана с четырьмя соседними молекулами толуола (рис. 5): 1) в пределах одного слоя DPQ-лиганд взаимодействует с метильной группой одной молекулы растворителя (H(13)···H(5SB), табл. 3), а фенильный фрагмент катехолатного дианиона — с фенильным кольцом второй молекулы толуола (C(6)···H(4S), H(6)···H(4S), табл. 3); 2) молекула комплекса **2** заключена между двумя молекулами толуола соседних слоев таким образом, что фенильное кольцо растворителя накрывает хелатный цикл DPQ-лиганда, не взаимодействуя с ним, тогда как метильная группа связана ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с хелатным циклом катехолатного дианиона (табл. 3, рис. 5). Слои в соединении **2** · C₇H₈ также связаны межмолекулярными контактами C(6)···C(13) между пиразинным фрагментом DPQ-лиганда и фенильным кольцом катехолатного дианиона соседних молекул, расположенных по схеме “голо-

ва к хвосту” с полным смещением относительно друг друга.

Молекула металлокомплекса **3** за счет наличия значительно удлиненной π-системы DPPZ-лиганда характеризуется наибольшей степенью протяженности в ряду производных **1–3**, что привело к смене типа кристаллического строения данного соединения. Так, комплекс **3** имеет бессольватную кристаллическую структуру, в которой стопки молекул упакованы по типу “елочки” (рис. 3). В пределах каждой стопки молекул наблюдаются слабые межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся между *трет*-бутильными заместителями катехолатных дианионов и DPPZ-лигандов (H(13A)···C(29), H(8C)···N(4), табл. 3). Расстояния между плоскостями молекул (без учета *трет*-бутильных заместителей) комплекса **3** в стопках неодинаковы и составляют 3.4 либо 3.5 Å. В отличие от продуктов **1** · ТГФ, **2** · CH₂Cl₂ и **2** · C₇H₈, молекулы соседних стопок которых связаны лишь водородными связями (табл. 3), в металлокомплексе **3** между стопками молекул реализуются короткие C···H-взаимодействия (C(4)···H(25) и C(5)···H(25), табл. 3). В частности, каждая молекула соединения **3** связана с тремя молекулами из трех разных соседних стопок.

Фенантролинсодержащие хромофоры Ni^{II} **1–3** обладают эффективным поглощением света как в растворе (рис. 6, 7), так и в конденсированном состоянии (рис. S1), демонстрируя в ЭСП высокоинтенсивные полосы переноса заряда “лиганд–лиганд”, охватывающие видимый диапазон спектра и частично БИК-область.

Примечательно, что энергия переноса заряда практически неизменна для Ni^{II}-хромофора на базе одного и того же донорного лиганда (в нашем случае 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолата 3,6-Cat) при сочетании его с незамещенными 1,10-фенантролином Phen (комплекс **1**, E = 1.92 эВ) или 2,2'-дипиридилем *biru* ([24], λ_{max} = 640 нм в растворе ТГФ, 1.94 эВ). С увеличением акцепторности фенантролинового лиганда (Phen < DPQ < DPPZ) происходит закономерное уменьшение энергии HСМО_{акцептор} и, соответственно, энергии фотоиндуцированного переноса заряда “лиганд–лиганд” в ряду комплексов Ni^{II} **1–3**. Аналогичная ситуация реализуется для производных Cu^{II} [40] с идентичным лигандным окружением (табл. 4).

Таблица 3. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов Ni^{II} 1–3

1 · ТГФ		2 · CH ₂ Cl ₂		2 · C ₇ H ₈		3	
Контакт	Å	Контакт	Å	Контакт	Å	Контакт	Å
Взаимодействия в стопках молекул (для 1 · ТГФ, 2 · CH ₂ Cl ₂ и 3)/между слоями (для 2 · C ₇ H ₈)							
C(1A)···C(24)	3.366	Ni(1)···C(24)	3.310	C(6)···C(13)	3.388	H(13A)···C(29)	2.890
C(2A)···C(25)	3.243	Ni(1)···C(25)	3.270			H(8C)···N(4)	2.552
		O(1)···C(25)	3.214				
		C(15)···C(25)	3.362				
		N(3)···H(14A)	2.722				
Взаимодействия между молекулами соседних стопок (для 1·ТГФ, 2·CH ₂ Cl ₂ и 3)/в пределах слоя (для 2·C ₇ H ₈)							
H(12A)···H(25)	2.317	H(10A)···H(28)	2.399	H(9)···H(9)	2.282	C(4)···H(25)	2.865
H(20)···H(10F)	2.370					C(5)···H(25)	2.728
						H(12B)···H(12B)	2.266
Взаимодействия с молекулами растворителя							
H(17A)···C(2S)	2.851	C(5)···H(1B)	2.666	O(1)···H(5SA)	2.681		
H(17A)···H(2SA)	2.374	C(6)···H(1B)	2.779	C(1)···H(5SA)	2.808		
H(24A)···H(5SA)	2.394			C(6)···H(4S)	2.854		
				H(6)···H(4S)	2.250		
				H(13)···H(5SB)	2.357		

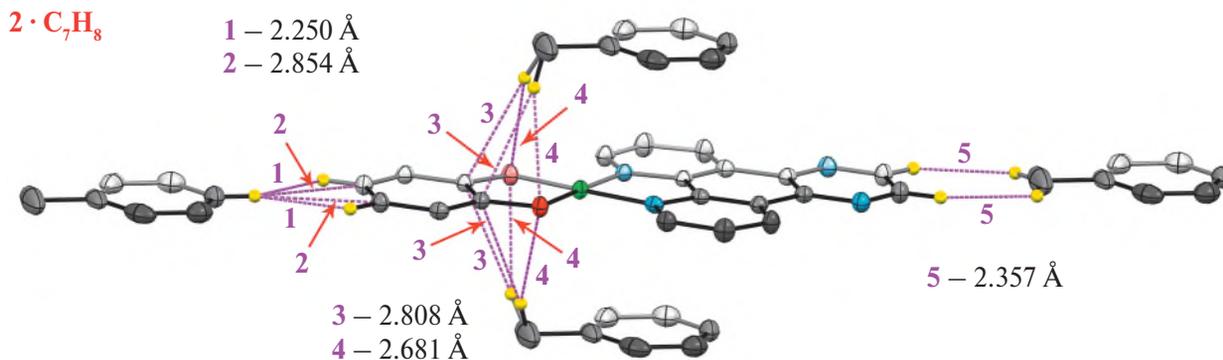


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия между молекулами комплекса и растворителя в продукте 2 · C₇H₈. Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50% (атомы водорода и *трет*-бутильные заместители не показаны).

Недавно на примере хромофоров (3,6-Cat)M^{II}(bipy^tBu), где M^{II} = Cu^{II} и Ni^{II}, bipy^tBu = 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-дипиридил, было показано [25], что природа металлоцентра при неизменности лигандного окружения и геометрии координационного узла также оказывает влияние на энергию электронного перехода

“лиганд–лиганд”. Так, батохромный сдвиг полосы поглощения, соответствующей процессу переноса заряда, при переходе от Cu^{II}-к Ni^{II}-дипиридилсодержащему производному составляет 34 нм, что соответствует 0.12 эВ. Сравнимое по величине уменьшение энергии переноса заряда наблюдается и в случае фенан-

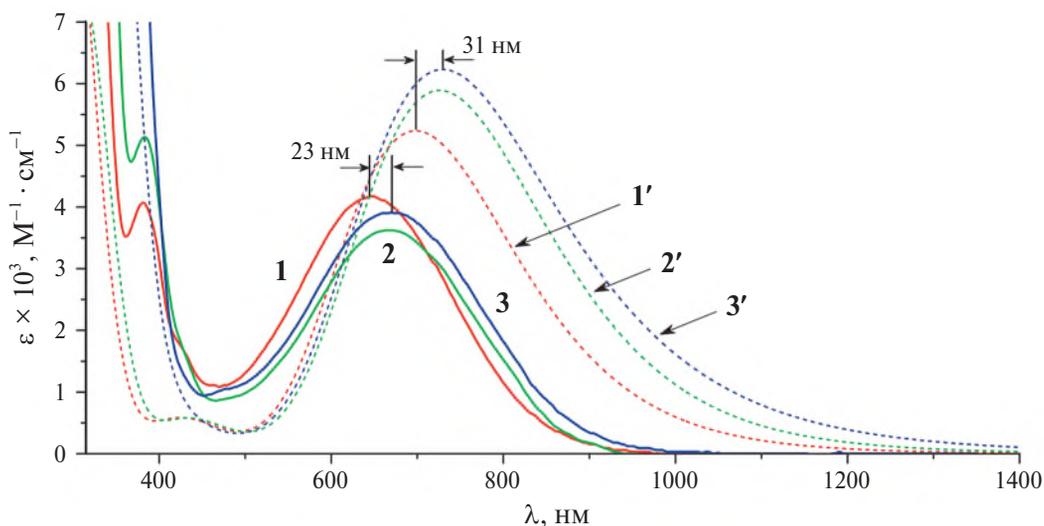


Рис. 6. Экспериментальные (1–3) и теоретически рассчитанные (1’–3’) ЭСП комплексов Ni^{II} 1–3 в ТГФ.

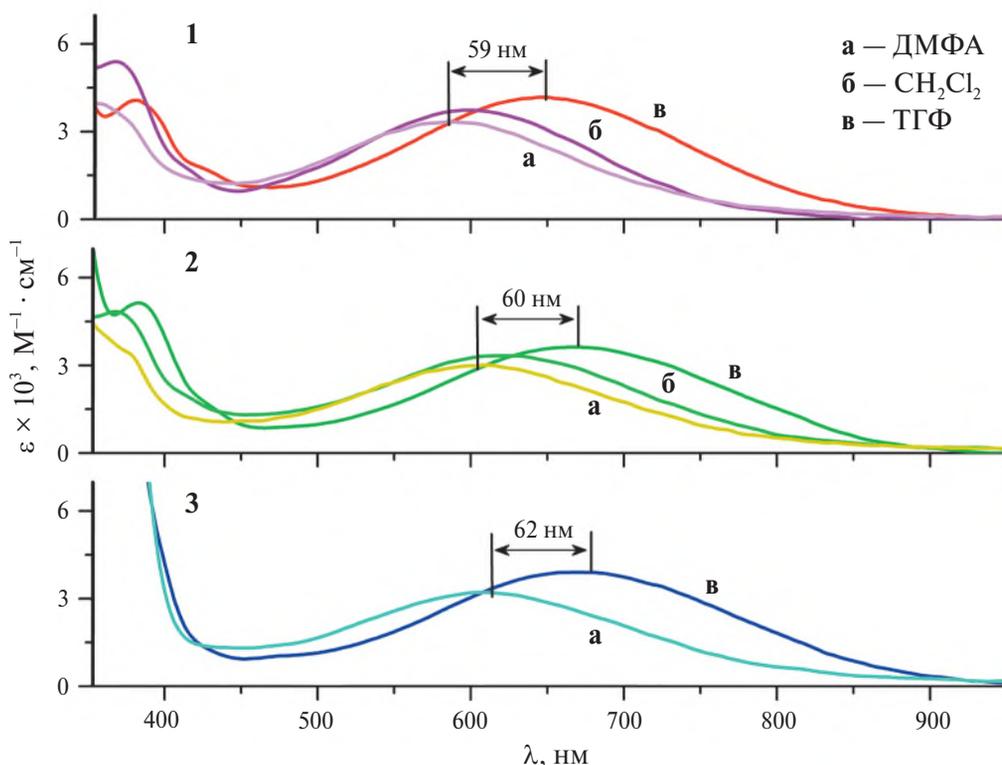


Рис. 7. Сольватохромный эффект полосы переноса заряда “лиганд–лиганд” в ЭСП комплексов Ni^{II} 1–3.

тролинсодержащих хромофоров Cu^{II} [40] и Ni^{II} 1–3: 0.09, 0.08 и 0.08 эВ для производных Phen, DPQ и DPPZ, что отвечает смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область спектра на 31, 25 и 26 нм соответственно (табл. 4, в растворе ТГФ).

ЭСП хромофоров 1–3 отличаются выраженным отрицательным сольватохромным эффектом (рис. 7), который заключается в гипсохромном смещении полосы переноса заряда “ли-

ганд–лиганд” при уменьшении полярности растворителя. Так, сольватохромный сдвиг для металлокомплексов 1–3 составляет ~60 нм (рис. 7, табл. 4) при переходе от ДМФА к ТГФ. Наблюдаемое понижение энергии переноса заряда при снижении полярности растворителя обусловлено уменьшением дипольного момента молекулы хромофора при фотоиндуцированном электронном переходе ВЗМО_{донор} → НСМО_{акцептор}. Сольватохромное поведение соединений 1–3 в

Таблица 4. Параметры полосы переноса заряда “лиганд–лиганд” в ЭСП комплексов Ni^{II} **1–3**. Сравнение с родственными комплексами Cu^{II} [40]

Растворитель	1		2		3	
	$\lambda(\epsilon)$	E	$\lambda(\epsilon)$	E	$\lambda(\epsilon)$	E
ДМФА	588 (3.33)	2.11	605 (3.00)	2.05	608 (3.22)	2.04
CH ₂ Cl ₂	600 (3.73)	2.07	618 (3.33)	2.01	н.р.	н.р.
ТГФ	647 (4.17)	1.92	665 (3.62)	1.86	670 (3.91)	1.85
$\Delta\lambda(\text{ТГФ-ДМФА})$	59		60		62	

Сравнение с фенантролинсодержащими аналогами Cu ^{II}						
Растворитель	(3,6-Cat)Cu(Phen)		(3,6-Cat)Cu(DPQ)		(3,6-Cat)Cu(DPPZ)	
	λ	E	λ	E	λ	E
ТГФ	616	2.01	640	1.94	644	1.93

Примечание. λ – положение максимума полосы поглощения, соответствующей процессу переноса заряда (нм); E – энергия переноса заряда (эВ); ϵ – коэффициент экстинкции ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); $\Delta\lambda$ – сольватохромный сдвиг (нм); н.р. – соединение не растворяется в данном растворителе.

растворах ДМФА, дихлорметана и ТГФ успешно описывает линейная зависимость длины волны максимума полосы переноса заряда от нормализованного параметра E_T^N [45], характеризующего полярность растворителя (рис. S2).

Для соединений Ni^{II} **1–3** выполнены квантово-химические расчеты методом DFT основного синглетного спинового состояния на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p). Оптимизированная геометрия комплексов хорошо воспроизводит полученную в рамках рентгеноструктурного анализа, а именно: отклонение длин связей в оптимизированных молекулах не превышает 0.02 Å. Все три металлокомплекса имеют схожее строение граничных орбиталей. При этом ВЗМО и ВЗМО-1 формируются преимущественно за счет катехолатного фрагмента. Энергии, а также вклады никеля, катехолатного и дииминового лигандов в молекулярные орбитали комплекса **1** приведены на рис. 8 (для производных **2** и **3** на рис. S3 и S4 соответственно). Первые низколежащие три (четыре) свободные орбитали в комплексах с Phen и DPQ (DPPZ) принадлежат дииминовым лигандам. Вклад АО никеля в каждую из вышеописанных МО не превышает 4%. Ближайшими МО с преобладающим вкладом АО металла являются ВЗМО-2 и НСМО+3 (НСМО+4 для комплекса **3**).

Карта молекулярного электростатического потенциала, построенная на поверхности расчет-

ной электронной плотности для соединений Ni^{II} **1–3**, приведена на рис. 9. На представленных картах отчетливо наблюдается разделение заряда в молекулах хромофоров **1–3**. Синий цвет характеризует области высокого потенциала с недостатком электронов, а богатые электронами области с низким электростатическим потенциалом отмечены красным цветом. Очевидно, что катехолатные лиганды обладают избыточной электронной плотностью, в то время как фенантролин Phen (в комплексе **1**) и его аналоги DPQ и DPPZ (в комплексах **2** и **3**) обладают высоким потенциалом и играют роль акцепторов в этой паре. Таким образом, это позволяет утверждать, что комплексы **1–3** являются донорно-акцепторными хромофорами, в которых электронные свойства лигандов, координированных металлом, определяют электронные спектры соединений в длинноволновой области поглощения.

Характеристики электронных спектров поглощения для оптимизированных структур комплексов **1–3** были рассчитаны методом TD-DFT в приближении mPW1PW91/6-31+g(d) с учетом неспецифической сольватации в тетрагидрофуране. Рассчитанные спектры удовлетворительно воспроизводят экспериментальные (рис. 6), а ошибка в определении энергии в максимуме поглощения находится на уровне 0.15 эВ, что является приемлемой погрешностью для метода TD-

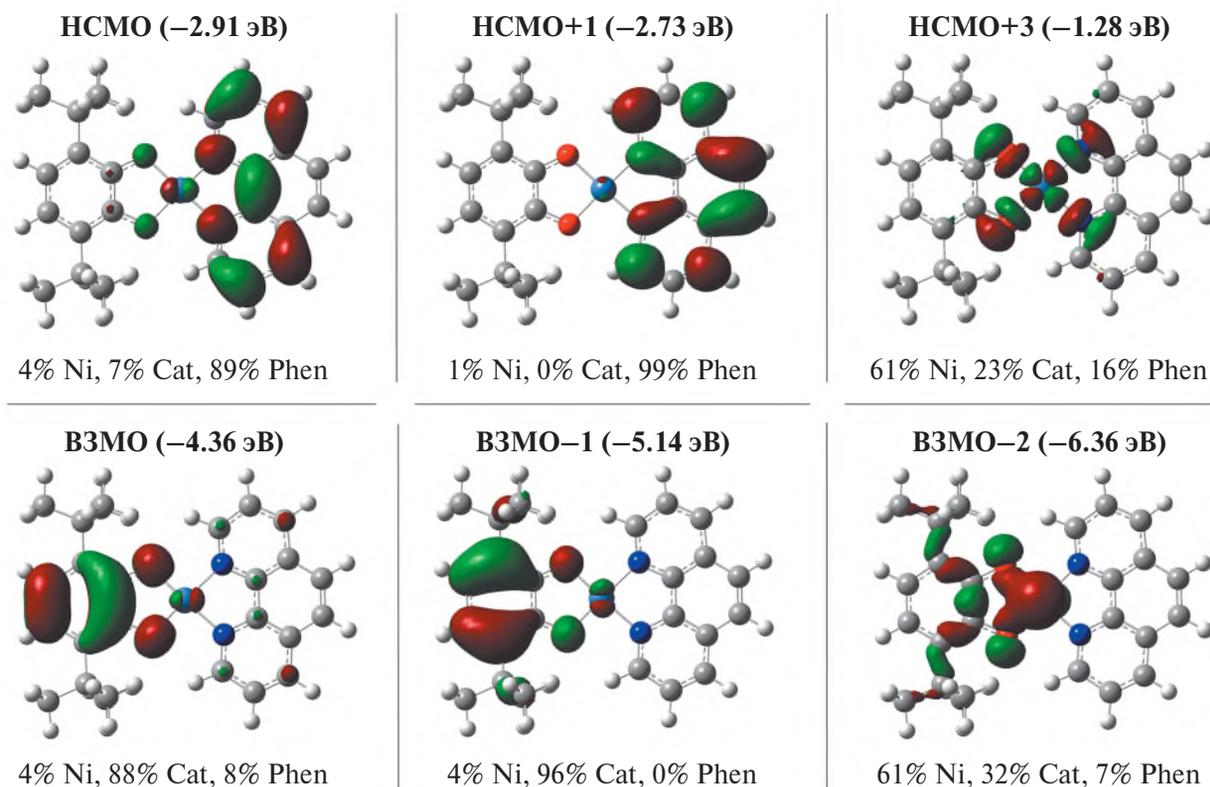


Рис. 8. Виды граничных орбиталей для комплекса **1** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.03 а.е.

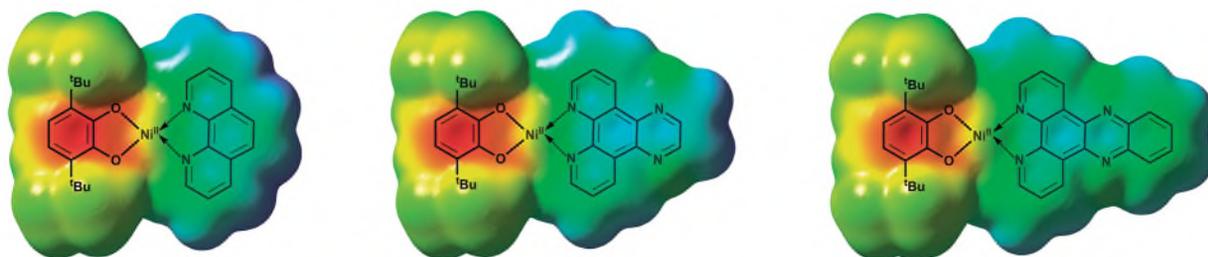


Рис. 9. Карта молекулярного электростатического потенциала для комплексов Ni^{II} **1–3** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.05 а.е.

DFT [60]. Все значимые вертикальные электронные переходы, наблюдаемые в видимой и БИК-области (табл. S2) спектров комплексов Ni^{II} **1–3**, обусловлены граничными орбиталями, располагающимися, как было показано выше, на донорном катехолатном и акцепторном дииминовом лигандах. Использование дииминов с расширенной π -системой приводит к некоторому bathochromному сдвигу длинноволнового максимума за счет появления в DPQ и DPPZ более низколежащих свободных орбиталей, формируемых за счет аннелированного к фенантролину пиразинового или хиноксалинового цикла соответ-

ственно. Необходимо также отметить, что структура электронных переходов в фенантролиновом комплексе **1** схожа с наблюдаемой в пятикоординационном комплексе цинка [61] и октаэдрических комплексах Si^{IV}, Ge^{IV} и Sn^{IV} [62], построенных в тех же лигандных системах. Однако интенсивность электронных переходов у комплекса никеля значительно выше, а их энергия снижается на ~ 0.8 эВ по сравнению с производными элементов 14-й группы. Эта особенность обусловлена плоскочисленной геометрией комплексов переходного металла, а также наличием у него заполненных d -орбиталей, которые дают ненуле-

Таблица 5. Данные ДСК для комплексов Ni^{II} **1–3** и сравнение их с литературными данными для хромофоров вида “ α -диимин–M^{II}–катехолат”

Комплекс	<i>T</i> , К	Процесс
1	679.95	Плавление с разложением
2	667.35	То же
3	689.15	»
Ni ^{II} (3,6-Cat)(bipy) [24]	657.6	Плавление
Ni ^{II} (3,6-Cat)(bipy' Bu) [25]	645.7	То же
Ni ^{II} (3,6-Cat)(DADdipp) [26]	614.7	»

вой вклад в орбитали, лежащие на органических лигандах. Это способствует сближению граничных орбиталей и обеспечивает более эффективный перенос заряда “лиганд–лиганд”.

Изучены термические свойства хромофоров **1–3**, что необходимо для создания на их основе оптоэлектронных устройств по технологии “испарение–осаждение”. Металлокомплексы **1–3** обладают высокой термостабильностью и не претерпевают фазовых превращений до процесса плавления с разложением, протекающего при высокой температуре (табл. 5, рис. 10). Примечательно, что фенантролинсодержащие производные Ni^{II} **1–3** являются более высокоплавкими, чем изученные ранее хромофоры вида “ α -диимин–Ni^{II}–катехолат” [44] (табл. 5), это обусловлено наличием межмолекулярного связывания за счет расширенных π -систем фенантролиновых платформ, при этом значения температур плавления увеличиваются в порядке **2** < **1** < **3**.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 11) находятся в хорошем согласии с данными ДСК, подтверждая высокую термическую стабильность металлокомплексов **1–3**, в ряде случаев превосходящую таковую для исследованных ранее хромофоров на основе производных Ni^{II} и Co^{III} [44, 63]. Заметные потери массы наблюдаются для комплекса **2** свыше 533 К, а соединения **1** и **3** начинают заметно разлагаться при температуре >619 и 646 К соответственно (табл. 6).

Состав паровой фазы хромофоров **1–3** был исследован посредством масс-спектрометрии с электронным ударом с использованием метода прямого ввода образца (давление $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.). Данная методика [64] оптимальна для чистых образцов высоко- и труднолетучих

соединений, каковыми зачастую являются металлокомплексные соединения. Масс-спектры всех трех металлокомплексов характеризуются высоким содержанием молекулярного иона (100% для **1**, 89% для **2**, 70% для **3**; табл. S3) при температурах, близких к началу интервала плавления (ниже на 30 К), определенного методом ДСК. При более высоких температурах масс-спектрометрического эксперимента наиболее высокоинтенсивными являются пи-

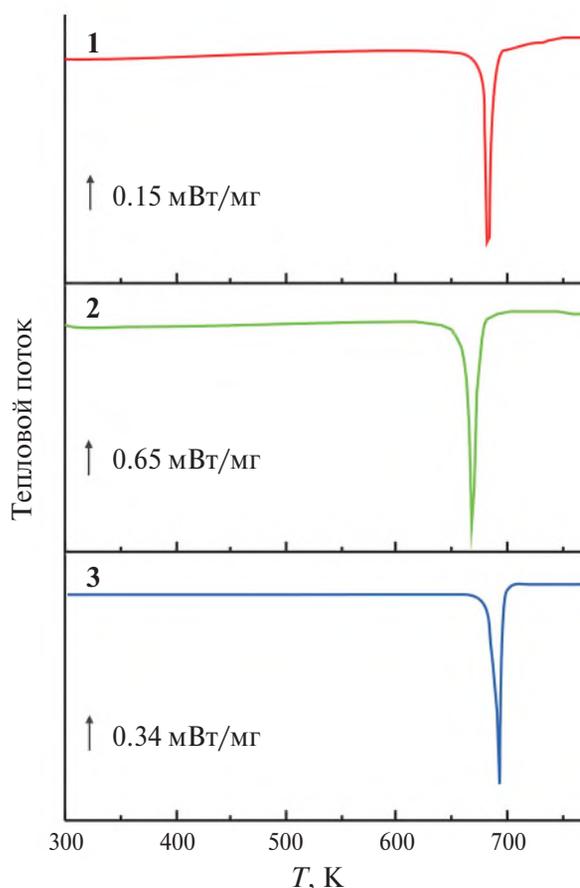
**Рис. 10.** ДСК-кривые для комплексов Ni^{II} **1–3**.

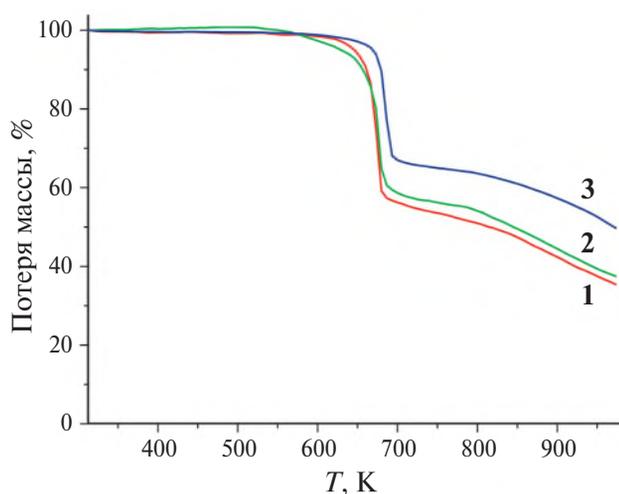
Таблица 6. Температурные характеристики термогравиметрических экспериментов и значения потери массы

Комплекс	T_n , К	T^* , К	$T_{1/2}$, К	T_k , К	Потеря массы, %
1	313	619	817	973	64.55
2	313	533	843	973	62.48
3	313	646	971	973	50.26

Примечания. T_n – температура начала эксперимента; T^* – температура начала заметной потери массы; $T_{1/2}$ – температура 50%-ной потери массы; T_k – конечная температура эксперимента.

Таблица 7. Параметры процесса сублимации комплекса Ni^{II} **1**

Комплекс	ΔT , К	A	B	$\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{субл}}$, Дж/(моль К)
1	521–536	11.47 ± 1.04	20.99 ± 1.97	219.5 ± 8.6	346.6 ± 16.7

**Рис. 11.** ТГА-кривые для комплексов Ni^{II} **1–3**.

ки, соответствующие либо фенантролиновым лигандам, либо продуктам частичного распада исходной молекулы с отрывом одного из двух лигандов (как фенантролина, так и катехолата), либо осколкам лигандов (табл. S3).

Летучесть комплексов **1–3** как температурная зависимость давления насыщенного пара (рис. S5) была исследована эффузионным методом Кнудсена с весовой регистрацией сублимированного вещества. Для эксперимента был выбран температурный интервал ниже значений, при которых начинается фазовый переход (плавление с разложением, см. данные ДСК) и интенсивная потеря массы образца (см. данные ТГА). Установлено, что в указанном температурном диапазоне при давлении 10^{-3} мм рт. ст. (см. Экспериментальную часть) металлокомплексы **1–3** не сублимируют (не было отмечено потери массы образцов). Напротив, образец производного **1** без остатка перешел в паровую фазу в ходе процес-

са сублимации, параметры которого представлены в табл. 7. Очевидно, что наименьшая протяженность фенантролиновой π -системы (в ряду Phen < DPQ < DPPZ) в производном **1** при одной и той же стерической загруженности донорного катехолатного лиганда 3,6-Cat затрудняет реализацию стекинг-взаимодействий, облегчая переход вещества в паровую фазу.

Таким образом, термическое поведение хромофора **1** делает его подходящим кандидатом для дальнейшего тестирования фотофизических характеристик, в частности фотовольтаической активности, в лабораторных прототипах солнечных элементов – многослойных гетеропереходных устройствах, формируемых по технологии “испарение–осаждение”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований синтезирован и полностью охарактеризован ряд новых хромофоров вида “ α -диимин–Ni^{II}–катехолат”, обладающих интенсивным поглощением электромагнитного излучения в области видимого и ближнего ИК-спектра. Исследованы термические свойства соединений, что позволило рекомендовать катехолатный комплекс Ni^{II} с фенантролином для дальнейших исследований по его использованию в качестве рабочего компонента многослойных оптоэлектрических устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”.

Структуры комплексов **1** · ТГФ, **2** · C₇H₈ и **3** исследованы на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Структура соединения **2** · CH₂Cl₂ изучена на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00351).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Раздел содержит дополнительные данные рентгеноструктурных экспериментов, электронной спектроскопии поглощения в конденсированном состоянии, а также квантово-химических расчетов для исследованных соединений (табл. S1). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа комплексов **1–3**; табл. S2. Рассчитанные вертикальные электронные переходы в оптимизированных комплексах Ni^{II} **1–3** по данным TD-DFT mPW1PW91/6-31+g(d) в ТГФ; табл. S3. Данные масс-спектрометрии для комплексов Ni^{II} **1–3**, рис. S1. ЭСП суспензий комплексов Ni^{II} **1–3** в вазелиновом масле; рис. S2. E_T^N(λ) зависимости комплексов Ni^{II} **1–3**. Фигурами показаны экспериментальные точки, прямыми линиями — линейная аппроксимация E_T^N(λ); рис. S3. Виды граничных орбиталей для комплекса **2** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.03 а.е.; рис. S4. Виды граничных орбиталей для комплекса **3** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.03 а.е.; рис. S5. Температурная зависимость давления насыщенного пара для фенантролин-содержащего комплекса Ni^{II} **1**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weil T., Vosch T., Hofkens J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 48. P. 9068. <https://doi.org/10.1002/anie.200902532>
2. Christiansen P.L., Sorensen M.P., Scott A.C. *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*. Berlin: Springer Berlin, 2000. https://doi.org/10.1007/3-540-46629-0_9
3. Mitschke F. *Fiber optics*. Berlin: Springer Berlin, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52764-1>
4. Curreli S., Deplano P., Faulmann C. et al. // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. № 16. P. 5069. <https://doi.org/10.1021/ic0496469>
5. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S. et al. // *Nat. Methods*. 2008. V. 5. P. 763. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1248>
6. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7589. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00074>
7. Baggaley E., Weinstein J.A., Williams J.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. № 15–16. P. 1762. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.018>
8. Baise A., Teucher I., Labes M. // *Appl. Phys. Lett.* 1972. V. 21. P. 142. <https://doi.org/10.1063/1.1654317>
9. Krebs P., Sackmann E., Schwarz J. // *Chem. Phys. Lett.* 1971. V. 8. № 5. P. 417. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(71\)80416-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)80416-5)
10. Reinders A., Verlinden P., Van Sark W. et al. *Photovoltaic Solar Energy. From Fundamentals to Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.
11. Giribabu L., Kanaparthi R.K., Velkannan V. // *TCR*. 2012. V. 12. № 3. P. 306. <https://doi.org/10.1002/tcr.201100044>
12. Sekar N., Gehlot V.Y. // *Resonance*. 2010. V. 15. P. 819. <https://doi.org/10.1007/s12045-010-0091-8>
13. Tyagi V., Rahim N.A.A., Rahim N.A. et al. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 20. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.028>
14. Смирнова Е.А., Беседина М.А., Карушев М.П. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 5. С. 808.
15. Ward M.D. // *J. Solid State Electrochem.* 2005. V. 9. P. 778. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0668-4>
16. Bange K., Gambke T. // *Adv. Mater.* 1990. V. 2. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020103>
17. Mortimer R.J. // *Chem. Soc. Rev.* 1997. V. 26. P. 147. <https://doi.org/10.1039/CS9972600147>
18. Nejad M.A.F., Ranjbar S., Parolo C. et al. // *Mater. Today*. 2021. V. 50. P. 476. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.015>
19. Griffiths J. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Cambridge: Acad. Press, 1976.
20. Griffiths J. // *Color. Technol.* 1981. V. 11. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1981.tb03714.x>
21. Waring D.R., Hallas G. *The Chemistry and Application of Dyes*. Boston: Springer, 1990.

22. *Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8825.
<https://doi.org/10.1021/ic5017214>
23. *Bubnov M.P., Teplova I.A., Druzhkov N.O. et al.* // Chem. Sci. J. 2015. V. 127. P. 527.
<https://doi.org/10.1007/s12039-015-0805-2>
24. *Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 15. P. 4622.
<https://doi.org/10.3390/molecules26154622>
25. *Pashanova K.I., Ershova I.V., Trofimova O.Yu. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 23. P. 8175.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238175>
26. *Pashanova K.I., Ershova I.V., Yakushev I.A. et al.* // Polyhedron. 2023. V. 243. P. 116527.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116527>
27. *Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 1807.
<https://doi.org/10.1039/C5SC02703A>
28. *Yamada S., Matsumoto T., Chang H.-C.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 35. P. 8268.
<https://doi.org/10.1002/chem.201900172>
29. *Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 4. P. 2105.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03314>
30. *BaniKhaled M.O., Becker J.D., Koppang M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1869.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01291>
31. *Deibel N., Schweinfurth D., Fiedler J. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 38. P. 9925.
<https://doi.org/10.1039/C1DT10856E>
32. *Ghosh P., Begum A., Herebian D. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 5. P. 563.
<https://doi.org/10.1002/anie.200390162>
33. *Tahara K., Ashihara Y., Higashino T. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 28. P. 7367.
<https://doi.org/10.1039/C8DT05057K>
34. *Archer S., Weinstein J.A.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 21–22. P. 2530.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.07.010>
35. *Sobotka S., Noßler M., Ostericher A.L. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 6. P. 1314.
<https://doi.org/10.1002/chem.201903700>
36. *Brown D.G., Hughes W.J.* // Z. Naturforsch. B. 1979. V. 34. № 10. P. 1408.
<https://doi.org/10.1515/znb-1979-1012>
37. *Brown D.G., Hughes W.J., Knerr G.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 46. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84179-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84179-1)
38. *Brown D.G., Reinprecht J.T., Vogel G.C.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976. V. 12. № 5. P. 399.
[https://doi.org/10.1016/0020-1650\(76\)80050-5](https://doi.org/10.1016/0020-1650(76)80050-5)
39. *Buchanan R.M., Wilson-Blumenberg C., Trapp C. et al.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 17. P. 3070.
<https://doi.org/10.1021/ic00237a029>
40. *Трофимова О.Ю., Пашанова К.И., Ершова И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1154.
41. *Miao Q., Gao J., Wang Z. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 376. № 1. P. 619.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.07.046>
42. *Davis C.C., Murphy T.E.* // IEEE Signal Process. Mag. 2011. V. 28. P. 147.
<https://doi.org/10.1109/MSP.2011.941096>
43. *Tahara K., Kadowaki T., Kikuchi J.-I. et al.* // BCSJ. 2018. V. 91. № 11. P. 1630.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20180187>
44. *Pashanova K.I., Lazarev N.M., Zolotukhin A.A. et al.* // ChemistrySelect 2024. V. 9. № 15. P. e202304536.
<https://doi.org/10.1002/slct.202304536>
45. *Раїхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 202.
46. *Fukin G.K., Cherkasov A.V., Shurygina M.P. et al.* // Struct. Chem. 2010. V. 21. P. 607.
<https://doi.org/10.1007/s11224-010-9590-1>
47. *van der Tol E.B., van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W. et al.* // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 11. P. 2315. 3.0.CO;2-E
48. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
49. Bruker. APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2016.
50. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
51. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr., Sect. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
52. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
53. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
54. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
55. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981.
56. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Revision D.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2013.
57. *O'Boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M.* // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. № 5. P. 839.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20823>
58. *Laurent A.D., Jacquemin D.* // Int. J. Quant. Chem. 2013. V. 113. № 17. P. 2019.
<https://doi.org/10.1002/qua.24438>
59. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 3–4. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.02.004>

60. Alkhatib Q., Helal W., Marashdeh A. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 1704. <https://doi.org/10.1039/D1RA08795A>
61. Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Якушев И.А. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 7. С. 412.
62. Арсеньева К.В., Климашевская А.В., Арсеньев М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 72. № 1. С. 117.
63. Pashanova K.I., Lazarev N.M., Kuginov A.A. et al. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 10. P. e202104477. <https://doi.org/10.1002/slct.202104477>
64. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2015.

“DIIMINE–Ni^{II}–CATECHOLATE” CHROMOPHORES BASED ON PHENANTHROLINE- TYPE LIGAND SYSTEMS: MOLECULAR STRUCTURE, “LIGAND-TO-LIGAND” CHARGE TRANSFER, AND THERMAL BEHAVIOR

K. I. Pashanova^{a,*}, I. A. Yakushev^b, N. M. Lazarev^a, A. A. Zolotukhin^a, T. A. Kovyлина^a, A. V. Klimashevskaya^a, M. V. Arsenyev^a, O. V. Sulimova^b, P. V. Dorovatovskii^c, A. V. Piskunov^a

^aRazuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603137 Russia

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

^cNational Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: pashanova@iomc.ras.ru

A series of chromophoric complexes Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) (**1**), Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) (**2**) and Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) (**3**) (where 3,6-Cat is 3,6-di-tert-butyl-catecholate dianion) has been synthesized using 1,10-phenanthroline (Phen), dipyrido[3,2-d:2',3'-f]quinoxaline (DPQ), and dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (DPPZ). Chromophores **1–3** have a slightly distorted planar structure of the coordination environment and undergo photoinduced ligand-to-ligand intramolecular charge transfer (HOMO_{donor} → LUMO_{acceptor}), thus demonstrating strong light absorption in visible and near-IR regions. Complexes **1–3** are characterized by high thermostability and complete transition to the vapor phase under reduced pressure conditions. Compound **1** has high volatility, which makes it a suitable candidate for further testing in the fabrication of optoelectronic devices by “evaporation-deposition” technology.

Keywords: nickel(II), catecholate, phenanthroline, charge transfer, single crystal X-ray diffraction, thermochemical properties

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ Cu(II)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2024 г. С. В. Звездина^а, Н. В. Чижова^а, Н. Ж. Мамардашвили^{а, *}^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153040 Россия
*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 24.05.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Проведено исчерпывающее галогенирование β -положений Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с использованием N-бромсукцинимидом и N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде. При взаимодействии Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде синтезирован Cu(II)- β -октахлор(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин. С помощью реакции комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с солями меди в диметилформамиде в мягких условиях получены соответствующие комплексы меди(II). Изучена кинетика координации β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с хлоридом меди в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры реакции. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ¹H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Для ряда комплексов меди приведены рентгеновские дифрактограммы.

Ключевые слова: реакции бромирования, хлорирования, комплексообразования, β - и мезо-галогензамещенные порфирины и их комплексы с Cu(II), спектральные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X24110064, EDN: JLYPFV

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их комплексы с различными металлами играют важную роль в природе. Они входят в состав гемоглобина, миоглобина, хлоропластов, цитохромов и других жизненно важных молекул. Существенная роль, отводимая природой металлопорфиринам, обусловлена их уникальными физико-химическими свойствами. Многообразие структур комплексов порфиринов с различными металлами открывает широкие возможности для их применения в различных областях науки и техники [1–4].

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью вызван возможностью их применения в биомедицине и катализе. В настоящее время широко изучаются и применяются в качестве пищевых красителей и в косметологии комплексы хлорофилла с Cu(II) (пищевая добавка E-141) [5]. Потенциальные области применения производного хлорофилла с ме-

дью – это лечение злокачественных новообразований, кроветворной системы, органов дыхания, использование в качестве фотосенсибилизаторов. Синтезированы и исследованы комплексы меди на основе хлоринов как потенциальные фотосенсибилизаторы медицинского назначения [6]. В работе [7] изучены радиосенсибилизаторы на основе комплексов меди с β -нитро- и галогензамещенными тетрафенилпорфиринами. Показано, что первый восстановительный потенциал ($E_{1/2}$) полученных соединений возрастает от комплекса меди с тетрафенилпорфирином (1.2 Вt) к его β -октабромзамещенному производному (0.59 Вt). Фталоцианинаты меди(II) применяются в качестве катализаторов разложения органических загрязнителей с различными источниками кислорода [8], катализаторов клик-реакций в мягких условиях [9]. Для фотоиндуцированной генерации активных форм кислорода могут быть использованы комплексы меди в водном растворе [10]. Широко известны красители на основе

комплексов меди с фталоцианинами и порфиринами [11].

Исчерпывающее бромирование β -положений Cu(II)-тетрафенилпорфирина молекулярным бромом в смеси хлороформ–четырёххлористый углерод–пиридин описано в работе [12]. При взаимодействии Cu(II)-тетрафенилпорфирина с избытком N-бромсукцинимидом (NBS) в среде хлороформ–диметилформамид также образуется β -октабромзамещенный комплекс меди [13]. Бромирование Cu(II)-тетра(4-хлорфенил)порфирина молекулярным бромом в смеси CHCl_3 – CCl_4 приводит к образованию соответствующего β -октабромзамещенного производного [14]. В работе [15] проведено бромирование Cu(II)-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина молекулярным бромом в хлороформе при комнатной температуре. Авторы [16, 17] использовали тионилхлорид для синтеза хлорзамещенных металлопорфиринов. Исчерпывающее хлорирование β -положений Ni(II)-тетрафенилпорфирина осуществлено с помощью N-хлорсукцинимидом (NCS) в кипящем *орто*-дихлорбензоле [18].

Галогенирование β -положений 2,6-дихлорзамещенного Zn(II)-тетрафенилпорфирина с использованием NBS и NCS в кипящей суспензии метанола описано в работе [19]. Увеличить выход и сократить время образования галогензамещенных комплексов цинка удалось при замене метанола на бинарные растворители хлороформ–метанол и хлороформ–бутанол [20]. Ранее [21, 22] было показано, что выход β - и *мезо*-замещенных комплексов цинка и никеля существенно возрастает при проведении реакции галогенирования в диметилформамиде (ДМФА) при комнатной температуре.

Химическая модификация порфиринового макроцикла приводит к значительному изменению его физико-химических свойств [23, 24], что позволяет создавать новые полифункциональные материалы. Металлопорфирины с неравномерным распределением электронной плотности или электронным дефицитом в пределах макроцикла представляют интерес при создании материалов, проявляющих нелинейно-оптические, каталитические и электрохимические свойства [25, 26].

С целью разработки эффективных методов синтеза β - и *мезо*-замещенных комплек-

сов меди(II) в работе исследованы реакции галогенирования Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (CuTPPF_8) (1) и Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (CuTPPF_{20}) (2) с помощью N-бромсукцинимидом и N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде и реакции комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина ($\text{H}_2\text{TPPB}_{18}\text{F}_8$) (3), β -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина ($\text{H}_2\text{TPPCl}_8\text{F}_8$) (4) и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина ($\text{H}_2\text{TPPCl}_8\text{F}_{20}$) (5) с солями меди в ДМФА (DMF) (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетра(2,6-дифторфенил)порфирин, 5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (Porphychem), N-бромсукцинимид, N-хлорсукцинимид, ацетат и хлорид меди (Acros), оксид алюминия (Merck), CDCl_3 (Aldrich) и растворители (х. ч.) использовали без дополнительной обработки. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Maldi ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Элементный анализ проводили на СНН-анализаторе Flash EA 1112. Дифрактограммы Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина записывали на рентгеновском дифрактометре D2 Phase. Изучение реакции комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с хлоридом меди в ДМФА (Panreac) проводили спектрофотометрическим методом (Cary 100). В термостатируемую кювету спектрофотометра помещали раствор исследуемого галогензамещенного порфирина ($C_{\text{H}_2\text{TPPB}_{18}\text{F}_8} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) и соли ($C_{\text{CuCl}_2} = 1.25 \times 10^{-3}$ моль/л). После термостатирования (~5 мин) растворы сливали, измерения проводили на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения образующегося комплекса меди. Кинетические параметры реак-

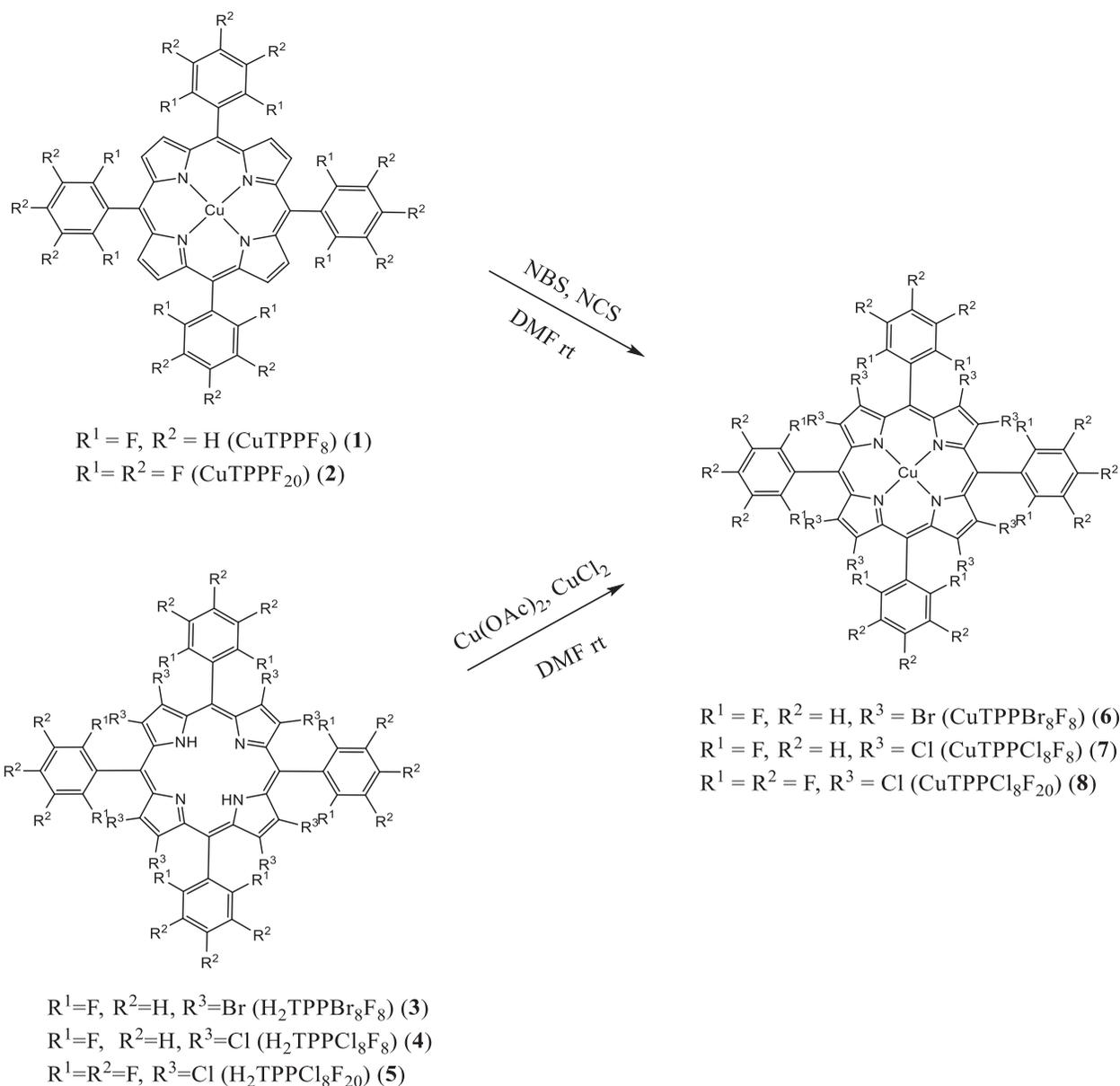


Схема 1.

ции комплексообразования β-бромзамещенного порфирина **3** с CuCl₂ в ДМФА рассчитывали по методике, приведенной в работе [27].

Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (CuTPPF₈) (1). Смесь 0.02 г (0.0264 ммоль) тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и 0.048 г (0.264 ммоль) Cu(OAc)₂ в 10 мл ДМФА нагревали до температуры кипения и кипятили в течение 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в 50 мл воды, добавляли 2 г NaCl_{тв}, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.018 г (0.0219 ммоль, 85%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 7.71 уш.

с (8H, пиррол), 7.16 уш. с (12H, Ph^{M,П}). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %) = 820.00 (97) [M]⁺. Для C₄₄H₂₀F₈N₄Cu вычислено 820.21.

Найдено, %: С 63.96; Н 2.38; N 6.57.

Для C₄₄H₂₀F₈N₄Cu рассчитано, %: С 64.43; Н 2.46; N 6.83.

Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (CuTPPF₂₀) (2). Смешивали 0.02 г (0.0205 ммоль) тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и 0.037 г (0.205 ммоль) Cu(OAc)₂ в 15 мл ДМФА. Время реакции составляло 30 с. Обработывали аналогично соединению **1**. Выход составил 0.018 г (0.0174 ммоль,

85%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1036.02 (76) $[M]^+$. Для $C_{44}H_8F_{20}N_4Cu$ вычислено 1036.10.

Найдено, %: С 50.53; Н 0.74; N 5.27.

Для $C_{44}H_8F_{20}N_4Cu$ рассчитано, %: С 51.01; Н 0.78; N 5.41.

Галогензамещенные порфирины синтезировали по методикам, приведенным в работе [19].

β -Октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($H_2TPPBv_8F_8$) (3). ЭСП ($CHCl_3$, λ , нм, ($I_{g\epsilon}$)): 715 (3.58), 642 (3.84), 602 (3.94), 557 (4.23), 459 (5.20), 372 (4.48). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1392.12 (96) $[M + 2H]^+$. Для $C_{44}H_{14}Br_8F_8N_4$ вычислено 1389.91. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 8.06 т (4Н, Phⁿ), 7.54 д (8Н, Ph^m), 0.39 с (2Н, NH-протоны).

β -Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($H_2TPPCl_8F_8$) (4). ЭСП ($CHCl_3$, λ , нм ($I_{g\epsilon}$)): 629 (4.02), 587 (4.11), 539 (4.30), 442 (5.18). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.57 т (4Н, Phⁿ), 7.09 д (8Н, Ph^m), -2.24 с (2Н, NH-протоны). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1035.52 (98) $[M + H]^+$. Для $C_{44}H_{14}Cl_8F_8N_4$ вычислено 1034.30.

β -Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин ($H_2TPPCl_8F_{20}$) (5). ЭСП ($CHCl_3$, λ , нм ($I_{g\epsilon}$)): 626 (3.89), 581 (3.90), 539 (4.29), 439 (5.27). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): -2.13 с (2Н, NH-протоны). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1251.7 (96) $[M + 2H]^+$. Для $C_{44}H_2Cl_8F_{20}N_4$ вычислено 1250.1.

Cu(II)- β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPBv_8F_8$) (6a). К 0.02 г (0.0244 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА добавляли 0.174 г (0.975 ммоль) NBS и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 сут. Реакционную смесь высаживали в 40 мл воды, добавляли 2 г $NaCl_{\text{тв}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход составил 0.025 г (0.0172 ммоль, 72%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1451.74 (47) $[M + H]^+$. Для $C_{44}H_{12}Br_8F_8N_4Cu$ вычислено 1451.38.

Найдено, %: С 35.88; Н 0.79; N 3.73.

Для $C_{44}H_{12}Br_8F_8N_4Cu$ рассчитано, %: С 36.41; Н 0.83; N 3.86.

Cu(II)- β -октабром-5,10,-15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPBv_3F_8$) (6b). Смесь 0.02 г (0.0144 ммоль) порфирина **3** и 0.019 г (0.144

ммоль) $CuCl_2$ растворяли в 8 мл ДМФА, перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Обработывали аналогично способу а). Выход составил 0.018 г (0.0125 ммоль, 88%).

Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_8$) (7a). К 0.02 г (0.0244 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА добавляли 0.195 г (1.46 ммоль) NCS и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем добавляли 0.1 г (0.73 ммоль) NCS и выдерживали еще 24 ч. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.02 г (0.0183 ммоль, 74%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1094.00 (97) $[M + H]^+$. Для $C_{44}H_{12}Cl_8F_8N_4Cu$ вычислено 1095.77.

Найдено, %: С 47.72; Н 1.05; N 4.93.

Для $C_{44}H_{12}Cl_8F_8N_4Cu$ рассчитано, %: С 48.23; Н 1.10; N 5.11.

Cu(II)- β -октахлор-5,10,-15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_8$) (7b). Смесь 0.02 г (0.0193 ммоль) порфирина **4** и 0.026 г (0.193 ммоль) $CuCl_2$ растворяли в 8 мл ДМФА и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 мин. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.019 г (0.0173 ммоль, 89%).

Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_{20}$) (8a). К 0.02 г (0.0193 ммоль) комплекса **2** в 5 мл ДМФА прибавляли порциями по 0.19 г (всего 0.77 г, 5.79 ммоль) NCS, выдерживали при комнатной температуре в течение 4 сут. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.017 г (0.0130 ммоль, 68%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1310.04 (96) $[M]^+$. Для $C_{44}Cl_8F_{20}N_4Cu$ вычислено 1311.66.

Найдено, %: С 39.84; N 4.12.

Для $C_{44}Cl_8F_{20}N_4Cu$ рассчитано, %: С 40.29; N 4.27.

Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_{20}$) (8b). Смесь 0.02 г (0.0160 ммоль) порфирина **5** и 0.022 г (0.160 ммоль) $CuCl_2$ растворяли в 8 мл ДМФА, выдерживали при комнатной температуре в течение 2 мин. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.019 г (0.0145 ммоль, 89%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные комплексы меди $CuTPPF_8$ и $CuTPPF_{20}$ (соединения **1** и **2**) получены при

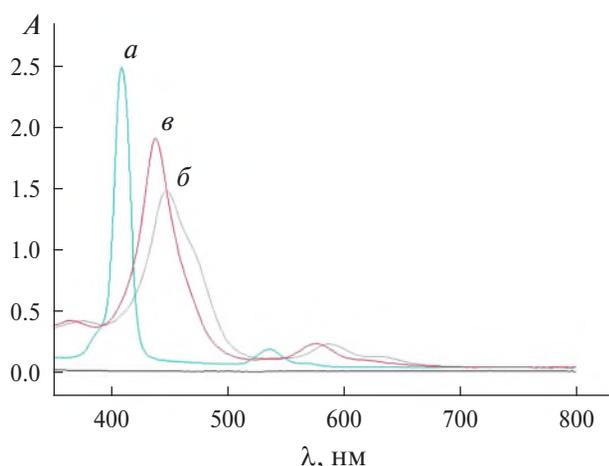


Рис. 1. ЭСП в ДМФА при 25°C: *a* – CuTPPF₈ ($C = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л), *б* – CuTPPBr₈F₈ ($C = 1.6 \times 10^{-5}$ моль/л), *в* – CuTPPCl₈F₈ ($C = 1 \times 10^{-5}$ моль/л).

взаимодействии 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и 5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с ацетатом меди (мольное соотношение 1 : 10) в кипящем ДМФА. В масс-спектрах фторзамещенных комплексов меди присутствуют сигналы с $m/z = 820.00$ и 1036.02 , соответствующие молекулярным ионам полученных соединений (рис. 1, S2). На рис. 1, S2 приведено изотопное распределение молекулярных ионов соединений **1** и **2**. Характеристики электронных абсорбционных спектров синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Показано, что бромирование комплекса **1** с помощью NBS (мольное соотношение 1 : 40) в ДМФА при комнатной температуре в течение 2 сут приводит к образованию Cu(II)-β-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (CuTPPBr₈F₈) (**6**) (рис. 1).

Вероятно, из-за стерических затруднений бромирование комплекса **2** (CuTPPF₂₀) избытком NBS в ДМФА в течение 5 сут приводит к соединению с максимумами в ЭСП при 579, 543 и 415 нм.

Батохромное смещение полос по сравнению с CuTPPF₂₀ в ДМФА составляет 7–9 нм, что соответствует (по данным масс-спектра) образованию смеси ди- и три-бромзамещенных комплексов меди.

Напротив, хлорирование комплекса **2** большим избытком NCS в ДМФА в течение 4 сут при комнатной температуре приводит к образованию Cu(II)-β-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина. При взаимодействии комплекса меди **1** с NCS (мольное соотношение 1 : 90) в растворе ДМФА в течение 2 сут получен Cu(II)-β-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (рис. 1).

Сравнение полученных данных по бромированию фторзамещенных комплексов меди в ДМФА с результатами, полученными ранее для Zn(II)- и Ni(II)-порфиринов [21], показало, что легче всего образуются пергалогенированные Ni(II)-порфирины (в ~2 раза быстрее, чем Zn(II)-комплексы и в ~15 раз быстрее, чем комплексы меди). Хлорирование *орто*-дифторзамещенных комплексов проходит быстрее, чем пентафторзамещенного. Вероятно, такой результат связан не только с электронными эффектами заместителей, но и со стерическими затруднениями, зависящими от размера введенного и вводимого галогена.

Электронные абсорбционные спектры синтезированных соединений приведены в табл. 1. Введение атомов брома и хлора в пиррольные кольца комплексов меди приводит к существенному батохромному смещению полос в ЭСП по сравнению с незамещенными комплексами. При переходе от β-хлор- к бромзамещенному комплексу меди смещение полос в длинноволновую область увеличивается на ~10–14 нм.

В масс-спектрах β- и мезо-замещенных комплексов меди зафиксированы сигналы с

Таблица 1. ЭСП галогензамещенных Cu(II)-тетрафенилпорфиринов в хлороформе (λ , нм ($\lg \epsilon$)), $C \sim 10^{-5}$ моль/л

Соединение	Q-полосы	B-полосы
CuTPPF ₈ (1)	570 (3.95), 535 (4.40)	410 (5.70), 390 (4.79)
CuTPPF ₂₀ (2)	570 (4.09), 534 (4.35)	408 (5.56), 388 (4.70)
CuTPPBr ₈ F ₈ (6)	612 (3.79), 577 (4.06)	466 ^{пл} , 441 (4.93), 372 (4.20)
CuTPPCl ₈ F ₈ (7)	602 (4.01), 565 (4.27)	431 (5.29), 363 (4.46)
CuTPPCl ₈ F ₂₀ (8)	600 (3.97), 563 (4.12)	429 (5.21), 367 (4.33)

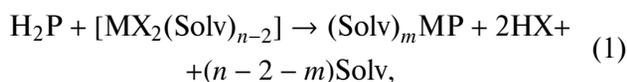
$m/z = 1451.74, 1094.00$ и 1310.04 , соответствующие молекулярным ионам полученных соединений. Изотопное распределение молекулярных ионов комплексов меди **6–8** представлено на рис. S3–S5.

Как показали исследования, галогенирование β -положений фторзамещенных комплексов меди с помощью NBS и NCS в ДМФА протекает медленнее, чем комплексов цинка [22], а конечные продукты лишь при обработке смесью серной и хлорной кислот образуют соответствующие порфирины-лиганды. Напротив, β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин, β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин легко образуются при обработке соответствующих комплексов цинка трифторуксусной или соляной кислотой.

С целью изучения координационных свойств галогензамещенных порфиринов было исследовано взаимодействие $H_2TPPV_8F_8$, $H_2TPPCl_8F_8$ и $H_2TPPCl_8F_{20}$ (соединения **3–5**) с солями меди в ДМФА (схема 1).

Для большинства порфиринов в работе [28] установлен бимолекулярный механизм комплексообразования. Показано, что кинетические параметры образования металлопорфиринов определяются преимущественно прочностью координационной связи $M-Solv$.

В общем виде уравнение реакции комплексообразования можно записать следующим образом:



где $Solv$ – растворитель, $[MX_2(Solv)_{n-2}]$ – сольватоккомплекс соли металла.

Экспериментальные данные показали, что реакция координации β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (**3**) с $Cu(OAc)_2$ (молярное соотношение 1 : 10) в сильно координирующем растворителе основного характера – ДМФА – при комнатной температуре протекает очень быстро, практически при сливании растворов порфирина и соли металла. В сравнимых условиях при взаимодействии порфирина **3** с $CuCl_2$ в ДМФА $CuTPPV_8F_8$ образуется в течение 30 мин. На рис. 2 приведены ЭСП анионной формы β -бромзамещенного

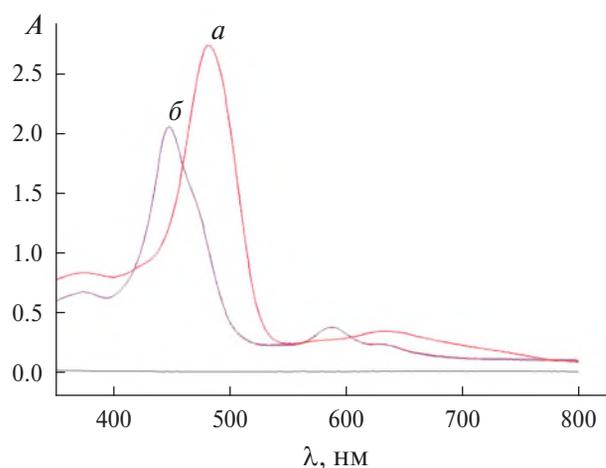


Рис. 2. ЭСП в ДМФА при 25°C: *a* – $TPPV_8F_8^{2-}$ ($C = 1.8 \times 10^{-5}$ моль/л), *б* – $CuTPPV_8F_8$ ($C = 2.3 \times 10^{-5}$ моль/л).

порфирина ($TPPV_8F_8^{2-}$, $\lambda_{max} = 635, 578_{пл}, 482$ и 374 нм) и выделенного из реакционной смеси комплекса меди в ДМФА.

Аналогично при сливании растворов β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (соединения **4, 5**) с ацетатом меди в ДМФА при комнатной температуре образуются соответствующие комплексы меди. Реакция координации порфиринов **4, 5** с хлоридом меди в ДМФА протекает так же быстро, в течение ~1–2 мин.

Прохождение реакции координации (1) в мягких условиях (при комнатной температуре) в среде ДМФА, вероятно, обусловлено влиянием большого числа электроноакцепторных заместителей в фенильных и пиррольных кольцах исследуемых соединений. Атомы галогенов оттягивают на себя электронную плотность макроцикла и тем самым облегчают процесс ионизации внутри циклических N–H-связей реакционного центра вплоть до образования анионной формы порфирина ($TPPV_8F_8^{2-}$) (рис. 2). Напротив, при растворении в хлороформе порфирин **3** находится в молекулярной форме (симметрия D_{2h}). В ЭСП $H_2TPPV_8F_8$ в хлороформе присутствуют полосы с максимумами при 715, 642, 602, 557 (Q-полосы), 459 и 372 нм (B-полосы). На реакцию комплексообразования порфиринов существенное влияние оказывает и стерический фактор. Порфирины, содержащие атомы хлора в β -положениях, взаимодействуют с $CuCl_2$ в ДМФА на порядок быстрее, чем β -бромзамещенный порфирин **3**.

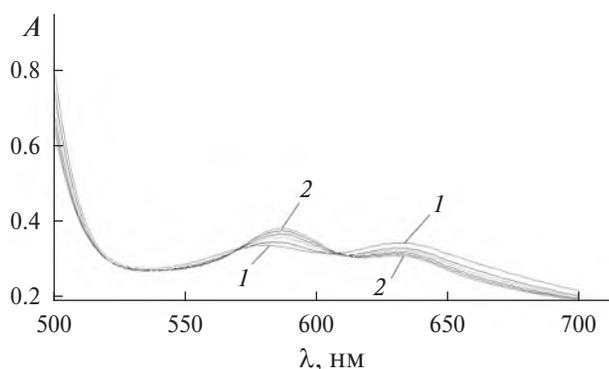


Рис. 3. Изменение положения Q-полос в ЭСП в ходе реакции комплексообразования $H_2TRPV_8F_8$ с $CuCl_2$ в ДМФА при $C_{H_2TRPV_8F_8} = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{CuCl_2} = 0.63 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 318$ К (1 – при сливании, 2 – $CuTRPV_8F_8$).

Изучить кинетику комплексообразования $H_2TRPV_8F_8$ с $Cu(OAc)_2$ в ДМФА при 100- и 25-кратном избытке соли не удалось. Реакция комплексообразования протекает мгновенно при сливании раствора порфирина и ацетата меди при 298 К.

Поскольку ковалентная связь $Cu-Cl$ прочнее связи $Cu-OAc$ и на ее разрыв требуется больше энергии [29], была изучена кинетика комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)-порфирина с хлоридом меди в ДМФА при 298–318 К (уравнение (1)).

Изменение ЭСП (область 700–550 нм) в процессе реакции комплексообразования $H_2TRPV_8F_8$ с $CuCl_2$ в ДМФА приведено на рис. 3. В табл. 2 представлены кинетические параметры реакции комплексообразования $H_2TRPV_8F_8$ с $CuCl_2$ в ДМФА.

Как следует из табл. 2, об образовании $CuTRPV_8F_8$ (комплекса б) в мягких условиях свидетельствует достаточно низкая величина энергии активации, а также большое отрицательное значение энтропии реакции.

На рис. S6 приведены рентгеновские дифрактограммы $Cu(II)$ -5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил) порфирина, $Cu(II)$ -5,10,15,20-

тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и $Cu(II)$ - β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина. Показано, что структура *орто*-дифторзамещенного комплекса меди (соединение 1) приближается к кристаллической (рис. S6a). Интенсивность самого большого сигнала составляет 60000, угол рассеяния 7.2° . Увеличение числа атомов фтора в фенильных кольцах макроцикла до двадцати (соединение 2) приводит к существенной нагрузке на макроцикл. На дифрактограмме пентафторзамещенного комплекса меди интенсивность большого сигнала составляет 3600, угол рассеяния увеличивается до 15.3° , присутствуют три сигнала с интенсивностью ~ 2000 (рис. S6б).

Введение в β -положения *орто*-дифторзамещенного комплекса меди большого числа атомов хлора приводит к уменьшению интенсивности сигнала до 3500 без изменения угла рассеяния по сравнению с исходным комплексом 1. На дифрактограмме $CuTRPCl_8F_8$ (соединение 7) (рис. S6в) наблюдаем появление сигналов со значениями ~ 1000 и 500, которые отсутствуют на дифрактограмме исходного комплекса 1.

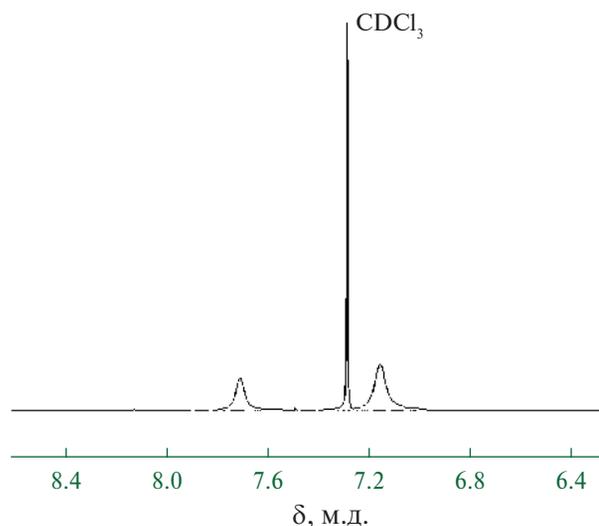


Рис. 4. Спектр ЯМР 1H $CuTRPV_8F_8$ в $CDCl_3$.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции комплексообразования $H_2TRPV_8F_8$ (3) с $CuCl_2$ в ДМФА ($C_{H_2TRPV_8F_8} = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{CuCl_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{эф} \times 10^4$, c^{-1}	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль К)
0.63	298	3.39 ± 0.16	53 ± 6	-143 ± 19
	308	7.28 ± 0.34		
	318	19.97 ± 0.57		

Для дифторзамещенного комплекса меди **1** удалось записать спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (рис. 4). В спектре ЯМР ^1H соединения **1** присутствуют два типа уширенных сигналов при 7.71 м.д. (пиррольных колец) и 7.16 м.д. (мета- и пара-протонов фенильных колец).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы Cu(II) - β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин, Cu(II) - β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин и Cu(II) - β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин по реакциям галогенирования и комплексообразования. Показано, что реакции галогенирования Cu(II) -тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и Cu(II) -тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с использованием избытка NBS и NCS в ДМФА протекают при комнатной температуре в течение длительного времени (2–4 сут). При взаимодействии β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с солями меди в ДМФА легко образуются соответствующие Cu(II) -порфирины, причем комплексообразование исследуемых соединений с ацетатом меди при комнатной температуре протекает при сливании свежеприготовленных растворов порфиринов и Cu(OAc)_2 в ДМФА в сравнимых условиях, время реакции с CuCl_2 составляет от 2 до 30 мин.

Однако следует отметить преимущества прямого галогенирования комплексов меди по сравнению с комплексообразованием β -замещенных порфиринов: сокращение числа стадий синтеза в 2 раза, выход конечных продуктов составляет ~70–74%. Изучение реакции комплексообразования порфиринов-лигандов с солями меди в ДМФА представляет интерес в плане изучения влияния большого числа электроноакцепторных заместителей на координационные свойства исследуемых соединений.

Изучена реакция координации β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с CuCl_2 в диметилформамиде при 298–318 К. Рассчитаны кинетические параметры реакции.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ^1H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и

элементного анализа. Для ряда комплексов меди получены рентгеновские дифрактограммы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (№ 122040500043-7) и выполнена на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24110064>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Zhanga Z., Wang Y. et al. // J. Mol. Catal. 2013. V. 372. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.013>
2. Bajju G.D., Singh N., Deepmala G. // Chem. Sci. Trans. 2014. V. 3. № 1. P. 314. <https://doi.org/10.7598/cst2014.583>
3. Katoh K., Yoshida Y., Yamashita M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 29. P. 9967. <https://doi.org/10.1021/ja902349t>
4. Goslinski T., Tykarska E., Kryjewski M. et al. // Anal. Sci. 2011. V. 27. № 5. P. 511. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.511>
5. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки. Энциклопедия. СПб.: ГИОРД, 2004. 808 с.
6. Бельх Д.В., Козлов А.С., Пылина Я.И. и др. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 1. С. 68. <https://doi.org/10.6060/mhc190128b>
7. Мичико М., Слаткин Д.Н. Новые металлопорфирины и их применение в качестве радиосенсибилизаторов в лучевой терапии. Пат. RU 2003 138 076.
8. Saka E.T., Caglar Y. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1471. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2054-0>
9. Yadav K.K., Narang U., Sahu P.K. et al. // J. Iran. Chem. Soc. 2022. V. 19. P. 4359. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02609-5>
10. Uranga J., Matxain J.M., Lopez X. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 31. P. 20533. <https://doi.org/10.1039/C7CP03319B>

11. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
12. *Vhуrappa P., Krishnan V.J.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 2. P. 239.
<https://doi.org/10.1021/ic00002a018>
13. Чижова Н.В., Шинкаренко А.В., Завьялов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 732.
14. *Nariprasad G., Dahal S., Maiya B.G.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. V. 16. P. 3429.
15. *Krishna V., Agarwal D.D., Bayrappa G. et al.* // Indian J. Chem., Sect. A. 1998. V. 37. P. 918.
16. Румянцева В.Д., Аксенова Е.А., Пономарева О.Н. и др. // Биоорг. химия. 2000. Т. 26. № 6. С. 471.
17. Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 1. С. 22.
<https://doi.org/10.6060/mhc180900m>
18. *Spyroulias G.A., Despotopoulos A.P., Raptopoulou C.P. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 10. P. 2648.
<https://doi.org/10.1021/ic000738h>
19. *Chorghade M.S., Dolphin D., Dupre D. et al.* // Chemistry Synthesis. 1996. V. 11. P. 1320.
<https://doi.org/10.1055/s-1996-4401>
20. Иванова Ю.Б., Чижова Н.В., Хрушкова Ю.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 434.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19030156>
21. Чижова Н.В., Дмитриева О.В., Мамардашвили Н.Ж. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 286.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030056>
22. *Dmitrieva O.A., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // Inorg. Chem. Acta. 2021. V. 528. P. 120620.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120620>
23. *Klapshina L.G., Douglas W.E., Grigoryev I.S. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 22. P. 3668.
<https://doi.org/10.1039/B821667C>
24. *Lermontova S.A., Grigoryev I.S., Shilyagina N.Y. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 86. P. 1330.
<https://doi.org/10.1134/S1070363216060189>
25. *Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2013. V. 17. P. 905.
<https://doi.org/10.1142/S1088424613500892>
26. *Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V. et al.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 45. P. 259.
<https://doi.org/10.1007/s10593-009-0277-8>
27. Мальцева О.В., Звездина С.В., Чижова Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 86. № 1. С. 110.
28. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
29. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольватоккомплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF HALOGEN SUBSTITUTED Cu(II)-TETRAPHENYLPORPHYRINS

S. V. Zvezdina^a, N. V. Chizhova^a, N. Zh. Mamardashvili^a, *

^a*Krestov Institute of Solutions Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia*

**e-mail: zvezdina75@mail.ru*

The exhaustive halogenation of the β -positions of Cu(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin using N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide in dimethylformamide was carried out. Cu(II)- β -octachloro-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin was synthesised by the interaction of Cu(II)-5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin with N-chlorosuccinimide in dimethylformamide. Using the complexation reaction of β -octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin, β -octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin and β -octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin with copper salts in dimethylformamide under mild conditions, the corresponding copper(II) complexes were obtained. The coordination reaction kinetics of β -octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin with copper chloride in dimethylformamide has been studied. The kinetic parameters of the reaction have been calculated. The obtained compounds were identified by UV-Vis, ¹H NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis methods. X-ray diffractograms were obtained for a number of copper complexes.

Keywords: bromination, chlorination, complexation reactions, β - and meso-halogen substituted porphyrins and their complexes with Cu(II), spectral characteristics

УДК 546.657+539.1.074.6

КАРБОКСИЛАТЫ НЕОДИМА (НЕОДЕКАНОАТ И 3,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАНОАТ) ДЛЯ РАЗРАБОТКИ Nd-СОДЕРЖАЩЕГО ЖИДКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА

© 2024 г. Г. Я. Новикова^а, *, А. М. Немерюк^б, В. П. Моргалюк^с,
А. А. Моисеева^с, Б. В. Локшин^с, Е. А. Янович^а

^аИнститут ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия

^бНИИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА, Москва, Богородский вал, 3, Москва, 117312 Россия

^сИнститут элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова,

ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: g-novikova@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Рассмотрен синтез карбоксилатов неодима (неодеканоата и 3,5,5-триметилгексаноата) и их применение для разработки Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов. Карбоксилаты неодима получены одностадийным (3,5,5-триметилгексаноат) и двухстадийным синтезом (неодеканоат). Состав полученных соединений подтвержден с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа и метода MALDI-TOF MS. Для введения карбоксилатов неодима в жидкий органический сцинтиллятор предложено использовать дополнительный растворитель – трибутилфосфат. Показано, что световыход сцинтиллятора при его использовании выше, чем без него, и составляет >60% вплоть до концентрации неодима 12 г/л.

Ключевые слова: неодим, 3,5,5-триметилгексаноат, неодеканоат, трибутилфосфат, световыход сцинтиллятора

DOI: 10.31857/S0044457X24110078, EDN: JLRWRC

ВВЕДЕНИЕ

Соединения РЗЭ, в частности карбоксилаты, в силу уникальности свойств этих элементов, обусловленных наличием у них незаполненных *f*-орбиталей, находят широкое применение в качестве прекурсоров для осаждения тонких пленок [1, 2], изготовления люминесцентных и сенсорных материалов, катализаторов в различных химических производствах. В настоящее время особенно востребованным является неодеканоат (версатат) неодима, который широко используется в качестве катализатора полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена, позволяющего получать бутадиеновые и изопреновые каучуки с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, что обеспечивает получение полимеров высокого качества (“неодимовых каучуков”) [3–5].

В настоящей работе авторы исследовали оптимальные условия синтеза и возможность применения неодеканоата неодима для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов (Nd-ЖС), вызывающих большой интерес в области нейтринной физики для поиска двойного безнейтринного β -распада [6–10]. Экспериментальное доказательство существования такого распада очень важно для установления природы нейтрино и его массы. Одним из наиболее подходящих кандидатов для этой цели является изотоп неодима ^{150}Nd [11]. Поскольку вероятность двойного безнейтринного β -распада очень низкая, для достижения максимальной эффективности регистрации события (близкой к 100%) создаются экспериментальные установки, в которых исследуемый изотоп входит в состав рабочего вещества детектора. В настоящей работе рас-

считается жидкий органический сцинтиллятор, который может использоваться в конструкциях любой формы и объема и легко очищается от примесей, создающих внутренний радиоактивный фон.

Наша задача – подобрать такие соединения выбранного элемента, которые хорошо растворяются в ЖС, не портят характеристики сцинтиллятора и сохраняют стабильность в течение длительного периода времени.

Ранее авторы [12] сообщали о возможности использования комплексов β -дикетонатов неодима в составе жидкого органического сцинтиллятора. Несмотря на все достоинства β -дикетонатов (стабильность, возможность очистки методом сублимации), при больших концентрациях они значительно снижают световыход сцинтиллятора [13]. В настоящей работе рассмотрены карбоксилаты неодима, которые при введении в ЖС оказывают меньшее влияние на световыход.

Ранее [14–18] карбоксилаты неодима (4-метилоктаноат [14], 3,5,5-триметилгексаноат [15–17], 2-метилвалериат [18]) использовали для разработки Nd-ЖС, но недостаточное внимание уделялось, на наш взгляд, способу введения неодима в органический растворитель. Так, в работах [14, 15] для ввода карбоксилатов неодима в ЖС применяли жидкостную экстракцию, в работах [16, 17] специально растворяли недосушенные соли. В обоих методах в органический раствор переходят гидратированные соли, что уменьшает световыход, а со временем может привести к гидролизу, образованию гидроксополимеров и в итоге к образованию нерастворимых осадков.

В настоящей работе рассмотрен новый метод введения в ЖС хорошо высушенных карбоксилатов с использованием дополнительного растворителя – трибутилфосфата (ТБФ) и исследовано его влияние на световыход сцинтиллятора.

При поиске крайне редкого вида распада желательно, чтобы концентрация исследуемого изотопа была как можно более высокой, а цена используемых реактивов – низкой. Поэтому большое внимание уделяли синтезу неодаканоата неодима с применением очень дешевой технической неодакановой кислоты.

В качестве основного растворителя в ЖС рассматривается линейный алкилбензол (ЛАБ), который имеет высокую температуру вспышки, совместим с конструкционными материалами,

не токсичный, биоразлагаемый и выпускается в России в промышленных масштабах по дешевой цене. Как показано в работах [19–22], ЛАБ хорошо подходит для создания на его основе ЖС, так как имеет высокую прозрачность, хороший световыход, а также легко очищается от органических и радиоактивных примесей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали оксид неодима Nd_2O_3 (99.99%, АО “Вектон”), концентрированную соляную кислоту (ос. ч., Сигма Тек), ацетон (о. с. ч., Компонент-реактив), оксид алюминия Al_2O_3 (ООО “Русхим”), этиловый спирт (96%, ректификат), ЛАБ (ООО “Киннеф”), ТБФ (99%, ООО “Кемикал Лайн”), деионизированную воду (сопротивление 18 МОм), 3,5,5-триметилгексановую кислоту (Н-ТМНА, 97%, Alfa Aesar), неодакановую (versatic 10) кислоту (Н-NDA, Нео Кемикал), 2,5-дифенилоксазол (PPO, 99%, Aldrich), 1,4-бис(2-метилстирил)бензол (*bis*-MSB, 99%, Alfa Aesar).

ЛАБ предварительно очищали адсорбцией, пропуская через колонку с Al_2O_3 при соотношении объемов $V_{\text{ЛАБ}} : V_{\text{сорбент}} = 6 : 1$. Длина ослабления света очищенного ЛАБ составляла >20 м при $\lambda = 420$ нм.

Водный раствор хлорида неодима получали растворением Nd_2O_3 в концентрированной соляной кислоте при нагревании и перемешивании. Оксид неодима вносили небольшими порциями до прекращения растворения, получали раствор NdCl_3 с pH ~ 5 .

Исходные карбоновые кислоты предварительно очищали вакуумной перегонкой. При этом при перегонке неодакановой кислоты в вакууме (14 Торг) были получены три фракции с температурами кипения 135–140, 145–147 и 160–165°C.

Для определения состава исходной неодакановой кислоты (Нео Кемикал) использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020.

Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке SH-Rtx-5MS (диаметр 0.25 мм, длина 30 м, толщина фазы 0.25 мкм) с поперечно сшитыми дифенил- (5%) и диметилполисилоксанами (95%). Диапазон определяемых масс составлял от 50 до 650, скорость сканирования – 3333 а.е.м./с, метод ионизации – элек-

тронный удар, газ-носитель – гелий, детектор – электронный умножитель с конверсионным диодом. Ввод проб осуществляли с делением потока, использовали запрограммированный температурный режим (температура термостата колонок менялась от 40 до 250°C с шагом 20°C), общий поток составлял 17 мл/мин.

Масс-спектры Maldi-Tof MS (времяпролетная масс-спектрометрия с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией/ионизацией) регистрировали на масс-спектрометре Maldi-Tof Shimadzu AXIMA Confidence (Япония) с использованием облучения азотным лазером с переменной частотой повторения 50 Гц. Спектры были получены для отрицательных ионов, напряжение – 45 кВ, детектор – рефлектрон. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70v методом нарушенного полного внутреннего отражения с адаптером Pike Glady ATR с рабочим элементом на основе кристалла алмаза в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Спектры получали от образцов непосредственно в виде порошков без предварительной подготовки. Измеренные спектры нарушенного полного внутреннего отражения были скорректированы с применением программы OPUS 7 для учета зависимости глубины проникновения излучения в образец от длины волны.

Элементный анализ на С, Н выполняли на автоматическом анализаторе Carlo Erba 1106, элементный анализ на Nd – методом РФА на приборе Спектроскан МАКС-GVM.

Концентрацию неодима в исходных растворах и полученных сцинтилляторах определяли комплексометрическим титрованием ЭДТА в ацетатном буфере (рН 5.8) с индикатором ксиленоловым оранжевым.

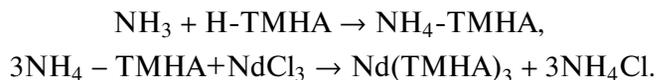
Световой выход сцинтиллятора (количество фотонов на единицу поглощенной энергии) измеряли с помощью радиоактивного источника ¹³⁷Cs по методике [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,5,5-Триметилгексаноат неодима

Синтез 3,5,5-триметилгексаноата неодима Nd(TMHA)₃ проводили по методике, разработанной авторами ранее для синтеза Gd(TMHA)₃ [24].

Мольные отношения хлорида неодима, аммиака и 3,5,5-триметилгексановой кислоты составляли 1 : 3 : 4 (1 моль избытка Н-ТМНА необходим для поддержания рН 7 в начальном растворе аммиака и кислоты).



Синтез 3,5,5-триметилгексаноата неодима. К 25.2 мл (C = 10.25 моль/л) водного раствора NH₃, разбавленного водой до 400 мл, добавляли 54.6 г Н-ТМНА (0.345 моль, 60 мл), перемешивали 0.5 ч, затем к полученному раствору 3,5,5-триметилгексаноата аммония (NH₄-ТМНА) в течение 1 ч при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям водный раствор хлорида неодима (100 мл 0.84 М раствора). Выпавший осадок отфильтровывали (рН раствора после реакции 4.48), промывали деионизированной водой (3 × 500 мл), этанолом (250 мл) и ацетоном (250 мл).

После сушки в вакууме (14 Торр) над NaOH в течение 2 сут получено 50.6 г (97.8%) 3,3,5-триметилгексаноата неодима в виде кристаллов фиолетового цвета, практически нерастворимых в этаноле и ацетоне.

Результаты элементного анализа:

Найдено, %: С 51.87; Н 8.38.

Вычислено для C₂₇H₅₁O₆Nd (M = 615.87 г/моль), %: С 52.65; Н 8.35.

На рис. 1 представлен ИК-спектр образца, промытого водой, этанолом и ацетоном.

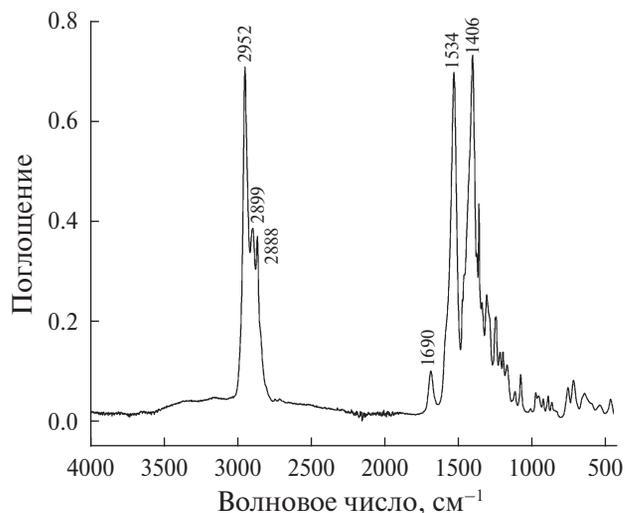


Рис. 1. ИК-спектр 3,5,5-триметилгексаноата неодима.

ИК-спектр 3,5,5-триметилгексаноата неодима.

В спектре присутствуют пики основных групп молекул $\text{Nd}(\text{TМНА})_3$, что подтверждает строение его молекул, а также позволяет сделать вывод о способе координации карбоксильных групп у катиона неодима(III). Так, разница между асимметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ равна $1534 - 1406 = 128$, что, по данным [25], позволяет предположить ее бидентатную координацию с ионом неодима(III) и сделать вывод о преимущественно ионном характере связи карбоксилатного атома кислорода лиганда с ионом неодима(III). В спектре комплекса отсутствует широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН-группы координированных молекул воды в области $3600-3300 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует как об образовании безводного соединения, так и об отсутствии гидроксогрупп, связанных с молекулами $\text{Nd}(\text{TМНА})_3$.

Неодеканоат (версатат) неодима

Методика, разработанная для синтеза $\text{Nd}(\text{TМНА})_3$, оказалась непригодной для синтеза неодеканоата неодима ($\text{Nd}(\text{NDA})_3$), так как при избытке неодекановой кислоты выпадает липкий осадок, который, в отличие от $\text{Nd}(\text{TМНА})_3$, хорошо растворяется в этаноле и ацетоне, которые используются для промывки $\text{Nd}(\text{TМНА})_3$.

Проведенный первичный анализ ГЖХ-МС образца неодекановой кислоты (Нео Кемикал, партия 20230602) показал, что он содержит смесь различных органических соединений с трудно-различимым составом вследствие сильного уширения пиков и практически одинаковым временем выхода в интервале 6.5–7 мин. Дальнейший подбор оптимальных условий проведения анализа ГЖХ-МС, а именно выбор температурного градиента $40 \rightarrow 250^\circ\text{C}$ с шагом 20°C , позволил несколько увеличить разрешение пиков и по возможности “отделить” компоненты смеси друг от друга.

В табл. 1 представлены найденные компоненты смеси образца неодекановой кислоты. Величина ω (%) определена в результате интегрирования пиков по полному ионному току (метод сглаживания – билатеральный) и фактически равна отношению площади пика к их сумме; SI – индекс селективности (величина, определяющая степень совпадения масс-спектра, полученного

экспериментально, с литературными данными, встроенными в программное обеспечение данного прибора (библиотека данных NIST17.lib)).

Как видно из табл. 1, пики 2, 4, 6 и 7 содержат неодекановую кислоту и/или ее изомеры (общее содержание кислоты C-10 составляет 62.26%). В целом так называемая “неодекановая кислота” содержит очень много органических примесей, которые трудно удалить методом перегонки (проведенный анализ ГЖХ-МС фракции перегонки ($160-165^\circ\text{C}$) также показал наличие большого количества примесей).

В большинстве патентов по синтезу неодеканоата неодима приводится экстракционный способ его выделения [26, 27], однако в нашем случае такой способ неприемлем, так как примесные компоненты исходной кислоты будут переходить в органический растворитель и в итоге ухудшать световыход сцинтиллятора.

Поэтому оптимальным методом предварительной очистки кислоты от примесей, по нашему мнению, является первоначальный синтез неодеканоата аммония ($\text{NH}_4\text{-NDA}$) путем пропускания NH_3 в раствор исходной неодекановой кислоты в гексане. В итоге нерастворимый в гексане неодеканоат аммония осаждается из раствора, а непрореагировавшие с NH_3 органические примеси остаются в виде раствора в гексане.

Действительно, как показал анализ ГЖХ-МС, раствор гексана после пропускания сухого аммиака и отделения $\text{NH}_4\text{-NDA}$ содержал остаточные органические примеси, в нем также сократилось содержание кислот C-10.

Синтез неодеканоата аммония ($\text{NH}_4\text{-NDA}$). Над раствором 50 мл исходной неочищенной неодекановой кислоты, растворенной в 150 мл гексана, при перемешивании и температуре $20-25^\circ\text{C}$ пропускали ток сухого NH_3 ¹. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали гексаном (3×20 мл). После сушки в вакууме (14 Торр) в течение 24 ч получено 24 г $\text{NH}_4\text{-NDA}$ в виде бесцветных гигроскопичных кристаллов, быстро расплывающихся на воздухе.

Синтез неодеканоата неодима ($\text{Nd}(\text{NDA})_3$). К 2.41 г (9.62 ммоль) NdCl_3 в 100 мл деионизированной воды (рН 4.98) при интенсивном перемешивании в течение 45 мин по каплям

¹ Аммиак получен взаимодействием концентрированного водного раствора аммиака “ос. ч.” с твердой гидроокисью калия.

Таблица 1. Компонеты смеси “неодекановая кислота” (Нео Кемикал, партия 20230602)

№ пика	Время удерживания, мин	ω , %	SI, %	Вещество
1	6.890	0.21	83	Сложный эфир С-5 карбоновой кислоты разветвленный (общ. число атомов углерода – С-10)
2	7.405	19.02	80	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
3	7.475	10.20	85	Сложный эфир С-4 карбоновой кислоты разветвленный (общ. число атомов углерода – С-9)
4	7.659	42.05	85	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
5	7.695	27.03	83	Сложный эфир С-10 карбоновой кислоты разветвленный (общ. число атомов углерода – С-13)
6	7.941	1.07	87	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
7	8.190	0.12	81	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
8	9.400	0.10	76	Одноатомный спирт С-6 разветвленный (общ. число атомов углерода – С-10)
9	9.475	0.16	87	5-Бутилнонан
10	10.310	0.05	81	Одноатомный спирт С-8 разветвленный (общ. число атомов углерода – С-10)

добавляли раствор 5.46 г (28.89 ммоль) $\text{NH}_4\text{-NDA}$ в 100 мл деионизированной воды (рН 8.05) и перемешивали еще 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали (рН раствора после реакции 6.67) и промывали деионизированной водой (3×200 мл). После сушки в вакууме (14 Торр) над NaOH в течение 2 сут получено 4.05 г (64.0%) неодеканата неодима Nd(NDA)_3 .

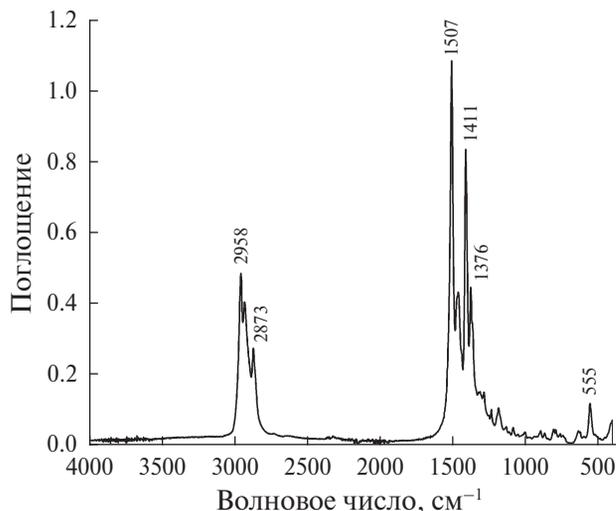
Химический состав Nd(NDA)_3 подтвержден с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии, ИК-спектр Nd(NDA)_3 представлен на рис. 2.

Результаты элементного анализа приведены ниже:

Найдено, %: С 54.80; Н 8.57; Nd 22.00;

Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{Nd}$ ($M = 658.02$), %: С 54.76; Н 8.73; Nd 21.92.

ИК-спектр неодеканата (версатата) неодима. В ИК-спектре Nd(NDA)_3 , как и в спектре Nd(TMHA)_3 , присутствуют пики основных групп молекул Nd(NDA)_3 , что подтверждает строение его молекул и позволяет сделать вывод о способе координации карбоксильных групп у катиона неодима. Из рис. 2 видно, что в случае Nd(NDA)_3 происходит расщепление полос асимметричного и симметричного колебаний

**Рис. 2.** ИК-спектр неодеканата неодима.

карбоксилатной группы на 1507, 1462 cm^{-1} и 1411, 1376 cm^{-1} соответственно. Расщепление между полосами поглощения асимметричных и симметричных колебаний ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ равно $1507 - 1411 = 96 \text{ cm}^{-1}$ и $1462 - 1376 = 86 \text{ cm}^{-1}$ соответственно, что, согласно [25], позволяет предположить ее бидентатную координацию с ионом неодима(III). Полосы поглощения в обла-

сти 3600–3300 см⁻¹, как и в случае с Nd(TMHA)₃, не наблюдаются, что свидетельствует о полной безводности исследуемого соединения.

Молярную массу кислотного остатка удалось подтвердить также методом MALDI-TOF MS. В отрицательных ионах образцов неоеканатов неодима и аммония был зарегистрирован пик с массой 126.09, идентифицированный как полупродукт перегруппировки Мак-Лафферти, образующийся после декарбоксилирования (отрыва молекулы CO₂) анионов неоекановой кислоты с переносом отрицательного заряда на последний атом углерода. Далее после отрыва атома водорода от концевого атома углерода [28] образуется анион-радикал с массой 126.09, что подтверждает присутствие анионов неоекановой кислоты в изученных солях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Трудность работы с соединениями РЗЭ заключается в том, что катионы РЗЭ имеют высокое координационное число и тенденцию к присоединению, помимо основных, дополнительных лигандов вплоть до полного насыщения координационной сферы иона-комплексообразователя. Как правило, таким дополнительным лигандом становится вода. Очевидно, что вода или ее производные всегда будут входить в координационную сферу РЗЭ, если синтез продукта осуществляется в водной фазе.

Однако хорошо высушенные комплексы как карбоксилатов, так и β-дикетонатов металлов плохо растворяются в неполярных органических растворителях, и чем дольше они хранятся, тем хуже растворяются. Очевидным объяснением этого является возрастание степени ассоциации молекул друг с другом при длительном хранении. Для улучшения растворимости применяют дополнительные полярные растворители, такие как тетрагидрофуран (ТГФ), который был использован при создании Gd-ЖС в эксперименте Double-Chooz [29], STEREO [30] и iDREAM [31].

Как оказалось, 3,5,5-триметилгексаноат гадолиния очень хорошо растворяется в ТГФ, а 3,5,5-триметилгексаноат неодима, полученный тем же способом, в ТГФ нерастворим, поэтому для его растворения в ЛАБ в качестве промежуточного растворителя использовали диэтиловый эфир, который потом отгоняли.

Неоеканоат неодима ведет себя совершенно иначе, чем Nd(TMHA)₃. Во-первых, он прекрасно растворяется в этаноле и ацетоне, во-вторых, очень хорошо растворяется в ТГФ, а раствор с ТГФ прекрасно совмещается как с ароматическими, так и с алифатическими органическими растворителями. Далее ТГФ можно отогнать из раствора в вакууме при невысокой температуре. Ранее в работе [32] было высказано предположение, что ТГФ может образовывать комплексы с β-дикетонатами гадолиния, но, по нашим данным, если комплексы ТГФ с карбоксилатом неодима и образуются в растворе, то очень непрочные. После полной отгонки ТГФ и высушивания под вакуумом неоеканоат неодима не растворяется в ЛАБ, а его ИК-спектр идентичен ИК-спектру, показанному на рис. 2.

Применение ТГФ, а тем более диэтилового эфира в качестве промежуточного растворителя для создания Nd-ЖС требует соблюдения ряда мер безопасности, так как это легколетучие и пожароопасные растворители. Для этих целей больше подходит ТБФ, поскольку он имеет более высокую температуру вспышки (146°C), высокую температуру кипения (289°C), менее токсичен, и в нем прекрасно растворяются как неоеканоат, так и 3,5,5-триметилгексаноат неодима даже после длительного хранения после сушки. Растворимость обоих карбоксилатов в ТБФ >100 г/л в пересчете на концентрацию неодима.

Важно отметить, что растворы карбоксилатов РЗЭ в ТБФ характеризуются невысокой вязкостью даже при значительной концентрации, в отличие от растворов в углеводородных растворителях. Это обстоятельство облегчает различные технологические операции с такими растворами, например, фильтрование, перемещение по трубопроводам, смешение с другими компонентами сцинтилляционных составов.

Поэтому для создания Nd-ЖС мы предлагаем сначала получать концентраты карбоксилатов неодима в ТБФ и после фильтрования использовать их для получения сцинтилляторов с заданной концентрацией по металлу.

Световой выход сцинтиллятора с введенными карбоксилатами неодима

Световой выход сцинтиллятора (количество образовавшихся фотонов на единицу поглощенной энергии излучения) является одной из его глав-

ных характеристик, определяющих энергетическое разрешение сцинтилляционного детектора. Поэтому прежде всего было исследовано влияние на световыход карбоксилатов неодима, введенных в сцинтиллятор в виде растворов в ТБФ.

Световыход сцинтиллятора измеряли с помощью радиоактивного источника ^{137}Cs по методике, описанной ранее [23]. В качестве стандарта был использован световыход сцинтиллятора на основе ЛАБ. Измеряемые образцы готовили путем добавления к стандартному сцинтиллятору определенных объемов концентратов карбоксилатов в ТБФ. Для измерения световыхода образцов сцинтиллятора отбирали объем 5 мл.

На рис. 3 представлены зависимости световыхода от концентрации неодима, который был введен в ЛАБ в виде концентрата в ЛАБ способом, предложенным в данной работе для концентрата в ТБФ ($\text{CNd} = 70$ г/л). Видно, что световыход сцинтиллятора при использовании концентратов $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ в ТБФ даже выше, чем при использовании для этих целей концентратов $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ в ЛАБ (концентраты в ЛАБ получали путем предварительного растворения $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ в диэтиловом эфире, добавления этого раствора в ЛАБ и последующей отгонки диэтилового эфира в вакууме).

На рис. 4 показана аналогичная зависимость световыхода от концентрации неодима при использовании концентрата $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ в ТБФ

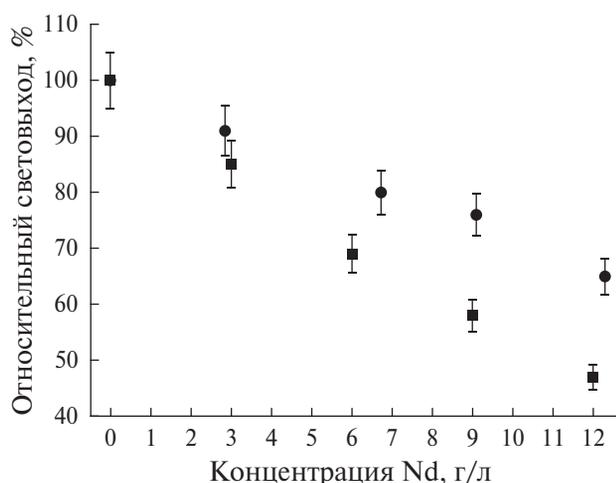


Рис. 3. Световыход сцинтиллятора на основе ЛАБ ($\text{PPO} - 5$ г/л, *bis*-MSB – 0.02 г/л) в зависимости от концентрации неодима: верхняя кривая – с использованием концентрата $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ в ТБФ, нижняя кривая – с использованием концентрата $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ в ЛАБ.

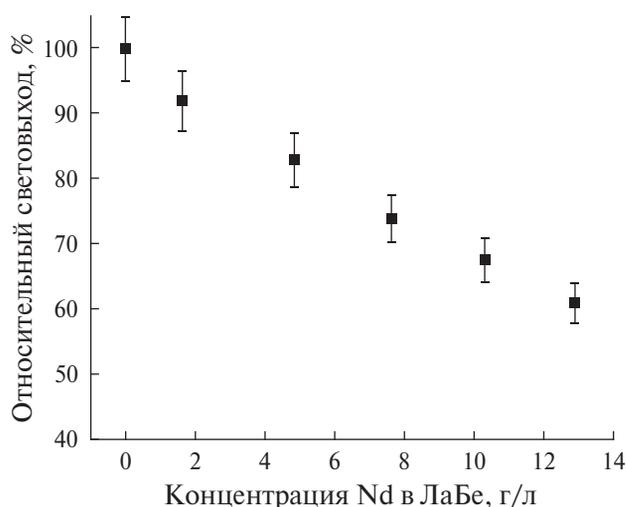


Рис. 4. Световыход сцинтиллятора на основе ЛАБ ($\text{PPO} - 5$ г/л) в зависимости от концентрации неодима при использовании концентрата $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ в ТБФ.

($\text{CNd} = 84$ г/л). Видно, что значения световыхода при использовании концентрата $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ в ТБФ почти такие же, как при использовании $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ в ТБФ, и световыход $>60\%$ вплоть до 12 г/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и исследованы неодаканоат и 3,5,5-триметилгексаноат неодима(III) с целью их использования для создания Nd-содержащих сцинтилляторов на основе ЛАБ.

Показано, что синтез неодаканоата (версатата) неодима необходимо проводить в две стадии через получение промежуточного продукта неодаканоата аммония для удаления на первой стадии примесей сопутствующих органических соединений из исходной неодакановой кислоты, что позволяет использовать для синтеза доступную и недорогую техническую Н-NDA.

Показано, что хорошо высушенные соли плохо растворяются в ЛАБ, но очень хорошо в ТБФ, поэтому для введения неодима в сцинтиллятор лучше использовать концентраты карбоксилатов неодима в ТБФ. Перед введением концентратов в сцинтиллятор они должны быть очищены фильтрацией через микропористый фильтр (0.05–0.1 мкм).

Световыход сцинтилляторов при использовании концентратов карбоксилатов неодима в ТБФ составляет $>60\%$ вплоть до концентрации неодима 12 г/л. Вероятно, присутствие ТБФ в составе сцинтиллятора будет препятствовать олигомеризации карбоксилатов и тем самым способство-

вать сохранению его стабильных характеристик. Это предположение требует дополнительных исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН “Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZZR-2022-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кендин М.П., Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1293.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2360113X>
2. *Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 168.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020057>
3. *Вагизов А., Фазилова Д., Борисенко В.* // Журн. каучук и резина. 2022. Т. 81. № 4. С. 172.
4. *Mingming Zhang, Lijia Liu, Rixin Cong et al.* // Polym. J. 2021. V. 148. № 5. P. 110355.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110355>
5. *Huilong Guo, Jifu Bi, Jiayi Wang et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 9130.
<https://doi.org/10.1039/c5dt01064k>
6. *Agostini M., Alexander A., Araujo G.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 131. P. 142501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.142501>
7. *Abe S., Asami S., Eizuka M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 130. № 5. P. 051801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.051801>
8. *Adhikari G., Kharusi S., Angelico E. et al.* // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 2022. V. 49. № 1. P. 015104.
<https://doi.org/10.1088/1361-6471/ac3631>
9. *Adams D.Q., Alduino C., Alfonso K. et al.* // Phys. Rev. C: Nucl. Phys. 2022. V. 105. № 6. P. 065504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.105.065504>
10. *Auty D.J., Bartlett D., Biller S.D. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2023. V. 1051. P. 168204.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168204>
11. *Cowan C.L., Harrison F.B., Langer L.M. et al.* // Nuovo Cim. 1956. V. 3. № 3. P. 649.
<https://doi.org/10.1007/BF02744440>
12. *Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1564.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120045>
13. *Novikova G.Ya., Morgalyuk V.P., Yanovich E.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1161.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080180>
14. *Nemchenok I.B., Brudanin V.B., Kochetova O.I. et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2011. V. 75. № 7. P. 1007.
<https://doi.org/10.3103/S1062873811070288>
15. *Hartnell J.* // arXiv:1201.6169v1
16. *Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Янович Е.А.* // Препринт ИЯИ РАН. 1427/2016. ноябрь 2016.
17. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Veresnikova A.V. et al.* // Phys. Atomic Nuclei. 2019. V. 82. № 2. P. 89.
<https://doi.org/10.1134/S1063778819020029>
18. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Cattadori C. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2012. V. 55. P. 545.
19. *Немченко И.Б., Бабин В.И., Бруданин В.Б. и др.* // Письма в ЭЧАЯ. 2011. Т. 8. № 2. С. 218.
20. *Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Данилов Н.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 3. С. 385.
21. *Бакулина Н.И., Новикова Г.Я., Редчин А.С. и др.* // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 3. С. 38.
22. *Veretenkin E.P., Gavrin V.N., Komarov B.A. et al.* // Phys. Atomic Nuclei. 2022. V. 85. № 6. P. 664.
<https://doi.org/10.1134/S106377882206014X>
23. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A.* // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 53.
<https://doi.org/10.1134/S0020441217030162>
24. *Novikova G.Ya., Bakulina N.I., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 257.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616020157>
25. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 536.
26. Пат. 2785807 РФ. Способ получения неодаканоата неодима.
27. Пат.: US 10,604,602. Neodymim compound catalyst for diene polymerization including the same Applicant.
28. *Ильиных Е.С., Ким Д.Г.* Масс-спектрометрия в органической химии. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. С. 63.
29. *Aberle C., Buck C., Gramlich B. et al.* // arXiv:1112.5941v2
30. *Buck C., Gramlich B., Linder M. et al.* // arXiv:1812.02928v1
31. *Abramov A., Chepurinov A., Etenko A. et al.* // arXiv:2112.09372.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2112.09372>
32. *Buck C., Yeh M.* // arXiv:1608.04897v1

NEODYMIUM CARBOXYLATES (NEODECANOATE AND 3,5,5-TRIMETHYLHEXANOATE) FOR DEVELOPMENT OF Nd-LOADED LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS

G. Ya. Novikova^{a, *}, A. M. Nemeryuk^b, V. P. Morgalyuk^c,
A. A. Moiseeva^c, B. V. Lokshin^c, and E. A. Yanovich^a

^a *Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia*

^b *National Research Center "Kurchatov Institute" – IREA, Moscow, 117312 Russia*

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

**e-mail: g-novikova@mail.ru*

The synthesis of neodymium carboxylates (neodecanoate and 3,5,5-trimethylhexanoate) and their use for the development of Nd-loading liquid organic scintillators is considered. Neodymium carboxylates were obtained by one-step (3,5,5-trimethylhexanoate) and two-step synthesis (neodecanoate). The composition of the obtained compounds was confirmed by IR spectroscopy, elemental analysis and MALDI-TOF MS. To introduce neodymium carboxylates into a liquid organic scintillator, it is proposed to use an additional solvent, tributylphosphate. It has been shown that the light output of the scintillator when used is higher than without it, and is more than 60% up to a neodymium concentration of 12 g/l.

Keywords: neodymium, 3,5,5-trimethylhexanoate, neodecanoate, tributyl phosphate, scintillator light yield

УДК 544.31

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТИТАНАТА ЭРБИЯ ПРИ 2–1900 К

© 2024 г. А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^{а, *}, К. С. Гавричев^а

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

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 30.07.2024 г.

Синтез титаната эрбия выполнен совместным осаждением гидроксидов эрбия и титана с последующим высокотемпературным отжигом. Определены температурные интервалы последовательности формирования кристаллической структуры типа пироклора. Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены измерения изобарной теплоемкости титаната эрбия в интервале температур 2–1870 К. На основе сглаженных значений теплоемкости рассчитаны энтропия и приращение энтальпии в области 0–1900 К, оценен вклад аномалии Шоттки при температурах до 300 К и рассчитана энергия Гиббса образования титаната эрбия при 298.15 К.

Ключевые слова: титанат эрбия, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044457X24110083, **EDN:** JKWZNG

ВВЕДЕНИЕ

Титанат эрбия $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – соединение структурного типа пироклора с температурой плавления $1780 \pm 30^\circ\text{C}$ [1]. Наряду с другими титанатами редкоземельных элементов (РЗЭ) впервые был получен высокотемпературным спеканием стехиометрической смеси оксидов эрбия и титана в работе [2]. Позже была показана возможность получения титанатов лантаноидов методами соосаждения гидроксидов с последующим прокаливанием или термическим разложением азотно-кислых солей [3, 4]. Монокристаллический титанат эрбия был получен в работах [5, 6] с помощью зонной плавки, в [7] – прямым плавлением, в [8] – из раствора-расплава оксидов эрбия и титана в дифториде свинца. Синтез титаната эрбия проводили в основном с целью изучения магнитных свойств в области самых низких температур, так как титанаты РЗЭ относятся к антиферромагнитным материалам с высокой геометрической фрустрацией. По результатам измерения низкотемпературной теплоемкости [9] установлено, что магнитное превращение парамагнитного титаната эрбия с максимумом при температуре 1.25 К является антиферромагнитным

и не приводит к образованию спиновых льда и жидкости [10], что подтверждено последующими магнитными, нейтронодифракционными расчетными исследованиями, а также измерением низкотемпературной теплоемкости [5, 6, 11–16]. Магнитный фазовый переход предлагается использовать для магнитного охлаждения адиабатическим размагничиванием в качестве альтернативы применению ^3He [17]. В работе [18] показано, что нанокристаллические (~70 нм) порошки $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ могут работать в качестве электрохимических накопителей водорода, демонстрируя удовлетворительную электрохимическую обратимость и высокую емкость. В литературе особое внимание уделяется титанатам РЗЭ как материалам для иммобилизации радиоактивных отходов [19, 20], в том числе многокомпонентным (высокоэнтропийным) титанатам [21–23]. Сравнительное изучение механического воздействия и радиационного облучения тяжелыми ионами титаната эрбия выполнено в работе [24] и показано, что измельченный образец имеет менее глубокую деструкцию, несмотря на схожесть повреждений. Устойчивость вещества к радиационным повреждениям связывают с T_c – критической температурой аморфизации, выше которой

процессы отжига (релаксации) преобладают над процессами повреждения, и кристалл больше не может быть аморфизован. Чем ниже T_c для материала, тем выше его устойчивость к радиационным повреждениям, поскольку отжиг удаляет домены повреждений при относительно низких температурах [25]. В этой же публикации показана прямая корреляция между энтальпиями образования титанатов и критической температурой аморфизации, что подтверждает необходимость детального изучения термодинамических свойств веществ как критерия их устойчивости. Впервые энтальпии образования титанатов РЗЭ определены расчетными методами в [26] и уточнены экспериментально калориметрическим методом растворения титанатов в расплаве молибдата натрия при 976 К в работе [25]. Энтальпия образования титаната эрбия из элементов составила $\Delta H_f^\circ = -3852.7 \pm 4.5$ кДж/моль, из оксидов $-\Delta H_{f-ox} = -79.6 \pm 3.9$ кДж/моль. Теплоемкость $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в интервале температур 4.5–324 К измерена методом адиабатической калориметрии в работе [27], а в области 320–1000 К – с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [28]. Необходимо отметить, что полученные значения теплоемкости при пересекающейся температуре 320 К в этих двух исследованиях не согласуются между собой, а использованные в работе [27] образцы, по признанию авторов, содержали примесные фазы, что потребовало корректировки полученных результатов. В связи с этим представленные в работах [27, 28] данные по температурным зависимостям теплоемкости и рассчитанным функциям титаната эрбия нуждаются в верификации. Поэтому целью настоящей работы являлись синтез титаната эрбия, измерение его теплоемкости и расчет термодинамических функций в диапазоне температур 2–1870 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза титаната эрбия $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ использовали сульфат титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.99 мас. %, Sigma-Aldrich), полоторный оксид эрбия Er_2O_3 (99.998 мас. %, LANHIT), соляную кислоту HCl (35–38 мас. %, ос. ч.) и раствор аммиака NH_4OH (25–28 мас. %, ООО “Химмед”). Термический анализ методом ДСК/ТГ проводили на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH), рентгенофа-

зовый анализ – на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, Lynxeye-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$. Морфологию образцов исследовали с помощью электронного микроскопа TescanAmber с неиммерсионной колонной BrightBeam. Ускоряющее напряжение составляло от 2 до 10 кВ. Измерения теплоемкости титаната эрбия в интервале температур 2–42 К проводили методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (Quantum Design Inc. [29]) при охлаждении образца. По данным изготовителя, точность измерения теплоемкости методом релаксационной калориметрии составляет $\pm 5\%$. Образцы для измерения теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм, толщина ~ 1 мм) прессованием из порошкообразного титаната эрбия с последующим отжигом при 1673 К в течение 4 ч. Теплоемкость $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ измеряли методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5–345 К на автоматической установке БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Измерение температуры образца проводили с помощью Fe–Rh-термометра сопротивления (шкала ITS-90). Проверка качества получаемых значений, выполненная по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, показала, что отклонение от данных [30] в области 10–50 К не превышает 2% и уменьшается при более высоких температурах (50–340 К) до 0.25%. В интервале температур 329–1869 К измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch-Geratebau GmbH). Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO11357-4) в платиноводородных тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 град/мин. Калибровка прибора выполнена по металлическим стандартам. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 К, до 3% и от 1 до 3.5% соответственно. Для проверки качества работы установки выполняли измерения теплоемкости стандартного образца монокристаллического сапфира. При расчете мольной теплоемкости использовали значение мольной массы $M_m(\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = 549.2478$ г/моль, вычисленное по данным [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез. Анализ литературных данных показал, что оптимальным способом синтеза свободных от примесей и посторонних фаз хорошо кристаллизованных титанатов РЗЭ является метод обратного осаждения. Метод успешно использовали для синтеза цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов [32, 33]. Для синтеза $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ сульфат титанила растворяли в воде, а оксид эрбия – в соляной кислоте. Моляльные концентрации металлов в растворах в пересчете на содержание оксидов определяли весовым методом. Для этого гидроксиды титана и эрбия осаждали водным раствором аммиака, осадки отделяли, сушили, прокаливали при температуре 1000°C и взвешивали. Для получения стехиометрического соотношения металлов в рабочем растворе смешивание рассчитанных количеств исходных растворов также проводили весовым методом. Преимущество использования моляльных концентраций состоит в том, что при прочих равных условиях взвешивание гораздо точнее измерения объема, причем значения моляльных концентраций не зависят от температуры. Приготовленный раствор по каплям при интенсивном перемешивании приливали к концентрированному раствору аммиака, взятому в избытке. Оса-

док отмывали, центрифугировали и высушивали при 90°C в течение 72 ч, затем проводили последовательный отжиг при $550, 770, 1200$ и 1500°C со ступенчатыми выдержками образца при каждой температуре в течение 4 ч. Температуры ступеней отжига задавали на основании результатов ДСК/ТГ, полученных на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (рис. 1).

При нагревании высушенного прекурсора наблюдали эндотермический эффект в области $100\text{--}400^\circ\text{C}$, соответствующий удалению $3.5 \text{ M H}_2\text{O}$, и два экзотермических процесса в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ с удалением $\sim 0.5 \text{ M H}_2\text{O}$ и максимумом при $\sim 830^\circ\text{C}$, сопровождаемые потерей еще $1 \text{ M H}_2\text{O}$. Эти экзотермические процессы отвечают за образование наноразмерного титаната эрбия. Наличие двух эффектов (при 720 и 800°C) при образовании титаната тулия отмечалось в работе [34]. Общая потеря массы при нагревании до 1400°C составила $\sim 14.5\%$, что эквивалентно $\sim 5 \text{ M H}_2\text{O}$ на каждый моль $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Дифракционные исследования кристаллической структуры по мере температурной обработки образца титаната эрбия (рис. 2) показали аморфное состояние после отжига при 550°C (кривая 1) с последующим процессом формирования наноразмерной структуры (кривая 2),

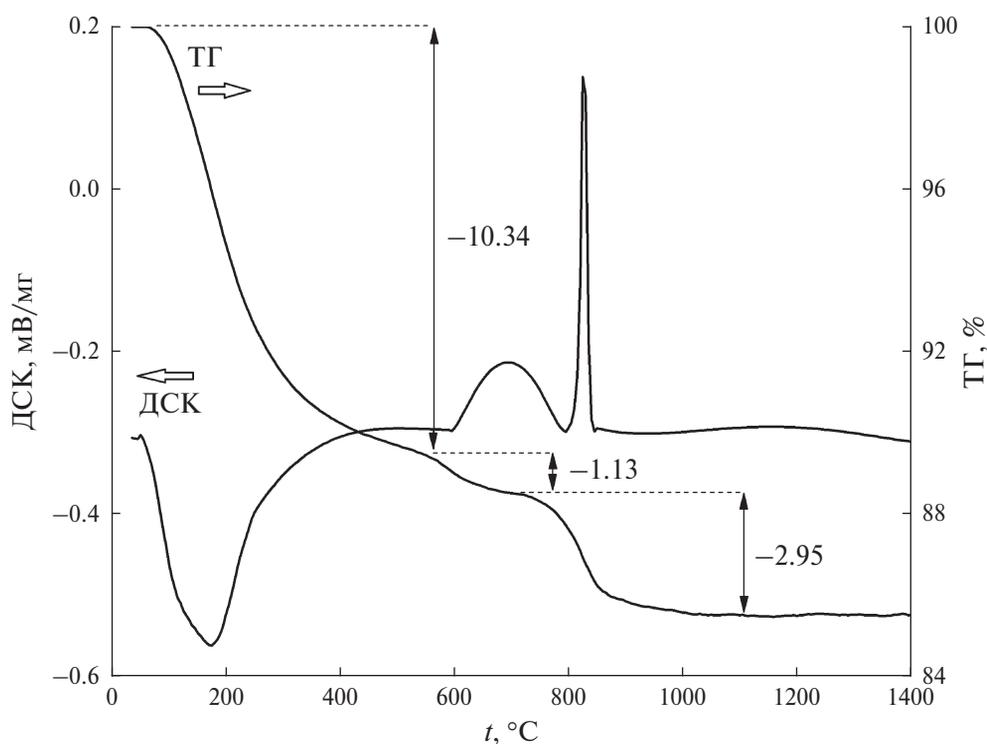


Рис. 1. ДСК/ТГ высушенного образца прекурсора $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

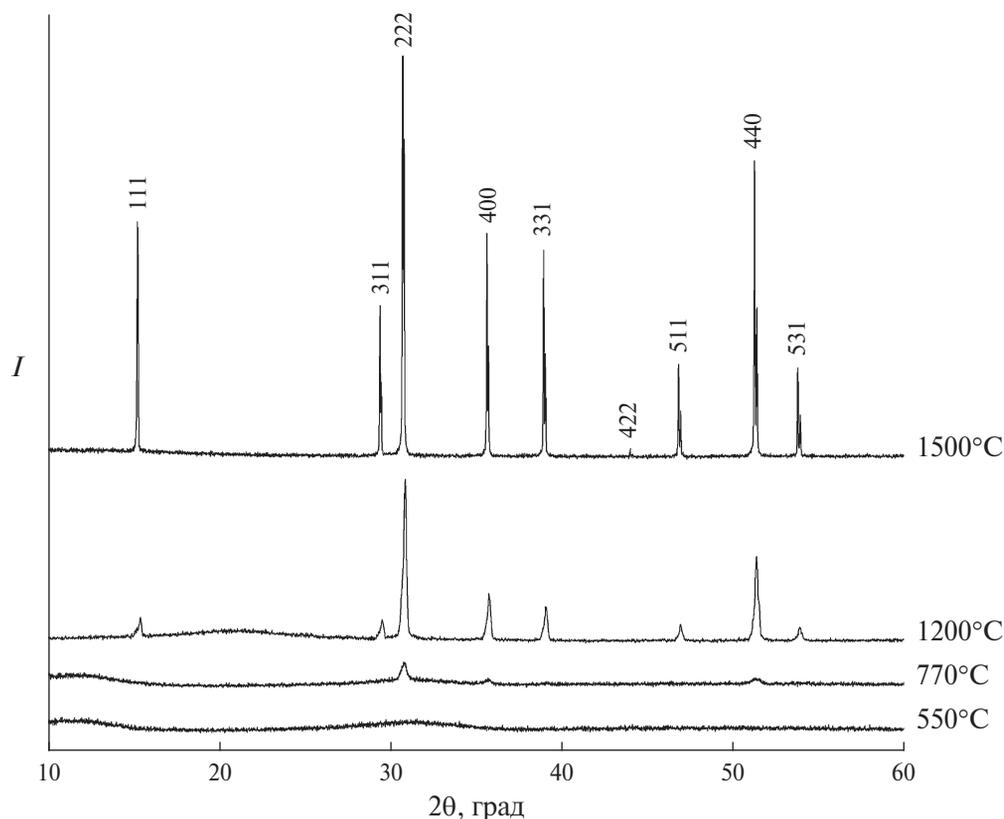


Рис. 2. Рентгеновская дифракция образцов прекурсора $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, отожженных при 550 (1), 770 (2), 1200 (3) и 1500°C (4); $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

по-видимому, близкой к структуре дефектного флюорита. Отжиг при температуре 1200°C сопровождался преобразованием структуры флюорита в слабо закристаллизованный пирохлор (кривая 3), оценка размеров кристаллитов по Дебаю–Шереру показала размер ~ 30 нм. Слабая кристаллизация при 1200°C наблюдается также на дифрактограмме образца титаната эрбия в работе [27], использованного для измерения теплоемкости без учета влияния размерности образца на ее величину. Удовлетворительная закристаллизованность в настоящей работе получена при отжиге образца при температуре 1500°C (рис. 2, кривая 4).

Температурную последовательность формирования кристаллической структуры пирохлора можно отследить по микрофотографиям поверхности образца (рис. 3). Картирование поверхности образца показало равномерное распределение основных элементов (Er, Ti и O), а энергодисперсионный анализ – отсутствие посторонних примесей в образцах, отожженных при 1200 и 1500°C, тогда как в образцах, ото-

жженных при 550°C, обнаружены следы хлора и серы, а при 770°C – незначительные следы серы.

В результате проведенного синтеза получен однофазный кристаллический образец $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ структурного типа $Fd3m$ (пирохлор) с параметром кубической решетки $a = 10.076(5) \text{ \AA}$, соответствующим среднему значению (10.0768 \AA) из приведенных в табл. 1 литературных данных.

Термодинамические функции. Измерения теплоемкости титаната эрбия выполнены методами релаксационной (2–40 К), адиабатической (5–345 К) и дифференциальной сканирующей (309–1869 К) калориметрии. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4. На врезках (рис. 4) показаны области стыковки данных по теплоемкости, которые получены разными методами, и видно их удовлетворительное соответствие.

Как было отмечено выше, теплоемкость титаната эрбия в области самых низких температур (<5 К) измеряли неоднократно, однако результаты представлены исключительно в графическом

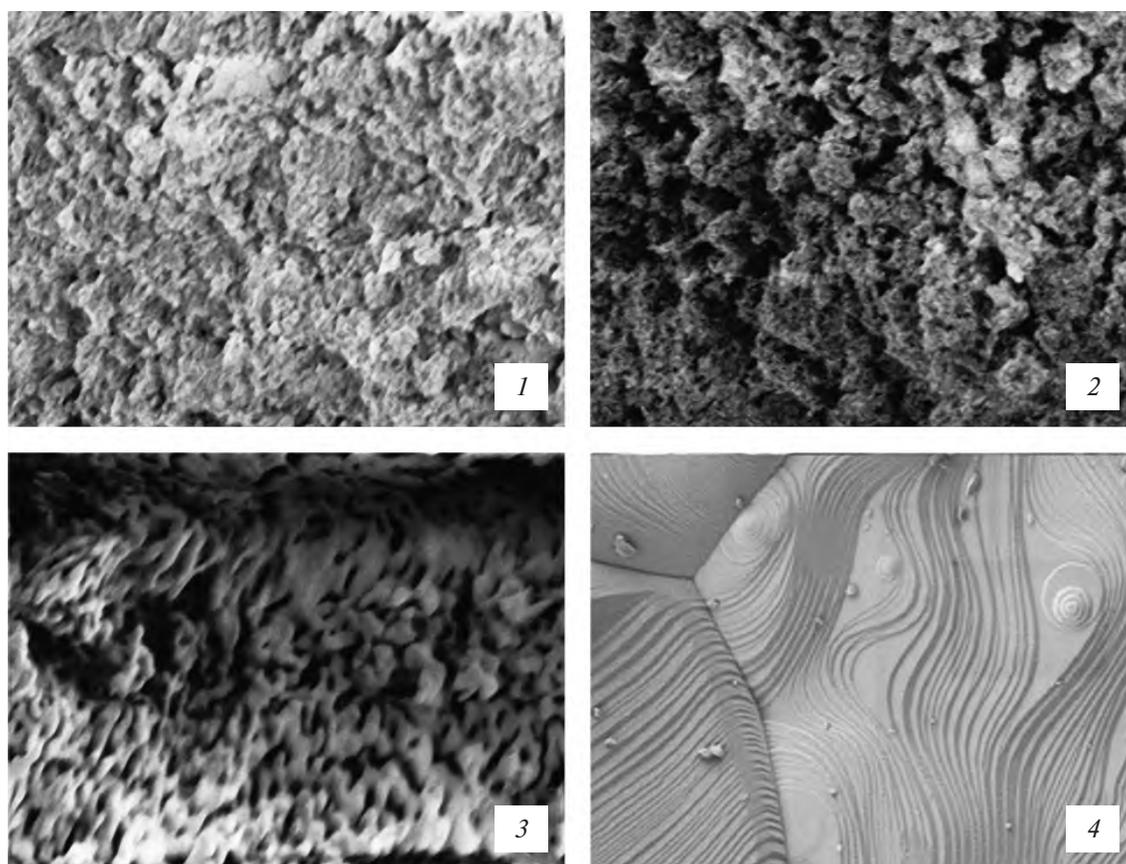


Рис. 3. Морфология поверхности образцов $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, отожженных при 550 (1), 770 (2), 1200 (3) и 1500°C (4), $\times 30\,000$.

Таблица 1. Способ синтеза и температура окончательного отжига титаната эрбия

Параметр a , Å	Способ синтеза	Температура отжига, °C	Источник
10.076(5)	Обратное осаждение	1500	Наст. работа
10.0869	Спекание	—	[1]
10.069	Спекание	1200–1350	[2]
10.07	—	—	[4]
10.072(3)	Зонная плавка	>1800	[5]
10.0772(4)	Зонная плавка	>1800	[6]
10.085	Прямое плавление	~1780–1800	[7]
10.0787(3)	Раствор-расплав	1235	[8]
10.075(0)	Спекание	1500	[11]
10.0840(2)	Раствор-расплав	1235	[25]
10.0727(1)	Золь-гель	1400	[25]
10.0782(5)	Спекание	1200	[27]
10.0745(10)	Спекание	1500	[28]
10.0762	—	—	[35]
10.07522(9)	Зонная плавка	>1800	[36]

Таблица 2. Экспериментальная теплоемкость $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пирохлор)

T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)
Релаксационная калориметрия					
2.021	3.485	5.892	0.7233	17.369	11.12
2.209	3.167	6.452	0.6422	19.021	14.07
2.414	2.820	7.077	0.6119	20.694	17.49
2.637	2.495	7.779	0.6676	22.663	20.63
2.881	2.203	8.510	0.8208	24.800	22.31
3.150	1.939	9.299	1.124	27.174	25.51
3.443	1.692	10.170	1.629	29.730	28.44
3.765	1.475	11.173	2.436	32.513	31.33
4.118	1.284	12.156	3.464	35.553	34.10
4.504	1.113	13.305	4.972	38.950	36.71
4.928	0.9562	14.547	6.748	42.417	40.14
5.378	0.8288	15.903	8.772		
Адиабатическая калориметрия					
4.985	1.2600	92.75	88.04	187.29	168.57
5.853	1.0127	94.71	90.10	189.25	169.72
8.899	1.4208	96.67	91.56	191.22	171.02
9.992	2.0688	98.63	93.57	193.18	172.30
13.23	5.6406	100.59	95.50	195.13	173.57
14.52	7.6079	102.55	97.39	197.09	175.29
16.13	10.299	104.52	99.34	199.05	175.74
17.76	11.924	106.48	101.27	201.99	177.92
19.40	16.080	108.45	103.26	205.93	180.31
22.34	20.637	110.42	105.05	209.86	182.58
24.00	23.831	112.39	106.94	213.78	184.85
25.77	26.921	114.35	108.73	217.70	186.99
27.55	29.452	116.32	110.44	221.62	189.24
29.35	31.315	118.29	112.36	225.54	191.35
29.57	32.612	120.27	114.29	229.45	193.32
31.17	32.653	122.24	116.06	233.36	195.40
34.00	36.410	124.21	117.70	237.26	197.15
35.72	37.810	126.18	119.71	241.16	198.76
37.57	39.297	128.16	121.40	245.04	200.64
39.42	41.145	130.13	123.09	248.93	202.26

Таблица 2. Продолжение

T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	T, K	$C_p, Дж/(моль K)$
Адиабатическая калориметрия					
41.28	42.803	132.10	124.95	252.81	203.90
43.15	44.389	134.08	126.76	256.68	205.65
45.02	45.839	136.05	128.52	260.54	207.14
46.90	47.431	138.03	130.12	264.39	208.66
48.78	48.970	140.00	131.92	268.23	210.04
50.66	50.524	141.98	133.63	272.06	211.54
52.60	52.156	143.95	135.35	275.87	212.83
54.50	53.798	145.92	136.91	279.68	214.31
56.41	55.292	147.90	138.72	283.48	215.64
58.31	56.974	149.87	140.36	287.26	216.78
60.23	58.341	151.84	142.08	291.03	218.19
62.14	59.817	153.81	143.52	294.78	219.36
64.07	61.379	155.78	145.15	298.51	220.50
65.99	62.862	157.76	146.60	302.11	221.35
67.92	64.481	159.73	148.29	305.79	222.42
69.85	66.133	161.70	149.69	309.45	223.38
71.79	68.004	163.67	151.31	313.09	224.32
73.72	69.914	165.65	152.98	316.72	225.18
75.66	71.867	167.62	154.47	320.32	226.04
77.60	73.940	169.59	156.01	323.90	227.02
77.63	76.615	171.56	157.45	327.46	227.80
78.86	75.591	173.53	158.72	331.00	228.82
81.03	77.319	175.50	160.02	334.51	229.75
82.98	78.999	177.46	161.72	338.00	230.49
84.93	80.781	179.43	163.02	341.46	231.10
86.88	82.626	181.40	164.38	344.89	231.95
88.83	84.381	183.36	165.65		
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
309	222.0	839	274	1369	287.3
319	225.1	849	274.2	1379	287.5
329	228.1	859	274.6	1389	287.7
339	230.8	869	274.9	1399	288.0
349	233.3	879	275.2	1409	288.4

Таблица 2. Продолжение

T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	T, K	$C_p, Дж/(моль K)$
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
359	235.6	889	275.5	1419	288.6
369	237.7	899	275.7	1429	288.6
379	239.7	909	275.9	1439	288.6
389	241.5	919	276.1	1449	288.7
399	243.2	929	276.4	1459	288.9
409	244.7	939	276.7	1469	289.2
419	246.2	949	277.0	1479	289.5
429	247.6	959	277.3	1489	289.6
439	248.9	969	277.6	1499	289.6
449	250.1	979	277.9	1509	289.7
459	251.3	989	278.2	1519	290.0
469	252.4	999	278.4	1529	290.4
479	253.4	1009	278.6	1539	290.8
489	254.4	1019	278.8	1549	291.1
499	255.4	1029	279.1	1559	291.5
509	256.4	1039	279.4	1569	291.8
519	257.3	1049	279.7	1579	292.0
529	258.2	1059	280.0	1589	292.1
539	259.0	1069	280.3	1599	292.1
549	259.8	1079	280.6	1609	292.2
559	260.6	1089	280.9	1619	292.3
569	261.3	1099	281.3	1629	292.2
579	262.1	1109	281.6	1639	292.6
589	262.8	1119	282.0	1649	292.7
599	263.4	1129	282.2	1659	292.9
609	264.0	1139	282.4	1669	293.3
619	264.6	1149	282.6	1679	293.4
629	265.0	1159	282.6	1689	293.5
639	265.5	1169	282.7	1699	294.1
649	265.9	1179	282.9	1709	294.4
659	266.3	1189	283.2	1719	294.7
669	266.7	1199	283.5	1729	294.9
679	267.2	1209	283.7	1739	294.9

Таблица 2. Окончание

T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
689	267.7	1219	284.0	1749	295.0
699	268.2	1229	284.2	1759	295.2
709	268.8	1239	284.5	1769	295.5
719	269.3	1249	284.7	1779	295.8
729	269.7	1259	284.9	1789	295.9
739	270.1	1269	285.1	1799	295.8
749	270.6	1279	285.2	1809	296.0
759	270.9	1289	285.4	1819	296.2
769	271.3	1299	285.7	1829	296.2
779	271.6	1309	285.9	1839	296.4
789	272.0	1319	286.1	1849	296.5
799	272.4	1329	286.3	1859	297.0
809	272.8	1339	286.6	1869	297.2
819	273.2	1349	286.7		
829	273.6	1359	287.1		

виде. Наиболее полная картина молярной теплоемкости в области магнитного фазового перехода (0–10 К) приведена в работе [16], откуда перенесена на рис. 5 для сравнения с результатами измерений теплоемкости методами релаксационной и адиабатической калориметрии, полученными в настоящей работе. Видно удовлетворительное совпадение данных. Результаты работы [16] учтены при расчете термодинамических функций.

Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости выполнено в области 2–30 К полиномом вида $C_p = \sum_0^4 A_i \times T^i$, а в интервале 20–1900 К — программным комплексом CpFit [37, 38]. Параметры сглаживающих функций приведены в табл. 3, а сглаженная теплоемкость и расчетные значения энтропии и приращения энтальпии — в табл. 4.

Сравнение данных, полученных в настоящей работе и в [27], показывает хорошее согласие в пределах погрешностей сглаженных значений теплоемкости (например, при 298.15 К $220.04 \pm \pm 1.23$ и 219.0 ± 1.4 Дж/(моль К) соответственно) и расчетных функций, в то время как результаты

[28] сильно отличаются от приведенных в табл. 4 как по величине, так и по общему ходу температурной кривой (рис. 6).

На рис. 6 показано также сравнение экспериментальной температурной зависимости теплоемкости титаната эрбия и расчетных значений, полученных из величин теплоемкостей простых оксидов Er_2O_3 и TiO_2 [39, 40]. Наблюдается полное соответствие экспериментальных и расчетных значений, что подчеркивает ненадежность данных работы [28]. Высокотемпературную зависимость теплоемкости титаната эрбия помимо табличной формы иногда удобно использовать в виде уравнения Майера–Келли:

$$C_p[\text{Дж}/(\text{моль К}), 300\text{--}1900 \text{ К}] = 265.67 + 0.0175956T - 4698463.6/T^2 R^2 = 0.9999.$$

Как известно [41], наличие незавершенной 4f-электронной оболочки у соединений лантаноидов приводит не только к существованию низкотемпературных магнитных переходов, но и к заметному вкладу в теплоемкость так называемой “аномалии Шоттки”, которая является следстви-

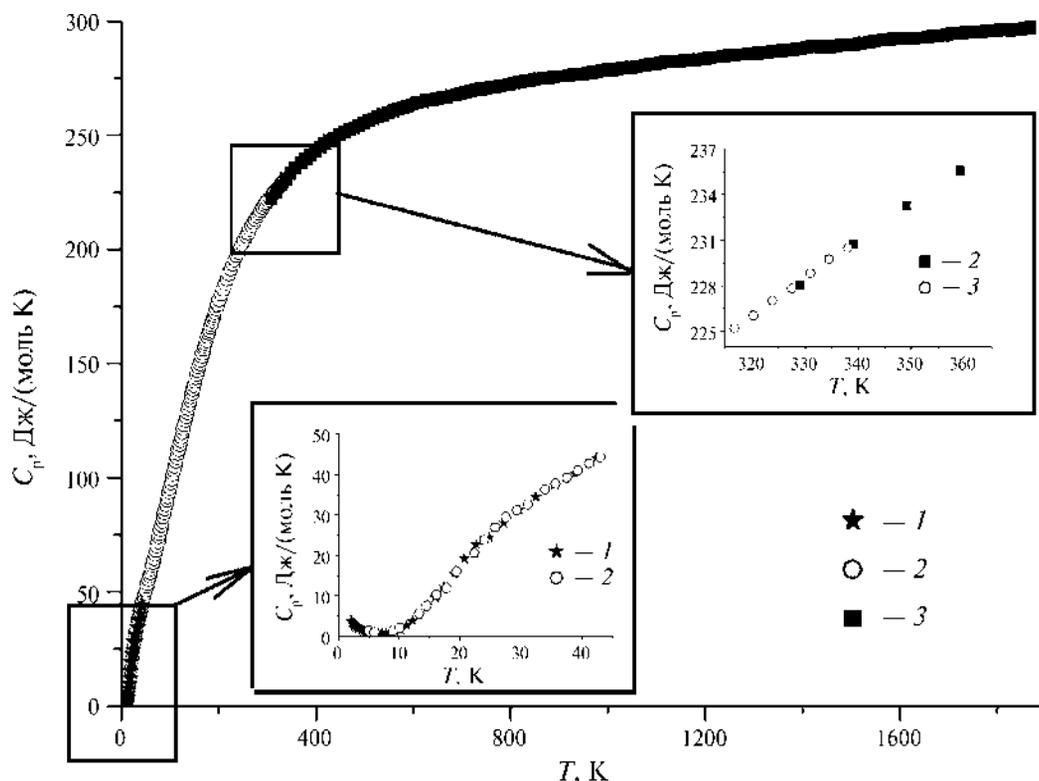


Рис. 4. Теплоемкость титаната эрбия по данным: 1 – релаксационной (2–40 К), 2 – адиабатической (5–345 К) и 3 – дифференциальной сканирующей (309–1869 К) калориметрии. На врезках показаны области самых низких температур и стыковки результатов измерений методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии.

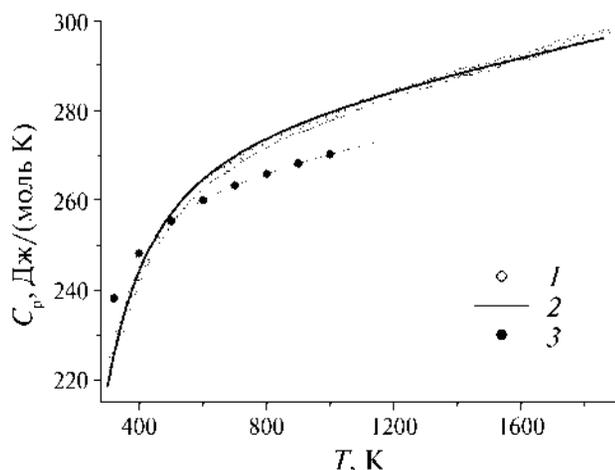


Рис. 5. Молярная теплоемкость титаната эрбия в области температур 300–1900 К (1) в сравнении с результатами расчета из теплоемкостей простых оксидов Er_2O_3 , TiO_2 [39, 40] (2) и из работы [28] (3).

ем взаимодействия $4f$ -электронов с электрическим полем кристалла. Выделить этот вклад можно сравнением с теплоемкостью однотипного по кристаллической структуре соединения, у которого такой вклад отсутствует. Для соединений тя-

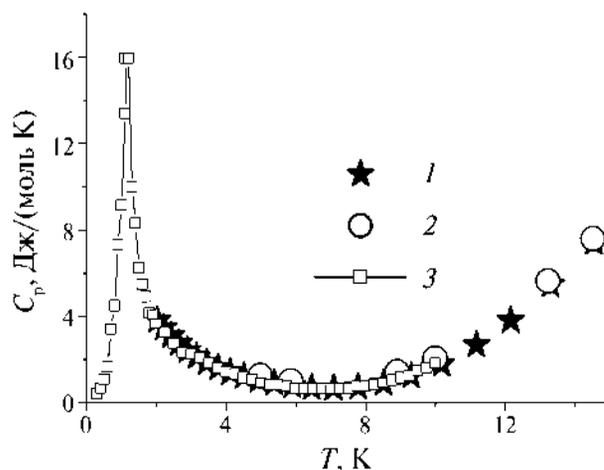


Рис. 6. Молярная теплоемкость $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области магнитного перехода, данные: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической калориметрии, 3 – из работы [16].

желых лантаноидов обычно используют соединения лютеция, в данном случае титаната лютеция структурного типа пирохлора [42].

Рассчитанная разность теплоемкостей титанатов эрбия и лютеция (теплоемкость титаната лютеция взята из работы [43]), а также приведенная

Таблица 3. Параметры сглаживающих функций

$$C_p = \sum_1^4 A_i \times T^i, T = 2-30 \text{ К}$$

<i>i</i>	<i>A_i</i>
0	7.931
1	-2.481
2	0.2366
3	-0.005015
4	0.00002582

20–1900 К

C_p Fit: $C_p(T) = 3R \sum \alpha_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2]$, где *R* – универсальная газовая постоянная, α_i и θ_i – варьируемые параметры

<i>i</i>	α_i	$\Delta(\alpha_i)^*$	$s(\alpha_i)^{**}$	$\theta_i, \text{ К}$	$\Delta(\theta_i)^a, \text{ К}$
2.193	0.02038	0.01038	78.39	0.5670	0.2887
5.434	0.1205	0.06137	686.8	11.51	5.862
0.4283	0.03972	0.02023	2055	293.6	149.5
3.395	0.1467	0.07473	331.9	6.920	3.524
1.555	0.09615	0.04896	6816	401.0	204.2

* $\Delta(j_i)$ – 95%-ный доверительный интервал.

** $s(j_i)$ – стандартное отклонение для параметров j_i .

Таблица 4. Молярная теплоемкость и термодинамические функции Er₂Ti₂O₇ (пирохлор), *P* = 101.24 кПа

<i>T, К</i>	<i>C_p, Дж/(моль К)</i>	<i>S, Дж/(моль К)</i>	<i>H(T) – H(0 К), Дж/моль</i>
0.5	1.080	0.551	0.204
1	9.141	3.253	2.40
1.5	6.233	7.825	7.93
2	3.876	9.200	10.3
3	2.485	10.50	13.4
4	1.480	11.06	15.4
5	0.8320	11.32	16.5
6	0.5149	11.44	17.2
7	0.5018	11.51	17.7
8	0.7665	11.59	18.3
9	1.2836	11.71	19.3
10	2.0283	11.88	20.9
12	4.1042	12.43	27.0
14	6.8080	13.25	37.8

Примечание. Расчетные данные приведены курсивом.

Таблица 4. Продолжение

T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	$S, Дж/(моль K)$	$H(T) - H(0 K), Дж/моль$
16	9.9635	14.36	54.5
18	13.404	15.74	77.8
20	16.974	17.33	108.2
25	25.524	22.06	214.9
30	32.041	27.32	359.6
35	37.173	32.66	533.1
40	41.551	37.91	730.1
45	45.626	43.04	948.1
50	49.668	48.06	1186
60	58.064	57.85	1724
70	66.938	67.46	2349
80	76.136	76.99	3064
90	85.516	86.50	3872
100	94.984	96.00	4775
110	104.45	105.5	5772
120	113.82	115.0	6863
130	123.00	124.5	8048
140	131.89	133.9	9322
150	140.44	143.3	10680
160	148.59	152.6	12130
170	156.31	161.9	13660
180	163.57	171.0	15250
190	170.38	180.0	16930
200	176.75	188.9	18660
210	182.68	197.7	20460
220	188.21	206.3	22310
230	193.35	214.8	24220
240	198.13	223.2	26180
250	202.58	231.3	28180
260	206.71	239.4	30230
270	210.56	247.2	32320
280	214.14	255.0	34440
290	217.48	262.5	36600
298.15	220.04 ± 1.23	268.6 ± 2.5	38380 ± 240

Таблица 4. Окончание

T, K	$C_p, Дж/(моль K)$	$S, Дж/(моль K)$	$H(T) - H(0 K), Дж/моль$
300	220.60	270.0	38790
310	223.51	277.2	41010
320	226.23	284.4	43260
330	228.78	291.4	45530
340	231.17	298.2	47830
350	233.42	305.0	50160
400	242.81	336.8	62070
450	249.90	365.8	74400
500	255.39	392.4	87040
550	259.73	417.0	99920
600	263.25	439.7	113000
650	266.15	460.9	126200
700	268.59	480.8	139600
750	270.69	499.4	153100
800	272.54	516.9	166700
850	274.20	533.5	180300
900	275.72	549.2	194100
950	277.14	564.1	207900
1000	278.49	578.4	221800
1100	281.03	605.0	249800
1200	283.43	629.6	278000
1300	285.73	652.4	306500
1400	287.95	673.6	335100
1500	290.07	693.6	364000
1600	292.09	712.4	393200
1700	294.01	730.1	422500
1800	295.82	747.0	452000
1900	297.53	763.0	481600

на врезке для сравнения эта же разность из работы [27], показаны на рис. 7 для интервала температур 0–320 К.

Как видно из рис. 7, приведенные разности согласуются между собой, что подчеркивает надежность полученных результатов. Полученные данные по термодинамическим функциям титаната

эрбия в совокупности с литературными данными позволяют рассчитать величину энергии Гиббса образования $Er_2Ti_2O_7$ (298.15 К) из оксидов и из элементов.

$$\Delta_f G_{ox}(Er_2Ti_2O_7, 298.15 K) = \Delta_f H_{ox}(Er_2Ti_2O_7, 298.15 K) - 298.15 \times [S(Er_2Ti_2O_7, 298.15 K) - S(Er_2O_3, 298.15 K) - 2S(TiO_2, 298.15 K)] =$$

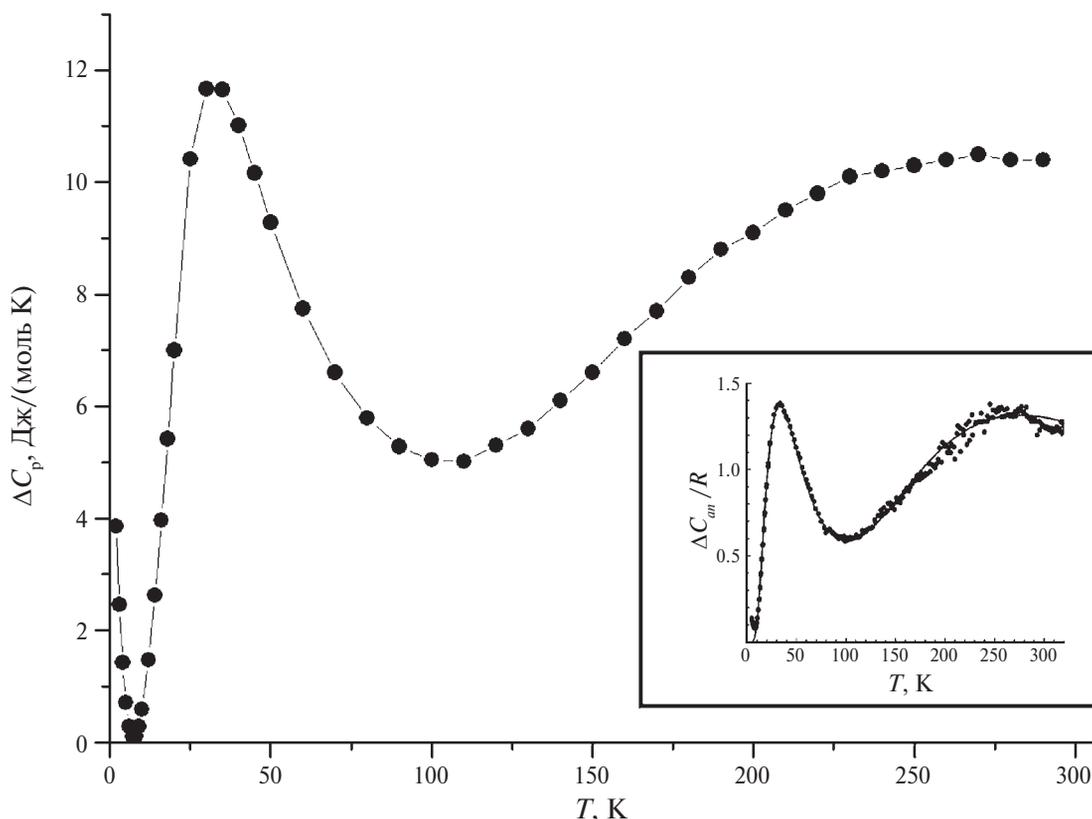


Рис. 7. Температурная зависимость разности $\Delta C_p = C_p(\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) - C_p(\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)$ [43]. На врезке показана та же разность из работы [27].

$$= -79600 - 298.15 \times [268.6 - 154.389 - 2 \times 50.333] = \\ = -79600 - 298.15 \times 13.545 = -83638 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta_f G(\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H(\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \\ 298.15 \text{ K}) - 298.15 \times [S(\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - \\ - 2S(\text{Er}, 298.15 \text{ K}) - 2S(\text{Ti}, 298.15 \text{ K}) - \\ - 3.5S(\text{O}_2, 298.15 \text{ K})] = -3852700 - 298.15 \times \\ \times [268.6 - 2 \times 73.136 - 2 \times 30.626 - 3.5 \times 205.036] = \\ = -3852700 - 298.15 \times [268.6 - 144.272 - 61.252 - \\ - 717.626] = -3903500 - 298.15 \times (-654.550) = \\ = -3852700 + 195154 = -3657546 \text{ Дж/моль.}$$

Величины энтальпии образования $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из оксидов и из элементов взяты из работы [25], а данные по энтропиям Er_2O_3 и TiO_2 — из работ [39, 44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом обратного осаждения выполнен синтез титаната эрбия. На основании дифракционных и электронно-микроскопических исследований определена температурная последовательность образования и кристаллизации титаната эрбия структурного типа пирохлора. Показано, что синтез $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ проходит через стадию на-

норазмерного состояния (800–1000°C), а хорошая закристаллизованность образца достигается отжигом при температурах $\geq 1400^\circ\text{C}$. Выполнены измерения изобарной теплоемкости титаната эрбия в интервале температур 2–1870 K методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. С учетом литературных данных рассчитаны термодинамические функции $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (энтропия и энтальпия) в диапазоне 0–1900 K, выполнена оценка общего вида вклада в теплоемкость аномалии Шоттки при температурах < 300 K и рассчитана энергия Гиббса образования титаната эрбия из элементов и простых оксидов при 298.15 K.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госзадания с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Н.И., Салибеков Г.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 890.
2. Brixner L.H. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1065.
3. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 423.
4. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. // Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
5. Li Q.J., Xu L.M., Fan C. et al. // J. Cryst. Growth. V. 377. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048>
6. Vlaskova K., Proschek P., Pospisil J., Klicpera M. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 546. P. 125783.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125783>
7. Ершова Л.М., Игнатъев Б.В., Кусалова Л.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. С. 2042.
8. Farmer J.M., Boather L.A., Chakoumakos B.C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>
9. Blote H.W.J., Wielinga R.F., Huiskamp W.J. // Physica. 1969. V. 43. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/0031-8914\(69\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(69)90187-6)
10. Greedan J.E. // J. Alloys Compd. 2006. V. 408–412. P. 444.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.084>
11. Ben Amor N., Bejar M., Hussein M. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. V. 25. P. 035.
<https://doi.org/10.1007/s10948-011-1344-9>
12. Champion J.D.M., Harris M.J., Holdsworth P.C.W. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 020401.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.68.020401>
13. Bonville P., Petit S., Mirebeau I. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 275601.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/27/275601>
14. Oitmaa J., Singh R.R.P., Javanparast B. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 220404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.220404>
15. Dalmas de Reotier P., Yaouanc A., Chapuis Y. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 104424.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.86.104424>
16. Ruff J.P.C., Clancy J.P., While M.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 147205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.147205>
17. Wolf B., Tusch U., Dorschug S. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120 № 14. P. 142112.
<https://doi.org/10.1063/1.4961708>
18. Zhang L., Zhang W., Zhu J. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. P. L45.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.146>
19. Lumpkin G.R. // J. Nucl. Mater. 2001. V. 289. P. 136.
20. Weber W.J., Ewing R.C. // Science. 2000. V. 289. № 5487. P. 2051.
<https://doi.org/10.1126/science.289.5487.205>
21. Teng Z., Tan Y., Zeng S. et al. // J. Eur. Ceram Soc. 2021. V. 41. P. 3614.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramos.2021.01.013>
22. Guo H., Zhang K., Li Y. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 21859.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03298>
23. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtssev A.A. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 5319.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.283>
24. Chung C.-K., O'Quinn, Neuefeind J.C. et al. // Acta Mater. 2019. V. 181. P. 309.
<https://doi.org/j.actamat.2019.09.022>
25. Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858.
<https://doi.org/j.jssc.2004.01.009>
26. Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. С. 1310.
27. Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. P. 2059.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00050>
28. Denisova L.T., Izotov A.D., Kargin Y.F. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 472. № 2. P. 139.
<https://doi.org/10.1134/S0012501617080012>
29. Rosen P.F., Woodfield B.F. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974>
30. Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
31. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. № 5. P. 573.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
32. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1072.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
33. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
34. Шляхтина А.В., Кнотько А.В., Ларина Л.Л. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 1495.
35. Knop O., Brisse F., Castelliz L. // Can. J. Chem. 2011. V. 43. P. 2812.
<https://doi.org/10.1139/v65-392>
36. Wang Q., Ghasemi A., Scheie A. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2019. V. 21. P. 703.
<https://doi.org/10.1039/c8ce01885e>
37. 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>
38. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
39. Konings R.J.M., Benes O., Kovacs A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 4. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
40. Chase M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Four Edition. Monograph № 9, Part I, II. Washington DC, 1998. 1963 p.

41. *Tari A.* The specific heat of matter at low temperatures. London, Imperial College Press, 2003. P. 211.
https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
42. *Westrum E.F. Jr.* // *J. Therm. Anal.* 1985. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/BF01914288>
43. *Bissengalieva 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.2021.103346>
44. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. М., 1965–1982.
https://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.pl?show=welcome.html&_ga=2.137226480.1380683462.1715071323-1284717817.1617178349.erbiumerbium

SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ERBIUM TITANATE

A. V. Guskov^a, P. G. Gagarin^a, V. N. Guskov^{a, *}, K. S. Gavrichev^a

^a *Kurnakov Institute General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

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

Erbium titanate was synthesized by co-precipitation of erbium and titanium hydroxides followed by high-temperature annealing. The temperature intervals of the sequence of formation of pyrochlore-type crystal structure were determined. Measurements of the isobaric heat capacity of erbium titanate in the range of 2–1870 K were carried out by relaxation, adiabatic and differential scanning calorimetry methods. On the basis of smoothed values of heat capacity, entropy and enthalpy increment in the region 0–1900 K were calculated, the contribution of Schottky anomaly at temperatures up to 300 K was evaluated, and the Gibbs energy of erbium titanate formation at 298.15 K was calculated.

Keywords: thulium titanate, synthesis, thermodynamic functions, Schottky anomaly

УДК 544.31.031

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ И $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ СО СТРУКТУРОЙ β -ПИРОХЛОРА

© 2024 г. А. В. Маркин^а, *, Н. Н. Смирнова^а, П. Е. Горюнова^а,
Д. Г. Фукина^а, Е. В. Сулейманов^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 20.05.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 27.07.2024 г.

В настоящей работе теплоемкость сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ со структурой β -пирохлора впервые исследована методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 6–640 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость C_p° , энтальпия [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$], абсолютная энтропия $S^\circ(T)$ и энергия Гиббса [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] в области температур от $T \rightarrow 0$ до 640 К. Выполнена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости изученных соединений и установлена цепочечно-слоистая топология их структуры.

Ключевые слова: адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X24110094, EDN: JKPIIE

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические сложные оксиды со структурой β -пирохлора и общей формулой AM_2O_6 (A^{I} и $\text{M}^{\text{V,VI}}$ – элементы I, V, VI групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева) обладают некоторыми преимуществами по сравнению с бинарными соединениями и представляют большой интерес благодаря широкому спектру практически важных физических свойств [1, 2]. Наиболее перспективным является их применение в качестве фотокаталитических материалов [3, 4]. В зависимости от особенностей электронного строения сложные оксиды, с одной стороны, могут приводить к фотокаталитическому разложению органических соединений и использоваться для очистки сточных вод от различных загрязнителей, например пестицидов или антибиотиков [5, 6], а с другой – могут применяться для разложения воды с образованием экологически чистого и дешевого топлива – водорода [4, 7]. Кроме того, использова-

ние фотокатализаторов в качестве инициаторов полимеризации позволяет получать полимерные материалы в более мягких условиях [8], а создание полимерных композитов с фотокатализаторами повышает их биостойкость [9].

Кристаллическая структура β -пирохлора представляет собой октаэдрический каркас [MO_6], в полостях которого располагаются катионы А. Возможность варьировать состав в широких пределах, меняя атомы в позициях А и М, позволяет управлять физическими свойствами, например величиной ширины запрещенной зоны, которая определяет диапазон работы фотокаталитического материала [10, 11]. Наибольший интерес представляют соединения с шириной запрещенной зоны 2–3 эВ, так как они способны поглощать свет в видимом диапазоне излучения, т.е. под воздействием энергии солнечного света (400–600 нм) [12, 13].

Ранее нами исследовано электронное строение и определены фотокаталитические возможности

ряда соединений со структурой β -пирохлора. Среди них отметим фазы CsNbMoO_6 [14], CsTeMoO_6 [15], $\text{CsV}_{0.625}\text{Te}_{1.375}\text{O}_6$ [16], $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ [17], $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ [18, 19] и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ [20], представляющие наибольший интерес благодаря расположению края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов разложения воды, которое позволяет протекать реакциям разложения как органических соединений, так и воды. Кроме того, они характеризуются сравнительно небольшой запрещенной зоной, которая лежит в области видимого света на границе с УФ-областью (450–410 нм) [21]. Изучение термодинамических свойств соединений является важной задачей как для установления их фазовой стабильности, так и с фундаментальной точки зрения [22, 23]. Полученные данные могут быть использованы при проектировании технологических процессов с использованием указанных материалов, а также при оптимизации методов их синтеза. В продолжение ранее начатых исследований [21, 24] цель настоящей работы заключалась в калориметрическом определении температурных зависимостей теплоемкости сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в интервале температур 6–640 К и вычислении стандартных термодинамических функций: теплоемкости C_p° , энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропии $S^\circ(T)$ и энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ в области температур от $T \rightarrow 0$ до 640 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ проводили твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали нитраты цезия и рубидия (RbNO_3 , CsNO_3 , х. ч.), оксиды теллура, вольфрама, ниобия и молибдена (TeO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , х. ч.). Мольные соотношения составляли $\text{Rb} : \text{Te} : \text{W} = 8 : 12 : 4$ и $\text{Rb} : \text{Nb} : \text{Mo} = 8 : 11 : 5$. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смесь для синтеза соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ выдерживали в течение суток при температуре 973 К, затем резко охлаждали до комнатной. На поверхности расплава кристаллизовались монокристаллы. Синтез поликристаллического образца

$\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ проводили нагреванием стехиометрической смеси оксидов в течение суток при температуре 823 К.

Контроль морфологии и элементного состава полученных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-IT300LV (JEOL), оснащенного рентгеновским микронзондовым анализом с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments).

Фазовое исследование порошковых образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку выполняли в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Установлено, что полученные образцы являются монофазными и не содержат примесей.

Рентгенограммы полученных поликристаллических образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (кубическая сингония, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$) индцированы в соответствии с определенной нами ранее симметрией кристаллической структуры (рис. 1).

Элементный анализ подтвердил отсутствие примесей в полученных образцах, а соотношение для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ отвечает стехиометрическому: 12.09 ат. % (L_α , Rb), 15.99 ат. % (L_α , Te), 5.64 ат. % (L_α , W) и 66.28 ат. % (K_α , O) в пределах чувствительности метода (~ 0.1 ат. %). В случае соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ обнаружен небольшой недостаток по рубидию по сравнению со стехиометрическим и, соответственно, по кислороду: 11.19 ат. % (L_α , Rb), 15.89 ат. % (L_α , Nb), 7.18 ат. % (L_α , Mo) и 65.74 ат. % (K_α , O). Это связано с процессами стабилизации кристаллической решетки β -пирохлора с некубической сингонией и подробно описано в нашей работе [21].

Для экспериментального изучения температурных зависимостей теплоемкостей соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АОЗТ “Термис”). Конструкция калориметра и порядок работы аналогичны описанным в [25]. В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Перед измерением теплоемкости калориметрическую ампулу с веществом заполняли сухим гелием (ос. ч.) до давления 5 кПа для улучшения теплопроводности системы. Для проведения калоримет-

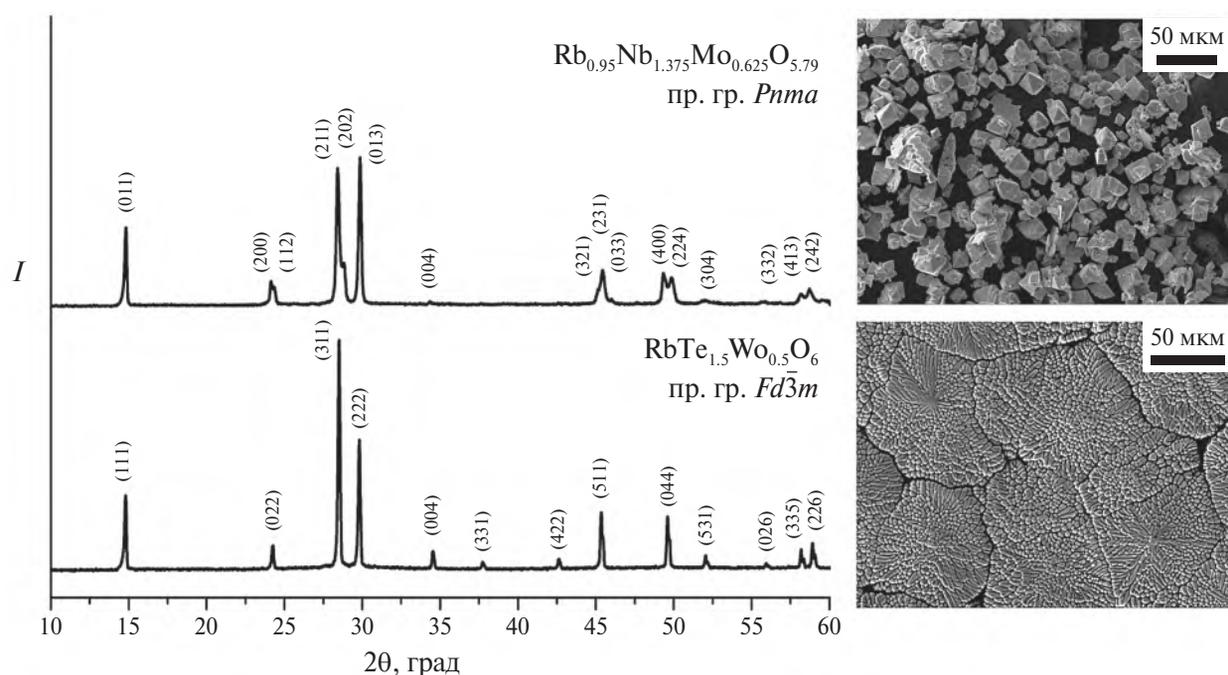


Рис. 1. Рентгенограммы и СЭМ-изображения соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (кубическая сингония, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$).

рического опыта в ампулу загружали 2.0854 г $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и 1.5661 г $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Массу образцов определяли на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (Япония); точность взвешивания составляла ± 0.0001 г. Поверку надежности работы калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов — бензойной кислоты и синтетического сапфира [26]. По результатам калибровки и поверки было установлено, что калориметр позволяет определять теплоемкость соединений с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^0) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^0) = 0.005$ в интервале температур 15–50 К, $u_r(C_p^0) = 0.002$ в температурной области 50–350 К; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01$ К.

Для измерения теплоемкости образцов в интервале 300–640 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix с μ -сенсором (Netzsch-Geratebau, Германия). Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в работах [27, 28] и в программном обеспечении Netzsch Proteus. Надежность работы калориметра проверяли путем определения термодинамических характеристик плавления стандартных калибровочных образ-

цов (индия, висмута, цинка, олова, дифенила, ртути, хлорида цезия и нитрата калия) [29].

Отметим, что относительная стандартная неопределенность определения C_p^0 указанным методом ($u_r(C_p^0) = 0.02$). Измерения методом ДСК проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 град/мин в атмосфере аргона высокой чистоты со скоростью потока газа 50 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость. Температурные зависимости теплоемкости образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в диапазоне от 6 до 640 К, полученные методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии, представлены на рис. 2, 3. Экспериментальные значения теплоемкости (табл. 1, 2) сглаживали с использованием экспоненциальных и полулогарифмических полиномиальных уравнений.

Исследуемые образцы были предварительно охлаждены от комнатной температуры до температуры начала измерений ($T = 5.24$ и 6.03 К) со скоростью 0.02 град/с. Полученные результаты показывают, что значения теплоемкости $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ плавно

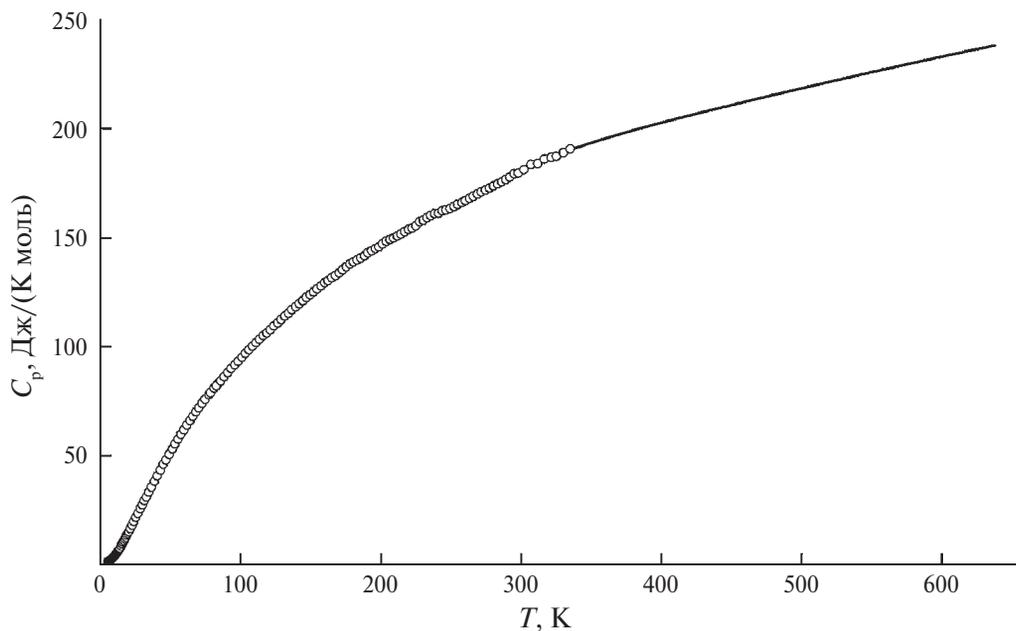


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$: кружочки соответствуют экспериментальным значениям C_p^0 ; в области 350–640 К приведены сглаженные значения теплоемкости.

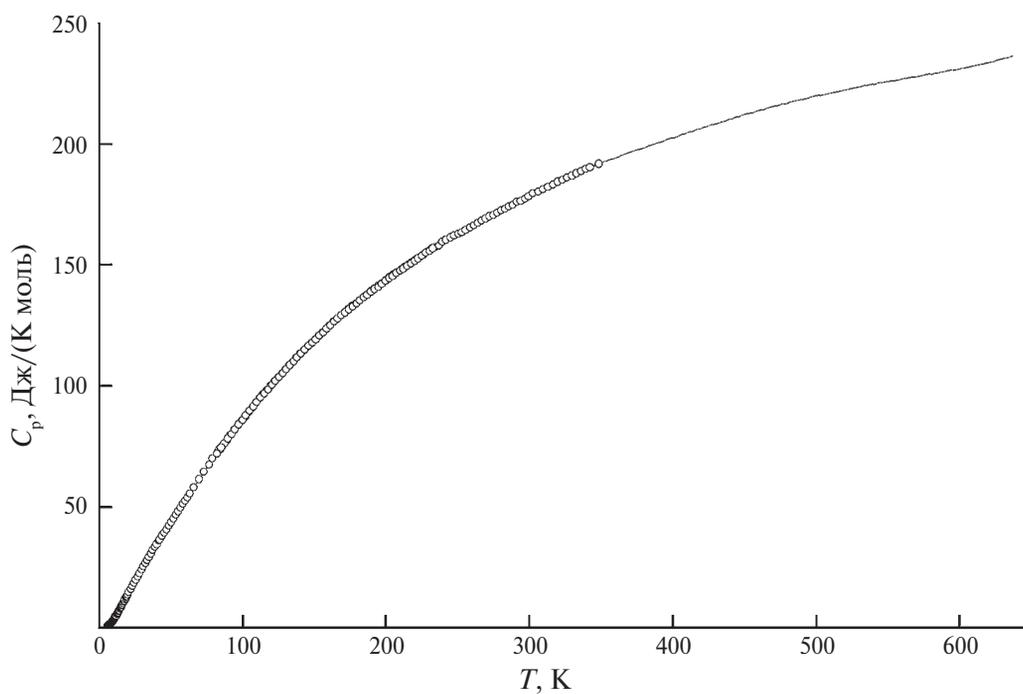


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$: кружочки соответствуют экспериментальным значениям C_p^0 ; в области 350–640 К приведены сглаженные значения теплоемкости.

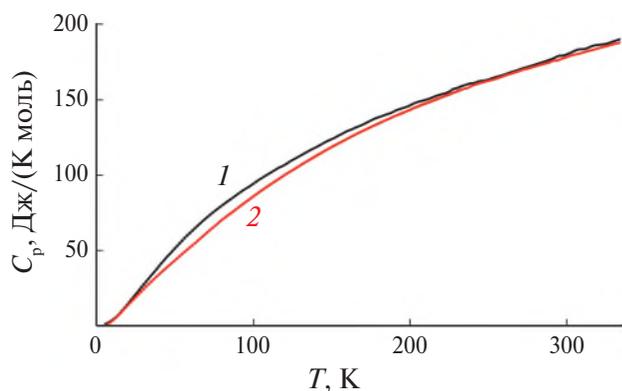


Рис. 4. Сглаженные значения теплоемкости $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (1) и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (2) для области 6–340 К.

увеличиваются с ростом температуры и не имеют каких-либо особенностей.

На рис. 4 представлены для сравнения температурные зависимости теплоемкости соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (кривая 1) и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (кривая 2). Характер изменения теплоемкости сравниваемых соединений несколько различен, что особенно проявляется в области 12–220 К (наибольшее отклонение 10% наблюдается при 80 К). Поскольку атомный состав элементов в обоих соединениях отличается незначительно (5.8 ед. для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и 6 ед. для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ на условный моль), расхождения в характере изменения теплоемкостей могут быть обусловлены различиями в параметрах кристаллических решеток изученных соединений.

При $T > 220$ К теплоемкости образцов начинают сближаться, а при $T > 260$ К их значения при одних и тех же температурах практически совпадают.

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости. Данные низкотемпературной теплоемкости обработаны на основе мультифрактальной модели. Фрактальная размерность D — показатель степени при температуре в основном уравнении фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости. Значение фрактальной размерности D позволяет сделать заключение о типе топологии структуры твердых тел и может быть определено из графика зависимости $\ln C_v$ от $\ln T$ [30]. В частности, это следует из уравнения (1):

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, N — число атомов в молекуле, $\gamma(D+1)$ — γ -функция, $\xi(D+1)$ — ξ -функция Римана, θ_{\max} — характеристическая температура.

Для конкретного твердого тела

$$D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(1/\theta_{\max})^D = A$$

есть постоянная величина. Тогда уравнение (1) можно записать в виде:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T. \quad (2)$$

Согласно этой модели, $D = 1$ соответствует телам цепочечной структуры, $D = 2$ — слоистой структуры и $D = 3$ — пространственной структуры [31].

При использовании соответствующих экспериментальных данных о теплоемкости для интервала 25–50 К и допущении, что при $T < 50$ К величина $C_p^0 = C_v$, установлено, что значения фрактальной размерности и характеристической температуры для изученных сложных оксидов соответственно равны: $D = 1.3$, $\theta_{\max} = 258.4$ К для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и $D = 1.5$, $\theta_{\max} = 275.3$ К для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Полученные нами значения D указывают на цепочно-слоистую топологию структуры образцов и хорошо согласуются со структурными характеристиками данных соединений.

Стандартные термодинамические функции. Необходимые для расчета стандартных термодинамических функций значения теплоемкости образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в области от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ получали экстраполяцией зависимостей $C_p^0 = f(T)$ по степенным функциям:

$$C_p^0 = 0.0006^{3.7706}, \quad R^2 = 0.9999$$

$$\text{для } \text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$$

$$\text{и } C_p^0 = 0.0336^{2.0486}, \quad R^2 = 0.9999$$

$$\text{для } \text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6.$$

Приведенные уравнения с указанными параметрами описывают экспериментальные значения C_p^0 образцов в интервале температур 6–10 К с погрешностью $\pm 1.6\%$.

Стандартные термодинамические функции сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Расчет энтальпии

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в Дж/(моль К), $M = 464.7945$ г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		25.33	21.51	88.21	86.13
5.24	1.02	26.82	23.38	90.72	88.03
5.82	1.24	28.34	25.46	93.24	89.87
6.14	1.38	29.78	27.18	95.77	91.51
6.63	1.63	31.35	29.1	98.29	93.13
7.15	1.85	32.85	30.91	100.82	95.01
7.66	2.19	34.41	32.97	103.35	96.88
8.21	2.5	36.33	35.31	105.89	98.48
8.74	2.87	38.58	38.06	108.43	100.2
9.22	3.19	40.53	40.59	110.97	101.7
9.81	3.61	42.75	43.19	113.52	103.3
10.24	3.95	44.89	45.89	116.07	105.0
10.84	4.42	46.83	47.91	118.62	106.1
11.19	4.73	49.01	50.48	121.18	107.7
11.59	5.02	51.23	52.91	123.75	109.5
11.99	5.31	53.32	55.21	126.31	110.9
12.39	5.68	55.33	57.48	128.88	112.4
12.79	6.03	57.38	59.66	131.44	113.9
12.81	6.08	59.43	61.62	134.01	115.4
13.45	6.77	61.74	63.91	136.58	116.89
14.00	7.32	63.81	65.92	139.15	118.14
14.75	8.24	65.93	67.94	141.72	119.61
15.51	9.17	68.09	69.98	144.29	121.07
16.17	9.97	70.13	71.78	146.87	122.58
16.84	10.74	72.51	73.89	149.45	123.78
17.51	11.56	74.75	75.78	152.02	125.03
18.19	12.39	77.32	77.83	154.6	126.54
18.87	13.27	78.55	78.8	157.18	127.86
19.56	14.1	81.25	80.92	159.76	129.36
20.25	14.92	83.87	82.98	162.35	130.28
21.24	16.35	Серия 2		164.95	131.61
22.52	17.9	82.53	81.93	167.53	132.66
23.83	19.61	85.7	84.23	170.12	133.85

Таблица 1. Окончание

T, K	C_p^o	T, K	C_p^o	T, K	C_p^o
172.7	135.19	219.49	153.7	268.76	169.9
175.29	136.61	222.13	154.4	271.6	171.1
177.87	137.84	224.79	155.5	274.45	171.9
180.46	138.78	227.45	157.3	277.32	172.8
183.05	139.73	230.1	158	280.21	173.7
185.63	140.72	232.78	159.2	283.1	174.7
188.22	141.62	235.5	160.1	286	175.7
190.8	143.06	238.22	161.1	288.92	176.7
193.39	143.99	240.93	161.3	291.84	177.9
195.98	144.9	243.64	162.4	294.95	179.4
198.57	145.76	246.37	162.9	297.89	179.7
201.16	147.17	249.22	163.4	302.04	181.3
203.75	148.4	251.98	164.4	306.96	183.5
206.37	149.2	254.74	165.3	311.84	184.0
208.98	149.8	257.52	166.1	316.69	186.1
211.6	150.7	260.31	167	321.49	186.9
214.22	151.8	263.11	168.1	325.021	187.4
216.85	152.8	265.93	169	330.023	189.1
				334.987	190.8

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $Rb_{0.95}Nb_{1.375}Mo_{0.625}O_{5.79}$ в Дж/(моль К), $M = 361.5513$ г/моль

T, K	C_p^o	T, K	C_p^o	T, K	C_p^o
Серия 3		8.04	1.67	10.78	3.94
6.03	0.57	8.24	1.86	11.21	4.38
6.34	0.69	8.42	1.96	11.62	4.76
6.47	0.73	8.6	2.1	12.01	5.07
6.65	0.81	8.79	2.29	12.42	5.49
6.82	0.9	8.98	2.44	12.83	5.86
7.03	0.99	9.19	2.63	13.24	6.26
7.16	1.07	9.3	2.71	13.66	6.68
7.37	1.21	9.53	2.92	14.08	7.13
7.56	1.34	9.83	3.11	14.5	7.6
7.69	1.43	10.05	3.3	14.93	8.1
7.83	1.51	10.43	3.63	15.36	8.571

Таблица 2. Продолжение

T, K	C_p^o	T, K	C_p^o	T, K	C_p^o
15.8	9.075	48.46	42.17	122.19	101.8
16.24	9.538	50.08	43.62	124.77	103.3
16.68	10.1	51.72	45.11	127.34	105
17.19	10.62	53.35	46.68	129.92	106.7
17.51	11.02	54.99	48.13	132.5	108.4
18.01	11.54	56.64	49.57	135.09	109.9
18.46	12.08	58.29	51.05	137.67	111.6
18.92	12.59	59.95	52.53	140.25	113.2
19.37	13.08	61.6	53.92	142.84	114.7
19.83	13.59	63.26	55.35	145.42	116.3
20.71	14.56	66.14	58.05	148.01	117.7
21.96	15.86	69.77	61.32	150.6	119.3
23.16	17.13	73.12	64.38	153.2	120.7
24.38	18.43	76.48	67.24	155.79	122
25.63	19.75	79.25	69.89	158.38	123.4
26.9	21.09	82.12	72.06	160.97	124.9
28.18	22.38	85.23	74.54	163.57	126.4
29.47	23.83	Серия 1		168.76	129.1
30.77	25.26	82.4	72.49	171.36	130.4
32.09	26.63	84.05	73.69	173.96	131.7
33.42	27.9	86.57	75.57	176.55	133
34.76	29.23	89.09	77.51	179.15	134.2
36.11	30.53	91.61	79.57	181.75	135.4
37.47	31.95	94.14	81.54	184.35	136.6
38.84	33.23	96.68	83.5	186.94	137.8
40.22	34.56	99.22	85.43	189.54	139.1
41.61	35.90	101.72	87.28	192.14	140.2
43.01	37.1	104.23	89.24	194.74	141.4
44.42	38.49	106.78	91.03	197.34	142.5
Серия 4		109.34	92.91	199.93	143.6
42	36.37	111.91	94.73	202.53	144.9
43.6	37.8	114.47	96.49	205.15	146
45.22	39.23	117.04	98.25	207.76	147.1
46.83	40.65	119.61	100	210.37	148.1

Таблица 2. Окончание

T , К	C_p°	T , К	C_p°	T , К	C_p°
213	149.1	313.1	182.4	145.94	116.4
215.62	150.2	316.49	183.3	148.51	118
218.25	151.2	319.85	184.4	151.08	119.3
220.89	152.3	323.17	185.3	153.64	120.8
223.53	153.2	326.47	186.1	156.21	122.1
226.18	154.1	329.73	187.1	158.78	123.7
228.82	155.5	332.97	187.9	161.34	125.2
231.47	156.6	336.17	189	163.91	126.4
234.14	157.4	339.34	189.9	166.47	127.8
236.83	158.1	342.47	191	169.04	129.1
239.51	159.6	Серия 2		171.61	130.4
242.19	160.5	84.49	73.9	174.17	131.6
245.3	161.5	87.29	76.05	176.73	132.9
247.64	162.2	89.81	78.2	179.29	134
253.06	163.6	92.33	80.11	181.84	135.5
255.77	164.4	94.86	82.04	184.4	136.7
258.49	165.5	97.39	84.01	186.96	137.8
261.21	166.5	99.93	85.91	189.51	139.0
263.94	167.4	102.42	87.88	192.06	140.1
266.67	168.3	104.93	89.71	194.61	141.1
269.41	169.2	107.48	91.54	197.16	142.3
272.14	170.2	110.04	93.34	199.7	143.3
274.89	170.9	112.60	95.13	202.24	144.6
277.63	171.7	115.15	96.84	204.78	145.6
280.37	172.5	117.71	98.58	207.3	146.7
283.11	173.4	120.27	100.3	209.85	147.6
285.85	174.2	122.83	102.1	212.39	148.6
288.59	174.9	125.4	103.6	214.94	149.7
291.41	176.2	127.97	105.4	217.49	150.7
294.14	176.4	130.54	107	220.04	151.7
296.86	177.5	133.1	108.6	222.59	152.7
299.57	178.4	135.67	110.2	225.14	153.7
302.74	179.7	138.24	111.7	227.69	155.1
306.23	180.5	140.8	113.3	230.23	155.7
309.69	181.4	143.37	114.9	232.79	156.9

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ ($M = 469.7945$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа)

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	0.908	0.00150	0.432	0.000658
5.5	1.11	0.00201	0.528	0.000898
10	3.78	0.0124	1.83	0.00591
15	8.55	0.0420	4.17	0.0205
20	14.68	0.09991	7.461	0.04931
25	21.11	0.1894	11.43	0.09633
30	27.44	0.3108	15.84	0.1644
35	33.67	0.4636	20.54	0.2553
40	39.86	0.6474	25.44	0.3703
45	45.90	0.8619	30.49	0.5101
50	51.58	1.106	35.62	0.6754
60	62.26	1.675	45.98	1.084
70	71.63	2.346	56.30	1.595
80	79.95	3.104	66.42	2.209
90	87.51	3.942	76.28	2.923
100	94.49	4.853	85.86	3.734
110	101.0	5.830	95.18	4.639
120	107.2	6.872	104.2	5.637
130	113.1	7.973	113.1	6.723
140	118.7	9.132	121.6	7.897
150	124.1	10.35	130.0	9.156
160	129.3	11.61	138.2	10.50
170	134.0	12.93	146.2	11.92
180	138.4	14.29	154.0	13.42
190	142.6	15.70	161.5	15.00
200	146.6	17.14	169.0	16.65
210	150.5	18.63	176.2	18.38
220	154.1	20.15	183.3	20.17
230	157.6	21.71	190.2	22.04
240	161.0	23.30	197.0	23.98
250	164.1	24.93	203.6	25.98
260	167.2	26.59	210.1	28.05
270	170.3	28.27	216.5	30.18
280	173.6	29.99	222.8	32.38
290	177.1	31.75	228.9	34.64
298.15	180.7	33.20	233.9	36.52
300	180.7	33.54	235.0	36.96
310	184.1	35.36	241.0	39.34

Таблица 3. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
320	186.6	37.21	246.9	41.78
330	189.1	39.09	252.6	44.27
335	190.8	40.04	255.5	45.55
340	191	40.9	258	46.7
350	194	42.9	264	49.4
360	196	44.8	269	52.1
370	198	46.8	275	54.8
380	199	48.8	280	57.6
390	201	50.8	285	60.4
400	203	52.8	290	63.3
410	205	54.8	295	66.2
420	206	56.9	300	69.2
430	208	59.0	305	72.2
440	209	61.1	310	75.3
450	211	63.2	315	78.4
460	213	65.3	319	81.6
470	214	67.4	324	84.8
480	216	69.6	328	88.1
490	217	71.7	333	91.4
500	219	73.9	337	94.7
510	220	76.1	342	98.1
520	222	78.3	346	101.6
530	223	80.5	350	105.0
540	225	82.8	354	108.6
550	226	85.0	358	112.1
560	228	87.3	363	115.7
570	229	89.6	367	119.4
580	230	91.9	371	123.1
590	232	94.2	375	126.8
600	233	96.5	378	130.6
610	235	98.9	382	134.4
620	236	101.2	386	138.2
630	237	103.6	390	142.1
640	238	105.4	393	145.0

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ ($M = 361.5513$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа)

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	0.259	0.000276	0.0703	0.0000754
6	0.559	0.000666	0.141	0.000179
10	3.28	0.00764	0.972	0.00208
15	8.16	0.0357	3.18	0.0121
20	13.78	0.09070	6.308	0.03550
25	19.13	0.1730	9.965	0.07615
30	24.42	0.2819	13.92	0.1359
35	29.56	0.4169	18.08	0.2159
40	34.43	0.5769	22.35	0.3170
45	39.09	0.7608	26.68	0.4396
50	43.64	0.9677	31.03	0.5839
60	52.61	1.449	39.79	0.9381
70	61.73	2.021	48.59	1.380
80	70.39	2.682	57.40	1.910
90	78.50	3.427	66.16	2.528
100	86.18	4.251	74.84	3.233
110	93.49	5.149	83.40	4.025
120	100.4	6.119	91.83	4.901
130	106.9	7.156	100.1	5.861
140	113.1	8.256	108.3	6.903
150	119.1	9.417	116.3	8.026
160	124.7	10.64	124.2	9.229
170	129.9	11.91	131.9	10.51
180	134.8	13.23	139.4	11.87
190	139.4	14.60	146.8	13.30
200	143.9	16.02	154.1	14.80
210	148.2	17.48	161.2	16.38
220	152.2	18.98	168.2	18.03
230	156.0	20.52	175.1	19.74
240	159.7	22.10	181.8	21.53
250	163.1	23.72	188.4	23.38
260	166.5	25.36	194.8	25.29
270	169.7	27.05	201.2	27.28
280	172.8	28.76	207.4	29.32
290	175.9	30.50	213.5	31.42
298.15	178.3	31.94	218.4	33.18
300	178.9	32.28	219.5	33.59

Таблица 4. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
310	181.8	34.08	225.5	35.81
320	184.7	35.91	231.3	38.10
330	187.6	37.77	237.0	40.44
340	190.5	39.66	242.6	42.84
345	192.0	40.62	245.4	44.06
350	192	41.6	248	45.3
360	194	43.5	254	47.8
370	197	45.5	259	50.4
380	199	47.4	264	53.0
390	201	49.4	269	55.6
400	203	51.5	275	58.4
410	205	53.5	280	61.1
420	207	55.6	285	64.0
430	209	57.6	289	66.8
440	210	59.7	294	69.8
450	212	61.8	299	72.7
460	214	64.0	304	75.7
470	216	66.1	308	78.8
480	217	68.3	313	81.9
490	219	70.5	317	85.0
500	220	72.6	322	88.2
510	221	74.9	326	91.5
520	223	77.1	330	94.8
530	224	79.3	335	98.1
540	225	81.5	339	101.5
550	226	83.8	343	104.9
560	227	86.1	347	108.3
570	228	88.3	351	111.8
580	229	90.6	355	115.3
590	230	92.9	359	118.9
600	231	95.2	363	122.5
610	233	97.6	367	126.2
620	234	99.9	371	129.9
630	235	102	374	133.6
640	237	104	377	136.4

$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $S^\circ(T)$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Расчет энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ осуществляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца [32, 33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ со структурой β -пирохлора в интервале $T = 6\text{--}640$ К. На основании полученных экспериментальных значений рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса в диапазоне температур $T \rightarrow 0$ до 640 К. По данным о низкотемпературной теплоемкости была проведена мультифрактальная обработка и установлена цепочечно-слоистая топология структуры изученных веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSWR-2023-0024) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chakoumakos B.C.* // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. P. 120. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90234-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90234-2)
2. *Yamaura J.I., Yonezawa S., Muraoka Y.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.039>
3. *Schwertmann L., Grunert A., Pougin A. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 905. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403092>
4. *Jitta R.R., Gundeboina R., Veldurthi N.K. et al.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. V. 90. P. 1937. <https://doi.org/10.1002/jctb.4745>
5. *Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M. et al.* // Nature Mater. 2008. V. 452. P. 301. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
6. *Jayaraman V., Mani A.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 235. P. 116242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116242>
7. *Long Z., Li Q., Wei T. et al.* // J. Hazard Mater. 2020. V. 395. P. 122599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>
8. *Semenycheva L., Chasova V., Matkivskaya J. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2021. V. 31. P. 3572. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02054-6>
9. *Zuarez-Chamba M., Rajendran S., Herrera-Robledo M. et al.* // Environ. Res. 2022. V. 209. P. 112834. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112834>
10. *Guje R., Ravi G., Palla S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2015. V. 198. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.03.010>
11. *Sulaeman U., Yin S., Sato T.* // Appl. Catal. B. 2011. V. 105. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.017>
12. *Ohgushi K., Yamaura J., Ichihara M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. V. 83. P. 125103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.125103>
13. *Kaviyarasu K., Magdalan C.M., Jayakumar D. et al.* // J. King Saud Univ. Sci. 2020. V. 32. P. 1516. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.12.006>
14. *Varlamova L.A., Ignatov S.K., Fukina D.G. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 24907. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07117>
15. *Gorshkov A.P., Mazhukina K.A., Volkova N.S. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 310. P. 123083. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123083>
16. *Fukina D.G., Shotina V.A., Boryakov A.V. et al.* // ChemPhotoChem. 2023. V. 7. P. e202300072. <https://doi.org/10.1002/cptc.202300072>
17. *Fukina D.G., Koryagin A.V., Titaev D.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. V. 2022. P. e202200371. <https://doi.org/10.1002/ejic.202200371>
18. *Fukina D.G., Koryagin A.V., Koroleva A.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 300. P. 122235. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122235>
19. *Fukina D.G., Suleimanov E.V., Fukin G.K. et al.* // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. P. 121267. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121267>
20. *Gorshkov A.P., Mazhukina K.A., Volkova N.S. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 310. P. 123083. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123083>
21. *Fukina D.G., Suleimanov E.V., Boryakov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14118. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01895>
22. *Пятериков Е.А., Петьков В.И., Фукина Д.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. С. 1388. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600482>
23. *Мацкевич Н.И., Шлегель В.Н., Григорьева В.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1373. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100579>
24. *Markin A.V., Smirnova N.N., Fukina D.G. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 160. P. 106492. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106492>

25. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
26. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
27. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential scanning calorimetr. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>
28. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
<https://doi.org/10.1007/s10973-004-0586-1>
29. *Della Gatta G., Richardson M.J., Sarge S.M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 1455.
<https://doi.org/10.1351/pac200678071455>
30. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269/270. P. 109.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02529-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02529-4)
31. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
32. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
33. *McCullough J.P., Scott D.W.* Calorimetry of Non-reacting Systems. London: Butterworth, 1968.

HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES WITH β -PYROCLORE STRUCTURE $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ AND $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$

A. V. Markin^a, *, N. N. Smirnova^a, P. E. Goryunova^a, D. G. Fukina^a, E. V. Suleimanov^a

^aLobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: markin@chem.unn.ru

The heat capacity of complex oxides with β -pyrochlore structure $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ and $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ was investigated by adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry in the temperature range of $T = (6-640)$ K. The standard thermodynamic functions: heat capacity C_p° , enthalpy [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$], absolute entropy [$S^\circ(T)$] and the Gibbs energy [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] for the range from $T \rightarrow 0$ to 640 K were calculated based on the obtained experimental data. The low-temperature ($T < 50$ K) heat capacity dependence was analyzed on the basis of multifractal model and chain-layered structure topology of the studied compounds was established.

Keywords: $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, adiabatic vacuum calorimetry, differential scanning calorimetry, heat capacity, thermodynamic functions

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРИЛ-
И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ
ЛАНТАНОИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ –
бис[(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ]ИМИДА
1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ**

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^{б, *}, А. В. Харламов^с, Н. А. Бондаренко^д

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

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

^с ООО “ВОДЭКО”, ул. 1-я Вольская, 31, Москва, 111674 Россия

^д Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва,
123182 Россия

*e-mail: karan@iptm.ru

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 08.08.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Изучено межфазное распределение ионов лантаноидов(III) между водными растворами HNO₃ и растворами тетрабутилдигликольамида Bu₂C(O)CH₂OCH₂C(O)NBu₂ (**1**), соединенный R₂P(O)CH₂OCH₂C(O)NBu₂, где R = Bu (**2**), Ph (**3**), и фосфорилсодержащих подандов R₂P(O)CH₂OCH₂P(O)R¹₂, где R = R¹ = Bu (**4**); R = Bu, R¹ = Ph (**5**); R = R¹ = Ph (**6**), в 1,2-дихлорэтаноле и ионной жидкости – *бис*[(трифторметил)сульфонил]имиде 1-бутил-3-метилимидазолия. Установлено, что экстракция ионов металлов значительно возрастает в присутствии ионной жидкости в органической фазе. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние концентрации HNO₃ в водной фазе и строения экстрагента на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, лантаноиды, фосфорил- и карбонилсодержащие поданды, ионная жидкость

DOI: 10.31857/S0044457X24110103, EDN: JKNLZD

ВВЕДЕНИЕ

С развитием атомной энергетики возрастает актуальность решения экологических проблем, связанных с переработкой радиоактивных отходов. Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актиноидов и лантаноидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные экстрагенты [2–6], в том числе замещенные диоксиды алкилендифосфинов [7] и оксиды (диалкилкарбамоилме-

тил)диарилфосфинов (**КМФО**) [8, 9]. Замена в молекулах этих соединений алкильных заместителей при атомах фосфора на арильные приводит к резкому возрастанию экстракционной способности по отношению к актиноидам и лантаноидам в азотнокислых средах, что связано с проявлением эффекта аномального арильного упрочнения (**ААУ**) экстрагируемых комплексов [7].

В последнее время вырос интерес к использованию амидных экстрагентов при экстракции актиноидов и лантаноидов, что связано с большей устойчивостью таких реагентов к гидролизу и радиолиту по сравнению с фосфороргани-

ческими соединениями [10]. Экстракция U(VI), Am(III) и Eu(III) резко возрастает при переходе от монодентатных амидов карбоновых кислот $RC(O)NR'R''$ к бидентатным малонамидам $(RR'NCO)_2CHR''$ [10]. Замена метиленового мостика в молекулах малонамидов на фрагмент $-CH_2OCH_2-$ приводит к резкому увеличению экстракционной способности таких карбонилсодержащих подандов (или дигликольамидов) по отношению к ионам металлов [11]. Влияние структуры дигликольамидов (ДГА) на их растворимость в органических растворителях и экстракционную способность в азотнокислых средах детально изучено в работах [11–15]. Показано, что при комплексобразовании с ионами лантаноидов(III) ДГА действуют как тридентатные лиганды [15].

Известно, что экстракционная способность бидентатных экстрагентов с метиленовым мостиком между координирующими группами возрастает в ряду $R_2NC(O)CH_2C(O)NR_2 < R_2NC(O)CH_2P(O)Ph_2 < Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$ по мере увеличения числа фосфорильных групп в молекуле экстрагента [7]. Важно выяснить характер такой зависимости в ряду аналогичных соединений с фрагментом $-CH_2OCH_2-$, соединяющим координирующие P=O- и C=O-группы.

Использованию ионных жидкостей (ИЖ) в качестве несмешивающейся с водой фазы при экстракционном концентрировании и разделении ионов металлов уделяется большое внимание исследователей [16–23]. Показано, что экстракция актиноидов и лантаноидов(III) из слабокислых растворов HNO_3 растворами ДГА в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имидах 1-алкил-3-метилимидазолия – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами ДГА в традиционных органических растворителях [24, 25]. Установлено, что для эффективного извлечения U(VI) и лантаноидов(III) из растворов HNO_3 достаточно даже относительно небольшой концентрации ИЖ в органической фазе, содержащей КМФО и ДГА [26–29].

Цель настоящей работы – исследование влияния последовательной замены карбамидных групп в молекуле N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида (1) фосфорильными и влияния заместителей при атоме фосфора на эффективность экстракции лантаноидов(III) из

азотнокислых растворов растворами этих соединений в 1,2-дихлорэтаноле, а также в присутствии ИЖ – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия. Для этого изучено распределение ионов лантаноидов(III) между водными растворами NH_4NO_3 или HNO_3 и растворами соединений 1–6 в трех средах: 1,2-дихлорэтаноле, в 1,2-дихлорэтаноле, содержащем ИЖ бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия, и в чистой ИЖ. Проведено сопоставление эффективности экстракции ионов металлов соединениями 1–6, диоксидом 7 и КМФО 8 [27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида (1) [30], дибутил- (2) и дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)фосфиноксида (3), бис(дибутилфосфинил)диметилового эфира (4), α -дибутилфосфинил- α' -дифенилфосфинилдиметилового эфира (5) и бис(дифенилфосфинил)диметилового эфира (6) описаны в предыдущей работе [31]. Соединение P,P',P',P'-тетрафенилтриметилендифосфиндиоксид (7) [32] получено известными методами. Бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (C_4mimTf_2N) синтезирован и очищен согласно [33]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.”. Растворы экстрагентов и ИЖ в органическом растворителе готовили по точным навескам.

Распределение ионов лантаноидов(III) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 3 моль/л NH_4NO_3 и 0.005–7.0 моль/л HNO_3 . Исходные водные растворы содержали все Ln(III), кроме Pm; концентрация каждого из Ln(III) составляла 2×10^{-6} моль/л. Используемые реактивы соответствовали марке “х. ч.”.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $22 \pm 1^\circ C$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз 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.

Содержание лантаноидов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизаци-

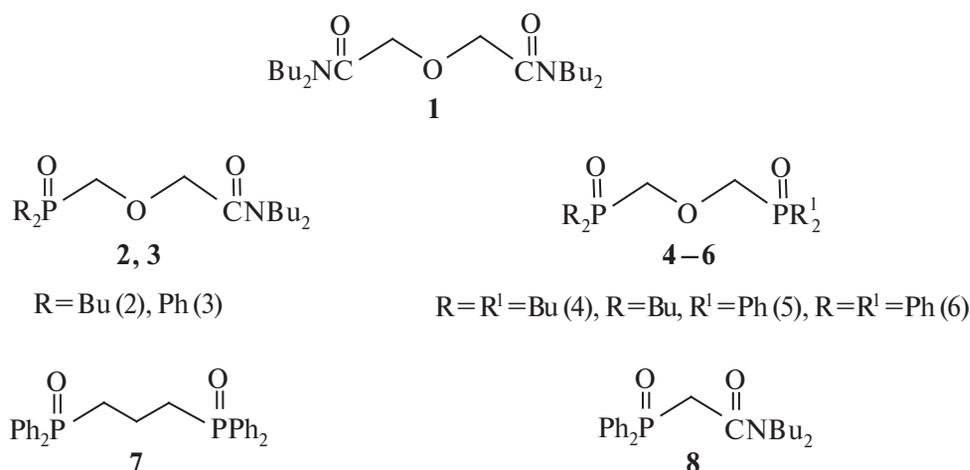


Схема 1.

ей пробы в индуктивно связанной плазме на масс-спектрометре XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице их исходных и равновесных концентраций в водной фазе. Когда эта разница была мала, содержание элементов в органической фазе определяли после экстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилендифосфоновой кислоты.

Коэффициенты распределения лантаноидов(III) (D_{Ln}) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием стандартизованным раствором NaOH .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлена эффективность экстракции лантаноидов(III) растворами соединений **1–6** в 1,2-дихлорэтаноле из раствора 3 моль/л NH_4NO_3 . В этих условиях, когда можно пренебречь связыванием экстрагента с макрокомпонентом системы, N,N,N',N' -тетрабутилдигликольамид **1** экстрагирует лантаноиды(III) более эффективно, чем поданды **2–6** (рис. 1). Последовательная замена фенильных заместителей при атомах фосфора бутильными сопровождается ростом величины D_{Ln} в ряду фосфорилсодержащих подандов $\mathbf{6} < \mathbf{5} < \mathbf{4}$. Соединение **2** с бутильными заместителями при атоме фосфора также экстрагирует ионы Ln(III) более эффективно, чем его фенильный аналог **3** (рис. 1). Это указывает на то, что для соединений с фрагментом $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$

между координирующими группами не наблюдается эффект ААУ при экстракции лантаноидов(III).

Наличие эфирного атома кислорода в молекуле поданда **6** не приводит к повышению экстракции ионов Ln(III) по сравнению с диоксидом **7**, это указывает на то, что эфирный атом кислорода не участвует в комплексобразовании лиганда **6** с ионами Ln(III) . Из данных рис. 1 видно, что фосфорилсодержащие поданды экстрагируют ионы Ln(III) из нейтральных нитратных растворов более эффективно, чем их аналоги с амидными группами. Замена в молекуле КМФО **8** метиленового мостика между координирующими группами на фрагмент $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ сопровождается значительным снижением экстракционной способности поданда **3** по отношению к легким Ln(III) , однако тяжелые Ln(III) экстрагируются раствором КМФО **8** менее эффективно, чем соединением **3**.

При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию Ln(III) раствором дигликольамида **1** в 1,2-дихлорэтаноле получена зависимость $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ с максимумом для легких Ln(III) (рис. 2). Такая зависимость соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов Ln(III) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также с изменением коэффициентов активности нитратов лантаноидов(III) в зависимости от концентрации HNO_3 . Положение максимума на кривой зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера (Z) лантаноид-

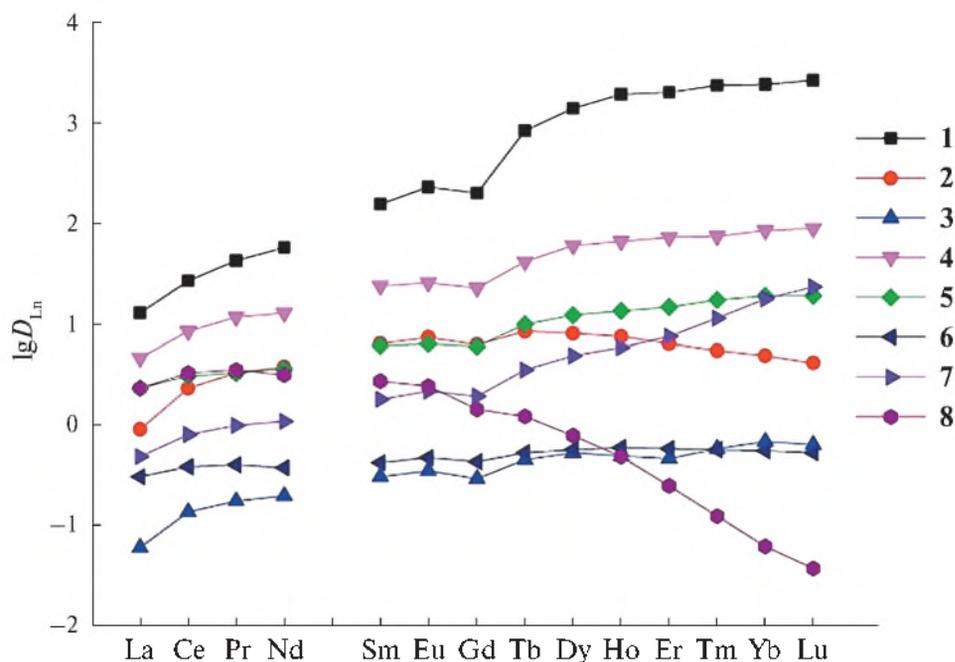


Рис. 1. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции из растворов 3 моль/л NH_4NO_3 растворами 0.05 моль/л соединений **1**–**8** в 1,2-дихлорэтане.

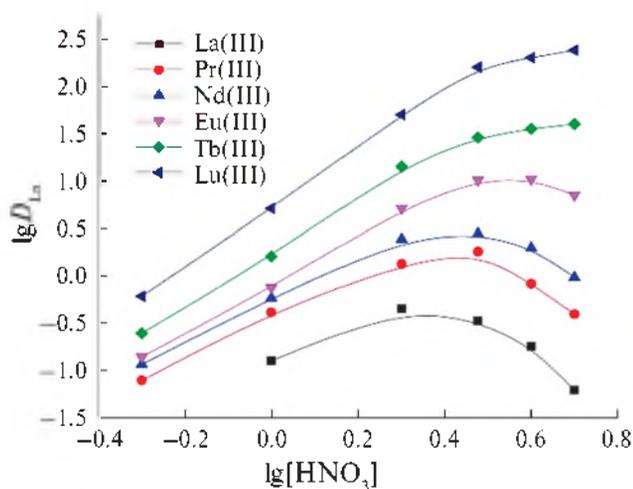


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения лантаноидов(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **1** в 1,2-дихлорэтане.

да. При экстракции Tb(III)–Lu(III) наблюдается увеличение D_{Ln} во всем интервале концентраций HNO_3 (рис. 2). Аналогичный характер зависимостей D_{Ln} – $[\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции Ln(III) растворами тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) в 1,2-дихлорэтане [29].

Стехиометрическое соотношение Ln(III) : экстрагент **1** в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон

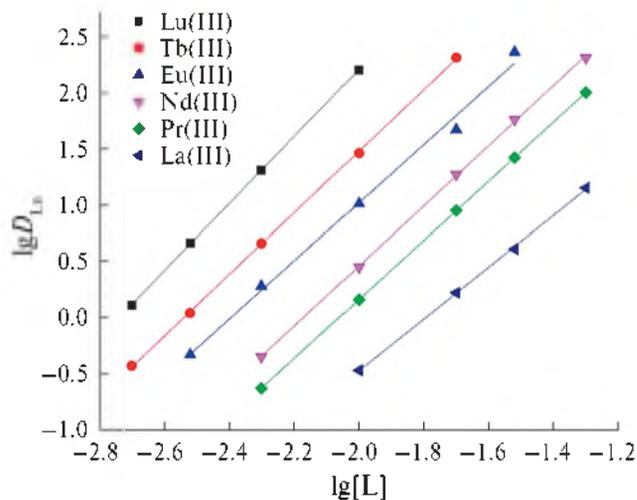


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения лантаноидов(III) от концентрации соединения **1** в 1,2-дихлорэтане при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 .

зависимостей D_{Ln} – $\lg[L]$ равен 2.31 ± 0.05 , 2.62 ± 0.05 , 2.64 ± 0.05 , 2.71 ± 0.05 , 2.74 ± 0.05 и 2.98 ± 0.05 при экстракции ионов La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III) и Lu(III) соответственно (рис. 3). Это указывает на экстракцию ионов La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III) и Tb(III) из азотнокислых растворов соединением **1** в дихлорэтане в виде смеси ди- и трисольватов, а ионов Lu(III) – в форме трисольватов. Ранее было уста-

новлено, что в виде таких же комплексов ионы Ln(III) экстрагируются растворами ТОДГА в 1,2-дихлорэтано [29].

Поданды **2–6** экстрагируют Ln(III) из азотно-кислых растворов менее эффективно, чем ДГА **1**. При экстракции Ln(III) из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.05 моль/л этих экстрагентов в 1,2-дихлорэтано величины lg D_{Eu} составляют –1.21, –1.18, –1.05, –1.48 и –1.51 для соединений **2, 3, 4, 5** и **6** соответственно. Можно отметить, что эти значения существенно ниже, чем при экстракции из раствора 3 моль/л NH₄NO₃ (рис. 1). Это может быть связано со значительной соэкстракцией HNO₃, приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Из данных рис. 4 следует, что при постоянной концентрации ионов NO₃[–] увеличение кислотности водной фазы сопровождается снижением величины lg D_{Eu} при экстракции соединениями **2–4** (рис. 4), и, наоборот, в случае ДГА **1** экстракция ионов Ln(III) возрастает с увеличением концентрации ионов H⁺ в водной фазе. Аналогичные зависимости наблюдаются и при экстракции других Ln(III).

Такой же эффект наблюдался при экстракции Ln(III) растворами ТОДГА в 1,2-дихлорэтано [29] и был объяснен участием комплексов экстрагента с азотной кислотой (HNO₃L) в образовании экстрагируемых комплексов Ln(III).

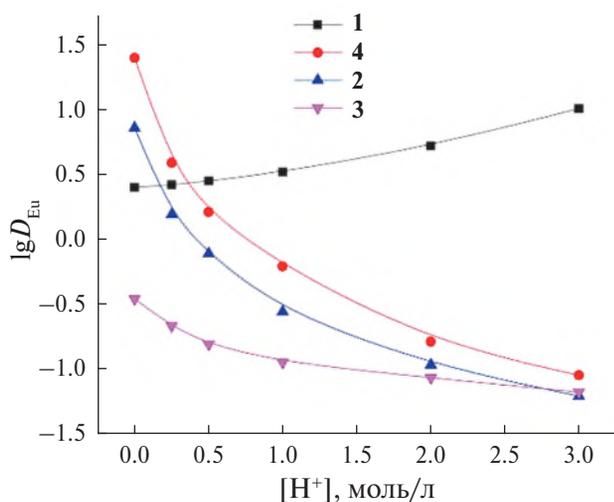


Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации ионов H⁺ в водной фазе при постоянной концентрации ионов NO₃[–] (3.0 моль/л) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **1** и 0.05 моль/л соединений **2–4** в 1,2-дихлорэтано.

Ранее было показано, что экстракция Ln(III) растворами ДГА резко возрастает в присутствии гидрофобных слабокоординирующих ионов ClO₄[–] [30] или Tf₂N[–] [29]. Это может быть связано с вхождением таких анионов в состав экстрагируемых комплексов в качестве противоионов сольватированных катионов Ln(III), приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с координационно-сольватированными нитратами Ln(III).

Источником гидрофобных анионов Tf₂N[–] в экстракционной системе выступает ИЖ C₄mimTf₂N. При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **1–6** в дихлорэтано, содержащем C₄mimTf₂N, происходит значительное увеличение извлечения этих ионов в органическую фазу. Присутствие ИЖ в органической фазе существенно изменяет характер зависимости эффективности экстракции Ln(III) растворами исследованных соединений от концентрации HNO₃ в водной фазе (рис. 5). В присутствии ИЖ наблюдается снижение D_{Ln} с ростом [HNO₃], которое отмечалось ранее при экстракции растворами КМФО, ДГА и других нейтральных экстрагентов в ИЖ [26–29]. Это может быть связано со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия его как с HNO₃, так и с HTf₂N, присутствующей в равновесной водной

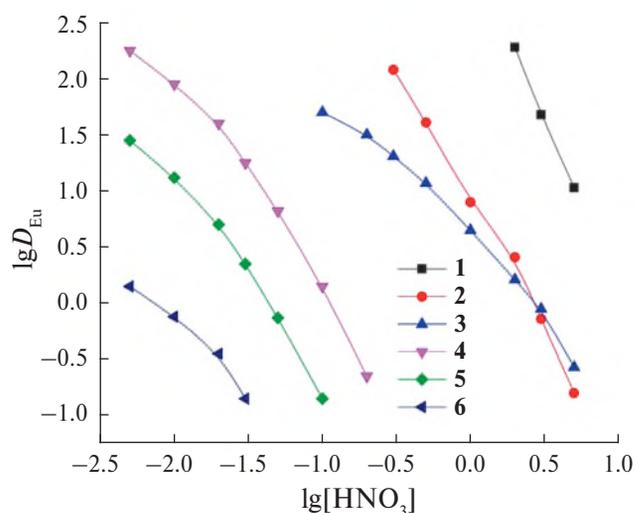


Рис. 5. Зависимости коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений **1–6** в 1,2-дихлорэтано, содержащем 0.01 моль/л C₄mimTf₂N (соединения **1–3**) или 0.05 моль/л C₄mimTf₂N (соединения **4–6**).

фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [34].

Из полученных данных видно, что эффективность экстракции Ln(III) возрастает в ряду соединений $6 < 5 < 4 < 3 < 2 < 1$ по мере последовательного замещения фосфорильных групп в молекуле экстрагента карбамидными. При этом соединения **2** и **3**, содержащие амидную группу, в присутствии ИЖ экстрагируют ионы Ln(III) более эффективно, чем фосфорилсодержащие поданды **4–6**, тогда как в системе с NH_4NO_3 (рис. 1) наблюдалась обратная зависимость. Замена в молекуле экстрагента фенильных радикалов при атомах фосфора алкильными сопровождается увеличением D_{Ln} , что указывает на отсутствие эффекта ААУ в системах с соединениями с фрагментом $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ между координирующими группами. Напротив, в системе с КМФО в присутствии ИЖ проявляется значительный эффект ААУ [26].

Ранее было показано, что увеличение концентрации ИЖ в органической фазе до 0.1 моль/л сопровождается ростом значений D_{Ln} при экстракции ионов тяжелых Ln(III) из азотнокислых сред растворами ТОДГА, однако дальнейшее увеличение концентрации $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ приводит к снижению экстракции этих ионов [29]. Такая же зависимость D_{Ln} от концентрации $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ на-

блюдается и при экстракции ионов Ln(III) дигликольамидом **1**. Одной из причин этого может быть взаимодействие донорно-активного экстрагента и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ [35]. При этом изменяется характер зависимости $D_{\text{Ln}}-Z$: при экстракции раствором диамида **1** в 1,2-дихлорэтане значения D_{Ln} увеличиваются в ряду Ln(III) от La(III) до Lu(III) (рис. 2), а при использовании $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в качестве растворителя значения D_{Ln} увеличиваются в ряду Ln(III) от La(III) до Tb(III), а затем уменьшаются (рис. 6). В результате этого селективность диамида **1** в ИЖ снижается: величина коэффициента разделения Lu(III) и La(III) ($\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$) уменьшается от 468 при использовании дихлорэтана в качестве растворителя до 3.9 в системе с $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Напротив, при экстракции монофосфиноксидами **2** и **3** увеличение концентрации ИЖ в органической фазе сопровождается ростом D_{Ln} во всем диапазоне концентраций $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

Сопоставление данных по экстракции ионов Ln(III) из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами соединений **1–3** в ИЖ (рис. 6) показало, что замена карбамидной группы в молекуле ДГА **1** на фосфорильную не приводит к заметному снижению экстракционной способности фосфиноксидов **2** и **3** в системах с неразбавленной ИЖ. При этом величины $\beta_{\text{Lu/La}}$ возрастают в ряду

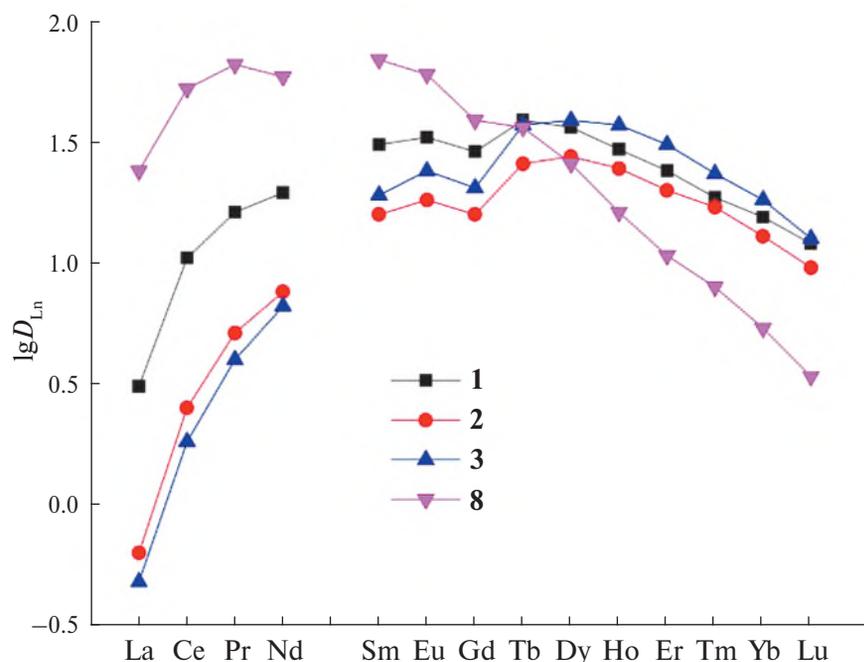


Рис. 6. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами 0.01 моль/л соединений **1–3** и **8** в $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

1 (3.9) < **2** (15.1) < **3** (25.7). Значения D_{Ln} для монофосфиноксида **3** с фенильными заместителями при атоме фосфора несколько выше, чем для его аналога **2** с бутильными заместителями. По-видимому, это связано с меньшей сокращением HNO_3 и HTf_2N в системе с менее основным монофосфиноксидом **3**. Можно отметить, что замена метиленового мостика в молекуле КМФО **8** на фрагмент $-CH_2OCH_2-$ приводит к увеличению значений D_{Ln} для фосфиноксида **3** при экстракции $Dy(III)-Lu(III)$. Однако экстракционная способность этого соединения по отношению к $La(III)-Gd(III)$ ниже, чем КМФО **8** (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным данным, эффективность экстракции $Ln(III)$ из азотнокислых растворов дигликольамида **1** и его моно- и дифосфорильных структурных аналогов **2–6** значительно возрастает в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе. Последовательное замещение фосфорильных групп в молекуле экстрагента карбамидными сопровождается увеличением экстракционной способности этих соединений по отношению к ионам $Ln(III)$ в азотнокислых средах. При этом происходит заметное снижение величины коэффициента разделения $Lu(III)$ и $La(III)$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2024 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и НИЦ “Курчатовский институт” Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 123.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. *Werner E.J., Biros S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 2067.
<https://doi.org/10.1039/C9QO00242A>
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. № 9–10. P. 931.
<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3064>
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
8. *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>
9. *ЧмUTOва М.К., Лутвина М.Н., Прибылова Г.А. и др.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
10. *Manchanda V.K., Pathak P.N.* // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 35. № 4. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.005>
11. *Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 3. P. 1751.
<https://doi.org/10.1021/cr200002f>
12. *Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S.* // *Radiochim. Acta.* 1998. V. 81. № 4. P. 223.
<https://doi.org/10.1524/ract.1998.81.4.223>
13. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001. V. 19. № 1. P. 91.
<https://doi.org/10.1081/SEI-100001376>
14. *Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. V. 36. № 4. P. 331.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1447261>
15. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 47. P. 16541.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03831C>
16. *Kolarik Z.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. V. 31. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
17. *Riano S., Foltova S.S., Binnemans K.* // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 1. P. 307.
<https://doi.org/10.1039/C9RA08996A>
18. *Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 325. № 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
19. *Atanassova M.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 343. P. 117530.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
20. *Белова В.В.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
21. *Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. V. 35. № 6. P. 408.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
22. *Shkrob I.A., Marin T.W., Jensen M.P.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 9. P. 3641.
<https://doi.org/10.1021/ie4036719>

23. Hawkins C.A., Momen M.A., Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. № 12. P. 1820.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1302478>
24. Mohapatra P.K. // Chem. Prod. Proc. Model. 2015. V. 10. № 2. P. 135.
<https://doi.org/10.1515/cppm-2014-0030>
25. Ansari S.A., Gujar R.B., Mohapatra P.K. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 23. P. 7584.
<https://doi.org/10.1039/c7dt01090g>
26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 314.
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. С. 601.
<https://doi.org/10.1515/ract-2022-0096>
29. Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. № 7. P. 461.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1355170>
30. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. V. 37. № 1. P. 65.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1592923>
31. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. V. 32. № 5. P. 492.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.908583>
32. Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // Synthesis. 1986. V. 3. P. 198.
33. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1168.
<https://doi.org/10.1021/ic951325x>
34. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I. et al. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. № 12. P. 2653.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>
35. Li C., He H., Hou C. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 360. P. 119430.
<https://doi.org/10.1016/J.molliq.2022.119430>

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF PHOSPHORYL- AND CARBONYL CONTAINING PODANDS ON THE EXTRACTION OF LANTHANIDS(III) FROM NITRIC ACID SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF AN IONIC LIQUID - 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS[(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL]IMIDE

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, * A. V. Kharlamov^c, and N. A. Bondarenko^d

^aOsipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

^cLLC "VODECO" 1, Moscow, 111674 Russia

^dNational Research Center "Kurchatov Institute Moscow, 123182 Russia

*e-mail: karan@iptm.ru

The interphase distribution of lanthanoids(III) ions between aqueous solutions of HNO₃ and solutions of tetrabutyl diglycolamide Bu₂C(O)CH₂OCH₂C(O)NBu₂ (**1**), compounds R₂P(O)CH₂OCH₂C(O)NBu₂ R = Bu (**2**), R = Ph (**3**) and phosphoryl-containing podands R₂P(O)CH₂OCH₂P(O)R¹₂ R = R¹ = Bu (**4**); R = Bu, R¹ = Ph (**5**); R = R¹ = Ph (**6**) in 1,2-dichloroethane and ionic liquid - 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide has been studied. It has been established that the extraction of metal ions increases significantly in the presence of ionic liquids in the organic phase. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the concentration of HNO₃ in the aqueous phase and the structure of the extractant on the efficiency of extraction of metal ions into the organic phase was considered.

Keywords: extraction, lanthanoids, phosphoryl- and carbonyl-containing podands, ionic liquid

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ СИНЕРГЕТНЫМИ СМЕСЯМИ НИТРАТА МЕТИЛТРИ-*n*-ОКТИЛАММОНИЯ И АММОНИЕВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Е. О. Королева^а, *, Е. В. Бояринцева^а, С. И. Степанов^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: koroleva.elena.olegovna@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2024 г.

После доработки 17.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Изучено разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы по линии Gd/Tb методом жидкостной экстракции из низкокислотных нитратных растворов. В качестве экстрагента использована синергетная смесь нитрата метилтри-*n*-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Методом изомольярных серий определена область синергетной экстракции. Показано, что при экстракции смесью экстрагентов и индивидуальной аммониевой солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты наблюдается образование геля при концентрациях соли >0.25 моль/л. В области устойчивости системы максимальный коэффициент разделения по линии Gd/Tb составляет >3.8. Для предотвращения образования геля использовали *n*-октанол и три-*n*-бутилфосфат в качестве модификатора.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, жидкостная экстракция, синергетный эффект, нитрат метилтри-*n*-октиламмония, аммониевая соль ди-2-этилгексилфосфорной

DOI: 10.31857/S0044457X24110111, EDN: JKLRSQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ), включающие в иттрий, лантан и 13 лантаноидов, находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Значимость РЗЭ для современного мира подтверждается высокими темпами роста добычи редкоземельных металлов [2, 3].

Одним из наиболее эффективных методов разделения редкоземельных элементов является жидкостная экстракция. Известно, что для экстракции РЗЭ среднетяжелой группы (СТГ) широкое распространение получили фосфорорганические кислоты, такие как ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) [4–6]. Однако применение Д2ЭГФК в качестве экстрагента для извлечения и разделения РЗЭ приводит к необходимости повышать кислотность вод-

ной фазы вплоть до 8–10 моль/л во избежание возникновения межфазных образований, ухудшающих расслаивание фаз [7–9]. Для снижения влияния кислотности на коэффициенты распределения РЗЭ и увеличения емкости Д2ЭГФК было предложено омыление, т.е. перевод кислоты в соль щелочного металла или аммония путем добавления соответствующего щелочного реагента. Согласно работе [10], при омылении Д2ЭГФК до 30% емкость экстрагента возрастает на 50%, а при омылении >40% наблюдаются проблемы при расслаивании фаз.

Также для экстракции иттрия и лантаноидов могут быть использованы соединения замещенного аммония, такие как третичные или четвертичные аммониевые соли, в частности нитрат метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) [11, 12].

В целях совершенствования процессов разделения и концентрирования большой инте-

рес представляют системы, состоящие из смесей уже известных экстрагентов. Такие системы являются весьма перспективными, поскольку в них возможно увеличение коэффициентов распределения за счет возникновения синергетного эффекта [13–15]. Возможность увеличения эффективности разделения двух экстрагируемых соединений определяется различиями в стехиометрии и термодинамической устойчивости комплексов со смешанными лигандами [16]. Одной из особенностей синергетных смесей на основе солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) является их способность экстрагировать РЗЭ из растворов с низким содержанием азотной кислоты [17–20]. Данная особенность позволяет использовать смеси экстрагентов на основе нитратов ЧАО для проектирования экономически рентабельных производств РЗЭ в РФ. Изучена экстракция РЗЭ смесями на основе ТОМАН и три-*n*-бутилфосфата [21, 22]. Для экстракции среднетяжелой группы РЗЭ предложено использовать экстрагент, полученный на основе ТОМАН и октановой кислоты [23]. В работе [24] показана возможность разделения лантаноидов смесями экстрагентов на основе нитрата три-*n*-октиламмония и Д2ЭГФК. В [25] показана принципиальная возможность разделения РЗЭ СТГ смесями экстрагентов ТОМАН–аммониевая соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК), однако подробные исследования влияния синергетного эффекта на разделе-

ние РЗЭ этими смесями экстрагентов не были проведены.

Цель настоящей работы – определение синергетных свойств смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК и их влияния на экстракционное разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы по линии Gd/Tb из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили оксиды РЗЭ среднетяжелой группы Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 квалификации “ч.”. В качестве экстрагентов использовали ТОМАН ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{NNO}_3$, 99.8% в пересчете на сухой продукт), синтезированный на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д.И. Менделеева по оригинальной методике, и Д2ЭГФК ($(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ техническая, содержащая 95% основного вещества), очищенную от примесей моно-2-этилфосфорной кислоты по методике [26]. Очищенная кислота содержала 2.8 моль/л Д2ЭГФК. Аммониевую соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК) готовили из очищенной Д2ЭГФК по следующей методике: Д2ЭГФК смешивали с водным раствором аммиака, после разделения фаз органическую фазу титровали потенциометрически для установления концентрации аммонийной соли. Концентрация АС-Д2ЭГФК в фазе Д2ЭГФК составляла 57%. В качестве разбавителя для экстрагентов и их смесей использовали то-

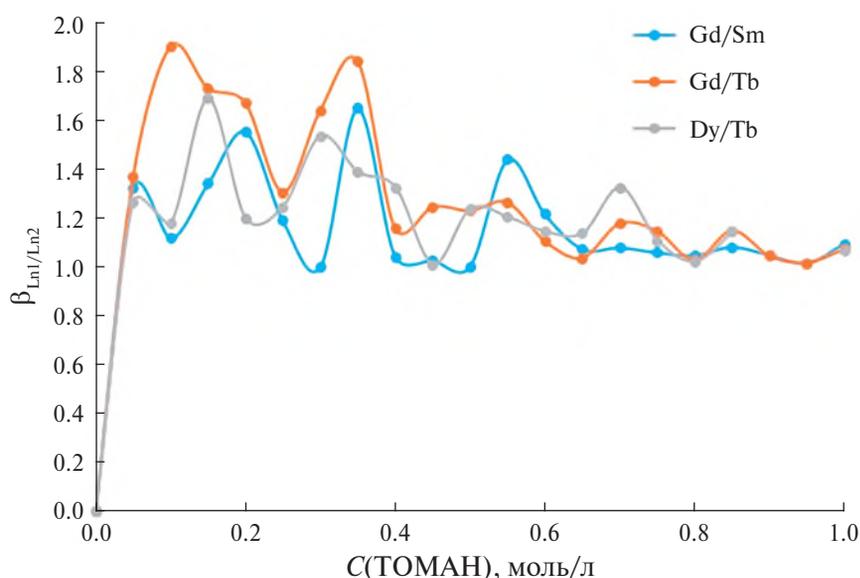


Рис. 1. Зависимости $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Gd/Tb}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации ТОМАН в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 .

луол квалификации “х. ч.”, в качестве сольватирующей добавки для повышения растворимости экстрактов РЗЭ – *n*-октанол (ОС, C₈H₁₇ОН) квалификации “х. ч.” и три-*n*-бутилфосфат (ТБФ, (C₄H₉O)₃PO) марки “ч.”. Экстракцию проводили из смешанных растворов, содержащих 10.28 ± 0.039 г/л Sm, 5.083 ± 0.024 г/л Gd, 2.594 ± 0.034 г/л Tb, 1.400 ± 0.009 г/л Dy и 0.05 моль/л HNO₃. Соотношение РЗЭ СТГ в нитратном растворе соответствовало их соотношению в усредненном монацитовом концентрате [27].

Для определения состава синергетных смесей для разделения по линии Gd/Tb применяли метод изомольярных серий. Смешанные и индивидуальные 1.0 М изомольярные растворы R₄NNO₃ и (RO)₂POO(H+NH₄) в толуоле готовили разбавлением 1.5–2.0 М растворов индивидуальных экстрагентов, приготовленных по точным навескам, в мерных колбах на 100 мл.

Экстракцию проводили при температуре 22 ± 2°С и соотношении О : В = 1 : 1. Концентрации ТОМАН и АС-Д2ЭГФК в 1.0 М изомольярных смесях в толуоле варьировали от 0.05 до 1.0 моль/л с шагом 0.05 моль/л.

Концентрацию РЗЭ в водной фазе определяли методом ИСП-МС на масс-спектрометре XSeries 2 с индуктивно связанной плазмой (Thermo Fisher Scientific, США). Измерения концентрации РЗЭ в водных фазах выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Концентрацию в органической фазе определяли по разности концентраций в исходном и равновесном водных растворах.

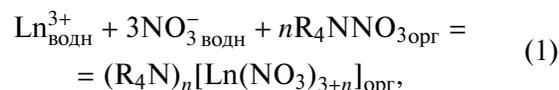
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение Sm(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Dy(NO₃)₃ из смешанного раствора ТОМАН в толуоле

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов разделения (β_{Ln1/Ln2}) РЗЭ из смешанного раствора от концентрации ТОМАН в толуоле.

Представленные зависимости имеют ряд максимумов и носят общий ниспадающий характер с ростом концентрации ТОМАН. Экстракция нитратов РЗЭ из низкокислотных растворов ТОМАН сопровождается образованием в органической фазе нитратных анионных комплексов [Ln(NO₃)_{3+n}]⁻ⁿ (n = 1–3), согласно [11], и может

быть записана следующим уравнением:



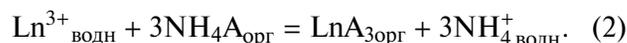
где R₄N – четвертичный аммониевый катион ТОМАН CH₃(C₈H₁₇)₃N⁺.

Различия в составе экстрагируемых соединений для разных элементов, обусловленные разным мольным соотношением Ln(NO₃)₃ : R₄NNO₃, могут являться основной причиной появления на кривых β_{Ln1/Ln2} = f(C_{ТОМАН}) максимумов. Для выбранной четверки РЗЭ лучшее разделение наблюдается по линии Gd/Tb, для которой β_{Gd/Tb} в максимумах имеют следующие значения: 1.91 (0.1 М ТОМАН), 1.84 (0.35 М ТОМАН), 1.27 (0.55 М ТОМАН) и 1.18 (0.7 М ТОМАН). Величина β_{Dy/Tb} снижается с ростом концентрации ТОМАН от 1.69 (0.15 М ТОМАН) до 1.33 (0.7 М ТОМАН). Наименьшие значения наблюдаются для пары Sm/Gd: от 1.65 (0.35 М ТОМАН) до 1.44 (0.55 М ТОМАН).

Разделение Sm(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Dy(NO₃)₃ из смешанного раствора АС-Д2ЭГФК в толуоле

При экстракции нитратов РЗЭ из смешанного низкокислотного раствора АС-Д2ЭГФК в толуоле наблюдается образование в органической фазе плотных гелей при концентрации экстрагента 0.3 моль/л и выше. Область образования гелей в дальнейшем была исключена из рассмотрения разделения РЗЭ. На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов разделения РЗЭ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле в области без образования гелей.

Экстракцию РЗЭ АС-Д2ЭГФК можно описать простым уравнением катионного обмена:



Для всех трех пар элементов наблюдается рост β_{Ln1/Ln2} с увеличением концентрации экстрагента. Максимальные значения β_{Ln1/Ln2} достигаются для пары Tb/Gd – от 2.01 (0.15 М АС-Д2ЭГФК) до 2.37 (0.25 М АС-Д2ЭГФК). Следует отметить большие коэффициенты разделения по линии Tb/Gd для аммониевой соли Д2ЭГФК по сравнению с ТОМАН в области устойчивости растворов экстрактов.

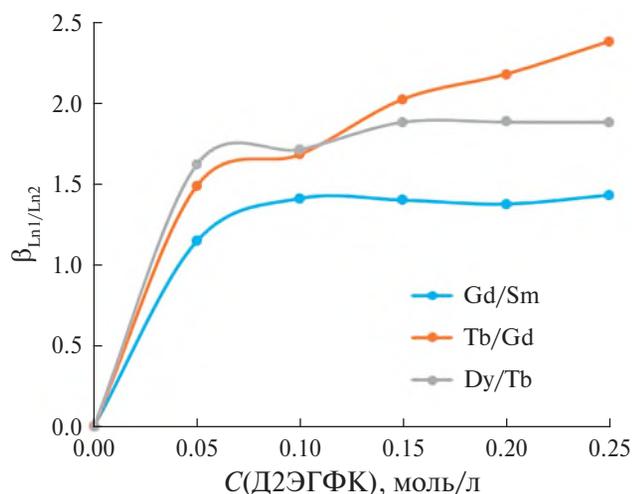


Рис. 2. Зависимости $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 , до образования геля.

Разделение $Sm(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$ из смешанного раствора смесями ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле

Изученные 1.0 М изомолярные смеси ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле проявляют синергетные свойства, однако органические экстракты неустойчивы в области концентраций АС-Д2ЭГФК в смесях >0.3 моль/л. Для количественной оценки синергетного эффекта применяют коэффициент, определяемый по уравнению:

$$S = \lg(D_{\text{смеси}}/(D_1 + D_2)), \quad (3)$$

где $D_{\text{смеси}}$ – экспериментально определенный коэффициент распределения РЗЭ при экстракции смесью экстрагентов, D_1 и D_2 – коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции индивидуальными экстрагентами. При небольшом увеличении коэффициента распределения синергетный эффект оценивают по уравнению [28]:

$$S = D_{\text{эксп}}/(D_1 + D_2), \quad (4)$$

где $D_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенный коэффициент распределения РЗЭ при экстракции смесью экстрагентов, D_1 и D_2 – коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции индивидуальными экстрагентами. На рис. 3 представлены зависимости синергетного эффекта от состава смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле в области без образования гелей в органической фазе.

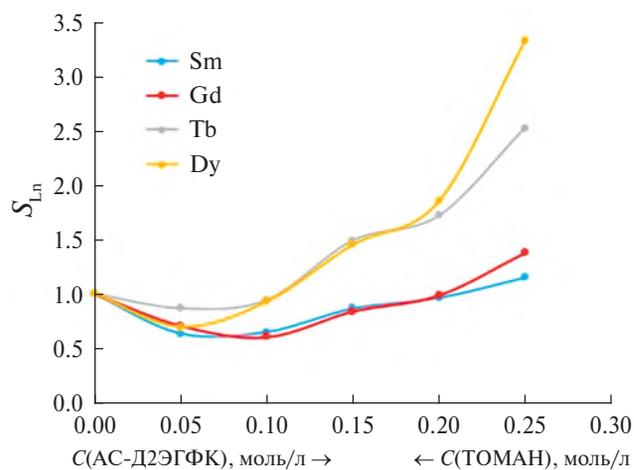


Рис. 3. Зависимости S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} и S_{Dy} от состава 1.0 М изомолярной смеси ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 , до образования геля.

Область синергетной экстракции простирается для Tb и Dy от состава 0.9 М ТОМАН–0.1 М АС-Д2ЭГФК до состава 0.75 М ТОМАН–0.25 М АС-Д2ЭГФК, а для Sm и Gd от состава 0.80 М ТОМАН–0.20 М АС-Д2ЭГФК и выше. Необходимо отметить, что для области концентраций АС-Д2ЭГФК в смеси >0.25 М синергетные эффекты растут для всех четырех элементов, в том числе и в области значительного гелеобразования. Значения S_{Ln} возрастают от 1500 в случае Sm и Gd для состава 0.55 М ТОМАН–0.45 М АС-Д2ЭГФК до 4500 в случае Tb для состава 0.50 М ТОМАН–0.50 М АС-Д2ЭГФК.

На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов разделения пар РЗЭ от состава смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле, в том числе в области синергетной экстракции. Как следует из рис. 4, синергетные смеси характеризуются повышением коэффициентов разделения по сравнению с индивидуальными экстрагентами смеси, особенно по линии Tb/Gd.

Для основной пары разделяемых РЗЭ $\beta_{Tb/Gd}$ увеличился до 3.83 для состава 0.75 М ТОМАН–0.25 М АС-Д2ЭГФК по сравнению с $\beta_{Tb/Gd} = 2.37$ для 0.25 М АС-Д2ЭГФК и 1.11 для 0.75 М ТОМАН. Симбатный ход зависимостей $S_{Ln} = f(\text{состав смеси})$ и $\beta_{Ln1/Ln2} = f(\text{состав смеси})$, определенный для пары Tb/Gd (рис. 5), наблюдается в области как без гелеобразования, так и с гелеобразованием, а также для пар Dy/Tb и Sm/Gd.

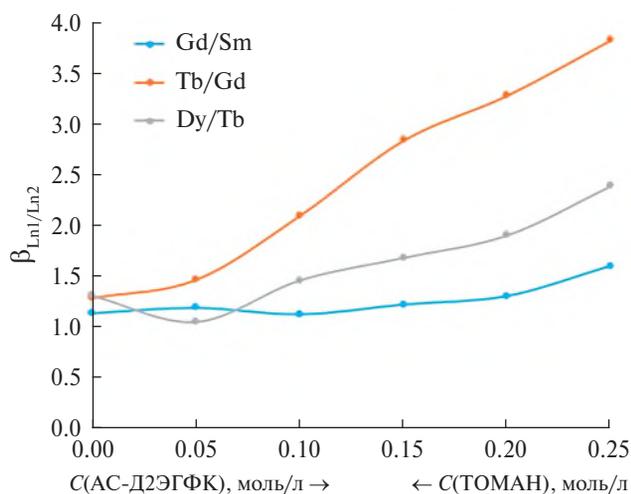


Рис. 4. Зависимости $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$, $\beta_{Gd/Sm}$ от состава 1.0 М изомолярной смеси ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 , до образования геля.

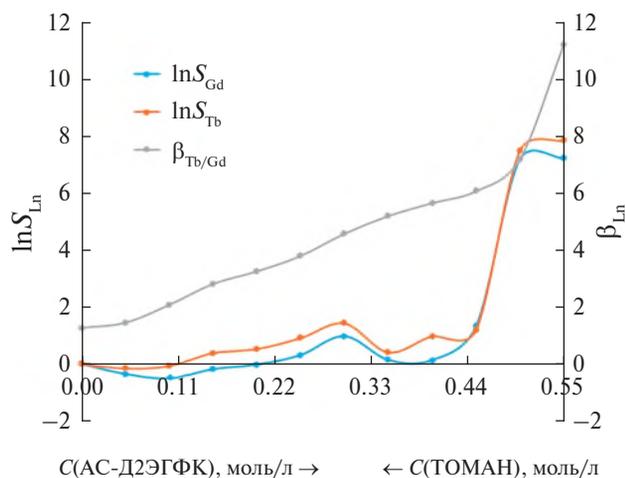
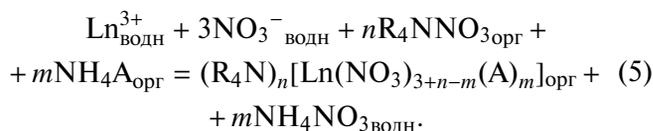


Рис. 5. Зависимости $\ln S_{Gd}$, $\ln S_{Tb}$ и $\beta_{Tb/Gd}$ от состава 1.0 М изомолярных смесей ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 .

Эти данные подтверждают более высокую эффективность синергетных смесей ТОМАН–АС–Д2ЭГФК для разделения РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов. Основной причиной повышения эффективности экстракции и селективности разделения РЗЭ синергетными смесями ТОМАН–АС–Д2ЭГФК является образование смешанных соединений между нитратом лантаноида и двумя экстрагентами смеси, установленное ранее для синергетной экстракции нитратов РЗЭ легкой группы смесями ТОМАН–ТБФ [22–24]. Такая экстракция может быть описана

следующим уравнением реакции:



Для более точного определения состава смешанных соединений $Ln(NO_3)_3$ с ТОМАН и АС–Д2ЭГФК необходимы дополнительные исследования.

*Разделение $Sm(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$ из смешанного раствора ТОМАН, АС–Д2ЭГФК и их смесей в толуоле + 5 об. % *n*-октанола*

Рассмотренные выше результаты по разделению РЗЭ по линии Tb/Gd синергетными смесями ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле показали, что область устойчивости органических экстрактов в интервале изменения составов смесей от 1.0 М ТОМАН до 0.7 М ТОМАН–0.3 М АС–Д2ЭГФК достаточно узкая, это обусловлено низкой растворимостью гелей в органическом разбавителе – толуоле. Для повышения растворимости экстрактов РЗЭ с АС–Д2ЭГФК или со смесями ТОМАН–АС–Д2ЭГФК было предложено повысить сольватирующую способность органической фазы за счет введения солюбилизатора. В качестве последнего были использованы добавки ОС и ТБФ.

На рис. 6 представлена зависимость коэффициентов разделения РЗЭ от концентрации АС–Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС. Добавка 5 об. % ОС привела к расширению области устойчивости экстрактов от 0.3 до 0.55 М АС–Д2ЭГФК, что явилось причиной повышения коэффициентов разделения для пары Tb/Gd до 4.64, для Dy/Tb до 2.21 и для Gd/Sm до 1.8 для 0.50 М раствора АС–Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС.

Дополнительное введение ОС вплоть до 15 об. % не привело к дальнейшему расширению области устойчивости органической фазы, поэтому добавки ОС ограничили 5 об. %.

Аналогичный эффект наблюдался для 1.0 М изомолярных смесей ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС. Область гомогенных растворов также увеличилась до концентрации 0.55 М АС–Д2ЭГФК в 1.0 М смеси с ТОМАН. Повышение концентрации АС–Д2ЭГФК в смеси с ТОМАН привело к расширению области

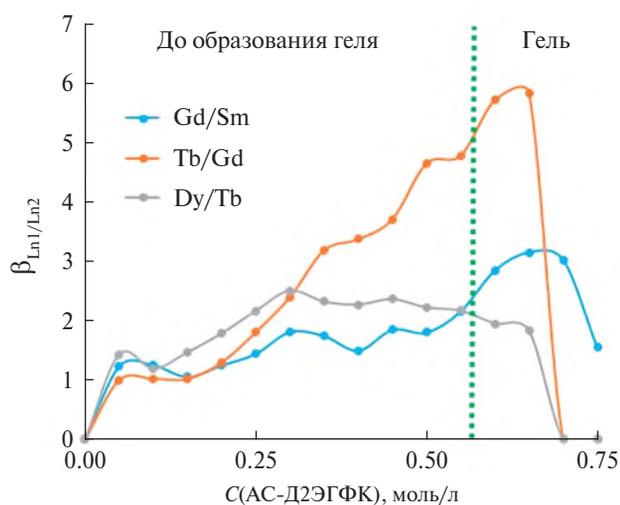


Рис. 6. Зависимости $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 .

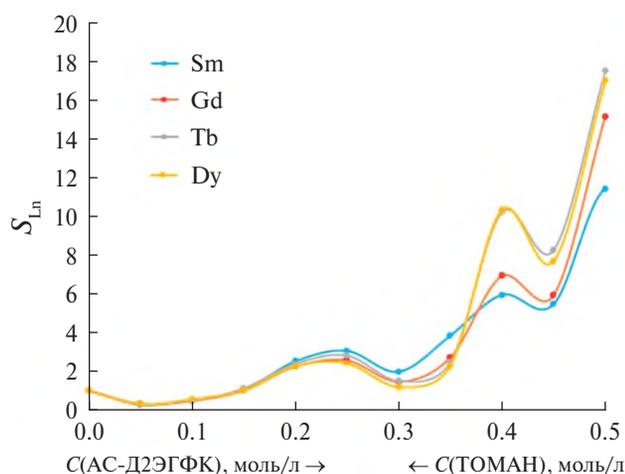


Рис. 7. Зависимости S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава 1.0 М изомольярных смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 , до образования геля.

синергетной экстракции до состава 0.45 М ТОМАН–0.55 М АС-Д2ЭГФК и росту синергетных эффектов (рис. 7).

На синергетных кривых в гомогенной области органической фазы наблюдаются три максимума для всех четырех РЗЭ в случае ТОМАН–АС-Д2ЭГФК следующих составов, М: 0.75–0.25, 0.6–0.4, 0.5–0.5. Максимальные значения S_{Ln} составили: для Tb – 17.5, Dy – 17.0, Gd – 15.2, Sm – 11.4.

Учитывая мольные отношения ТОМАН : АС-Д2ЭГФК в максимумах на синергетных кривых, равные 3 : 1, 3 : 2 и 1 : 1 или 3 : 3, можно предложить следующие составы экстрагируемых комплексов Sm, Gd, Tb и Dy: $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_5(A)]$, $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_4(A)_2]$ и $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_3(A)_3]$ соответственно, где А – анион Д2ЭГФК состава $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$.

Другим эффектом повышения концентрации АС-Д2ЭГФК в 1.0 М смесях с ТОМАН является увеличение $\beta_{Ln1/Ln2}$: для $\beta_{Tb/Gd}$ – до 5.10, $\beta_{Dy/Tb}$ – 2.13, $\beta_{Gd/Sm}$ – 2.28 (состав 0.5 М ТОМАН–0.5 М АС-Д2ЭГФК).

Таким образом, введение сольватирующей добавки к малополярному толуолу приводит к расширению области устойчивости органических экстрактов без образования геля, что, в свою очередь, приводит к повышению синергетных эффектов и коэффициентов разделения ближайших пар РЗЭ за счет повышения содержания АС-Д2ЭГФК в синергетных смесях с ТОМАН.

Разделение $Sm(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$ из смешанного раствора ТОМАН, АС-Д2ЭГФК и их смесями в толуоле + 5 об. % ТБФ

Другой сольватирующей добавкой к растворам АС-Д2ЭГФК и 1.0 М смесям ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле был выбран ТБФ. Для этих систем ТБФ может выступать и как солибилизирующая добавка, повышающая растворимость экстрагируемого комплекса в органической фазе, и как экстрагент, способный проявлять синергетные свойства в смесях с другими экстрагентами. В настоящей работе был прослежен суммарный эффект от добавления ТБФ к растворам в толуоле на коэффициенты разделения выбранных элементов. Добавление 5 об. % ТБФ к растворам АС-Д2ЭГФК в толуоле привело к расширению области устойчивости органических экстрактов с АС-Д2ЭГФК до ее концентрации 0.55 моль/л, как и в случае с ОС. Повышение концентрации ТБФ в толуольных растворах вплоть до 20 об. % не привело к дальнейшему расширению области гомогенных экстрактов. Аналогичные результаты были получены и для 1.0 М смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК. Поэтому дальнейшие исследования были проведены на растворах с толуолом + 5 об. % ТБФ.

На рис. 8 представлены зависимости $\beta_{Ln1/Ln2}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. %

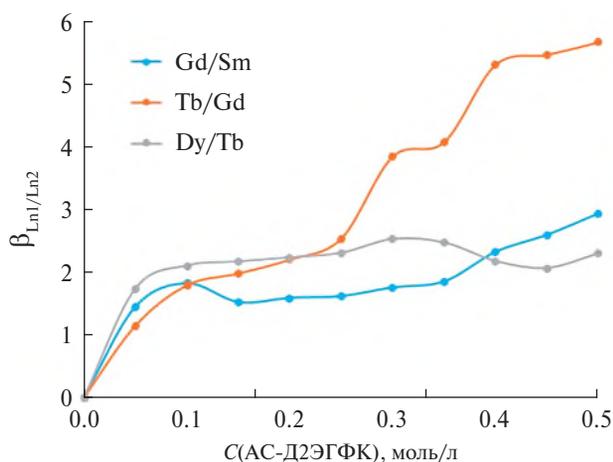


Рис. 8. Зависимости $\beta_{\text{Sm/Gd}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 .

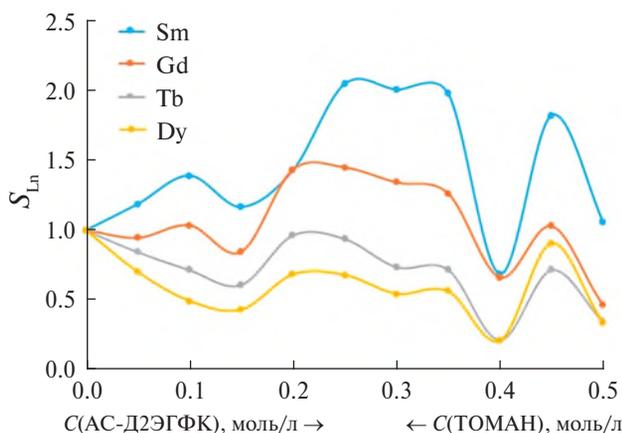


Рис. 9. Зависимости S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава 1.0 М изомольярных смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 , до образования геля.

ТБФ. Расширение области гомогенной экстракции и повышение концентрации АС-Д2ЭГФК до 0.5 моль/л приводит к росту $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ от 2.37 до 5.66, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от 1.88 до 2.29 и $\beta_{\text{Sm/Gd}}$ от 1.43 до 2.93, что также превышает аналогичные результаты для АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС.

При переходе к 1.0 М изомольярным смесям ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ синергетная экстракция наблюдается только для Sm и Gd с максимумами синергетного эффекта, не превышающими 2.05 (рис. 9).

Для Tb и Dy во всей области гомогенных органических растворов наблюдается антагонисти-

ческий эффект, величины $S_{\text{Ln}} < 1$, хотя и сохраняются максимумы на антисинергетных кривых для тех же составов, что и максимумы синергетных эффектов для Sm и Gd. Полученные данные свидетельствуют о подавлении ТБФ синергетного эффекта смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК за счет взаимодействия ТБФ прежде всего с ТОМАН с образованием прочного моносолявата ТОМАН–ТБФ [16]. Этот эффект отличает влияние ОС на синергетную экстракцию РЗЭ смесями ТОМАН–АС-Д2ЭГФК от ТБФ.

На рис. 10 представлены зависимости $\beta_{\text{Ln1/Ln2}}$ от состава смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ.

По сравнению с аналогичными системами в толуоле наблюдается повышение коэффициентов разделения трех изученных пар РЗЭ, в том числе в области содержания АС-Д2ЭГФК от 0.3 до 0.5 М в 1.0 М смесях с ТОМАН. Однако по сравнению с добавкой 5 об. % ОС наблюдается снижение $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ с 5.1 для ОС до 4.13 для ТБФ.

Таким образом, введение ТБФ в органическую фазу расширяет область гомогенных экстрактов до содержания 0.55 М АС-Д2ЭГФК в смеси с ТОМАН, повышает коэффициенты разделения по линии Tb/Gd по сравнению с толуольными растворами смесей, но снижает $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ по сравнению с добавками ОС.

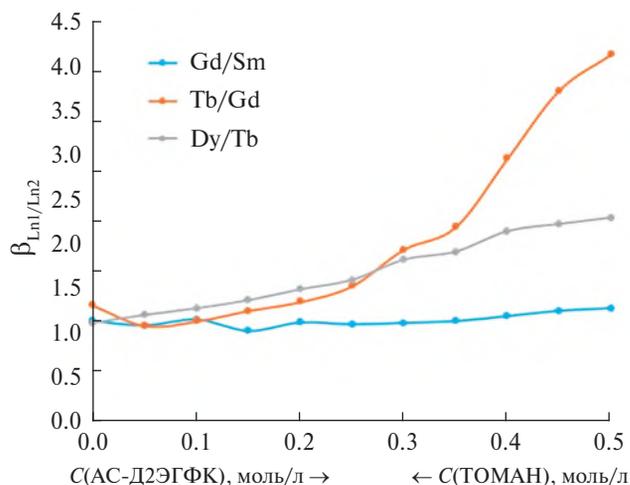


Рис. 10. Зависимости $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от состава 1.0 М изомольярных смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 , до образования геля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования экстракционного разделения среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую группы методом изомольярных серий из нитратных низкокислотных растворов, содержащих нитраты самария, гадолиния, тербия и диспрозия, показали высокую эффективность синергетных смесей АС-Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле для группового разделения по линии Tb/Gd.

Из полученных экспериментальных данных видно, что, как и в случае экстракции индивидуальной АС-Д2ЭГФК, растворы экстрактов в толуоле неустойчивы (выделяется вторая органическая фаза) при повышении концентрации АС-Д2ЭГФК >0.3 моль/л. Однако и в области устойчивости растворов смесей АС-Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле наблюдаются высокие коэффициенты разделения по линии Gd/Tb. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0.1 М АС-Д2ЭГФК–0.9 М ТОМАН до 0.55 М АС-Д2ЭГФК–0.45 ТОМАН. Максимальный $\beta_{Tb/Gd} = 3.83$ для состава 0.25 М АС-Д2ЭГФК–0.75 М ТОМАН.

Установлено, что добавки 5 об. % ОС смешивают область образования геля с 0.3 М АС-Д2ЭГФК до 0.55 М АС-Д2ЭГФК. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0.1 М АС-Д2ЭГФК–0.9 М ТОМАН до 0.6 М АС-Д2ЭГФК–0.4 ТОМАН. Показано, что $\beta_{Tb/Gd}$ коррелирует с величиной S_{Ln} и возрастает с ростом содержания АС-Д2ЭГФК в смеси. Максимальный $\beta_{Tb/Gd} = 5.10$ наблюдается для состава 0.5 М АС-Д2ЭГФК–0.5 М ТОМАН.

Установлено, что добавки 5 об. % ТБФ смешивают область образования геля с 0.3 М АС-Д2ЭГФК до 0.55 М АС-Д2ЭГФК. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0.05 М АС-Д2ЭГФК–0.95 М ТОМАН до 0.5 М АС-Д2ЭГФК–0.5 ТОМАН. Показано, что $\beta_{Tb/Gd}$ коррелирует с величиной S_{Ln} и возрастает с ростом содержания АС-Д2ЭГФК в смеси. Максимальный $\beta_{Tb/Gd} = 4.14$ наблюдается для состава 0.5 М АС-Д2ЭГФК–0.5 М ТОМАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Проведение физико-химического анализа финансировалось за счет средств государственно-контракта № 13.ЦКП.21.0009. Никаких дополнительных грантов на проведение или руковод-

ство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Heyder P.N., Gabriel M.D.F., Guilherme M.D.F. et al. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 282. P. 120064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>
- Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов / М.: Металлургиздат, 2018. 732 с.
- Ganguli R., Cook D.R. // MRS Energy Sustainability. 2018. V. 5. P. 1. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>
- Sato T. // Hydrometallurgy. 1989. V. 22. P. 121. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90045-5)
- Zhang Y., Gu F., Su Z. et al. // Metals. 2020. V. 10. P. 841. <https://doi.org/10.3390/met10060841>
- Wang L., Long Z., Huang X. et al. // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.017>
- Song N., Liao W., Tong S. et al. // Chin. J. Anal. Chem. 2009. V. 37. P. 1663.
- Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 728. <https://doi.org/10.1134/S0036023606040280>
- Масленникова Л.С., Мищенко М.В., Синегрибова О.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 46.
- Li L. // Inner Mongolia Science and Technology Press. 2011. P. 194.
- Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы / М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / М.: ИздАТ, 2004. 347 с.
- Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 11. С. 1902.
- Туранова А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 664. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602139>
- Somayeh D., Sina S., Fereshteh R. et al. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 279. P. 119797. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119797>
- Холькин А.И., Вошкин А.А., Белова В.В. и др. // Разделение и концентрирование в аналитической химии. Матер. Междунар. симп., посвященного юбилею акад. Ю.А. Золотова. Краснодар, 2002. С. 121.

17. *Stepanov S.I., Hoa N.T., Chekmarev A.M. et al.* // Dokl. Chem. 2021. V. 496. P. 32.
<https://doi.org/10.1134/S0012500821020051>
18. *Stepanov S.I., Hoa N.T.Y., Boyarintseva E.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 557.
<https://doi.org/10.3390/molecules27020557>
19. *Нгуен Тхи Иен Хоа, Горячева А.А., Степанов С.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9. С. 19.
20. *Нгуен Тхи Иен Хоа, Гавриченко Н.В., Степанов С.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9. С. 71.
21. *Valkov A.V., Khmelevskaya N.D.* // News High. Educ. Institutions. Chem. Chem. Technol. 2018. V. 61. P. 55.
22. *Стариков Д.Г., Лунькова М.А., Степанов С.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 43.
23. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Milevskii N.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2023. V. 390. P. 123073.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123073>
24. *Belova V.V., Petyaeva M.M., Tsareva J.V. et al.* // Hydrometallurgy. 2021. V. 199. P. 105526.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105526>
25. *Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.* // Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология: Сб. матер. Всерос. науч.-техн. конф. Новомосковск. Тула: Аквариус, 2022. С. 272.
26. *Дедов В.Б., Калиниченко Б.С., Трухляев П.С. и др.* // Препринт Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. М., 1977. 24 с.
27. *Степанов С.И., Чекмарев А.М.* Разделение редкоземельных элементов / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 136 с.
28. *Синегрибова О.А.* Экстракция в технологии редких металлов / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 112 с.

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS OF MEDIUM-HEAVY GROUP BY SYNERGISTIC MIXTURES OF METHYLTRI-*n*-OCTYLAMMONIUM NITRATE AND AMMONIUM SALT OF DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID

E. O. Koroleva^{a, *}, E. V. Boyarintseva^a, S. I. Stepanov^a

^a *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

^{*}*e-mail: koroleva.elena.olegovna@gmail.com*

The separation of rare earth elements of the medium-heavy group along the Gd/Tb line by liquid extraction from low-acid nitrate solutions was studied. A synergistic mixture of methyltri-*n*-octylammonium nitrate and ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid was used as an extractant. The area of synergistic extraction was determined using the isomolar series method. It has been shown that during extraction with a mixture of extractants and an individual ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid, gel formation is observed at salt concentrations of more than 0.25 M. In the region of system stability, the maximum separation coefficient along the Gd/Tb line more than 3.8. To prevent gel formation, *n*-octanol and tri-*n*-butyl phosphate were used as a modifier.

Keywords: rare earth elements, samarium, gadolinium, terbium, dysprosium, liquid-liquid extraction, synergistic effect, methyltri-*n*-octylammonium nitrate, ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid

СИНТЕЗ Ti_2AlC В РАСПЛАВЕ KBr : ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a, *}, И. А. Нагорнов^a, А. С. Мокрушин^a,
В. М. Сапронова^{a, b}, Ф. Ю. Горобцов^a, Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 23.07.2024 г.

МАХ-фазы различного состава в последнее время находят все более широкое применение благодаря своей слоистой структуре и свойствам, характерным для керамических материалов и металлов. Поэтому большое значение имеет разработка легко масштабируемых методов получения данных соединений, характеризующихся повышенной фазовой чистотой. В работе изучено влияние на состав и свойства такой МАХ-фазы, как Ti_2AlC , условий ее получения с применением защитного расплава солей (на примере KBr), в частности, соотношений исходных реагентов ($n(Ti):n(Al):n(C)$), температуры и длительности термической обработки. Установлено, что при температуре $1100^\circ C$ наибольший выход Ti_2AlC (94.4%) достигается при мольном соотношении $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. Показано, что при температурах синтеза от 900 до $1100^\circ C$ содержание целевой МАХ-фазы изменяется незначительно (от 94 до 96%), максимальное содержание Ti_2AlC установлено при получении образца при температуре $1000^\circ C$. Изучено также влияние температуры синтеза (900 , 1100 и $1200^\circ C$) на микроструктуру, термическое поведение в токе воздуха и величину работы выхода электрона.

Ключевые слова: МАХ-фаза, синтез в расплаве солей, окисление, работа выхода электрона

DOI: 10.31857/S0044457X24110128, **EDN:** JKJONO

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больше расширяется интерес к МАХ-фазам, в первую очередь к Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC [1–9], причем информации о синтезе и свойствах последнего соединения (со структурой 211) значительно меньше, чем для соединений со структурой 312. Во многом это связано с разработками на их основе методов получения новейшего класса двумерных наноматериалов – максенов, для которых прогнозируется чрезвычайно широкое практическое применение (компоненты устройств генерации и хранения энергии [10–12], газовые и биосенсоры [13–19], катализ [20–22] и др. [23]). Однако и сами по себе МАХ-фазы, включая Ti_2AlC , являются перспективными керамическими материалами для различных сфер [24], поскольку благодаря особенностям своего строения обладают высокой

прочностью, относительно низкой плотностью, хорошей коррозионной устойчивостью, высокими тепло- и электропроводностью, термостойкостью и другими положительными свойствами, сочетающимися в себе параметры керамики и металла. Так, согласно [25–27], МАХ-фазы могут найти применение в атомной энергетике как обладающие достаточно высокой стойкостью к коррозии, в том числе при воздействии нейтронного излучения. В работе [28] изучена возможность использования Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Cr_2AlC в качестве компонентов солнечных коллекторов. Активно исследуется перспектива применения титансодержащих карбидных МАХ-фаз для соединения керамических и композиционных материалов (SiC , SiC_f/SiC и C_f/SiC) [29–35]. В исследовании [36] показано, что добавка 15 об. % МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 позволяет снизить чувствительность электропроводности карбидо-

кремниевой керамики к изменению температуры в интервале 20–400 °С, это позволяет предложить ее для изготовления резисторов постоянного сопротивления.

Получение карбидных МАХ-фаз возможно с применением различных подходов, среди которых преобладают спекание из элементов без давления [37–40], горячее прессование [41–44] и искровое плазменное спекание [39, 45–47]. Однако в последнее десятилетие активно развивается такая методика, как синтез тугоплавких фаз в защитном расплаве солей [37, 48–55]. Последний метод [56], помимо возможности проведения термической обработки без инертной атмосферы и вакуумирования, обладает некоторыми существенными преимуществами, так как жидкая фаза повышает скорость диффузии компонентов и, соответственно, химических реакций и в некоторых случаях позволяет уменьшить температуру синтеза. В связи с этим разработка новых методов синтеза с применением защитного расплава солей практически значимых МАХ-фаз (в том числе Ti_2AlC), которые имеют высокий потенциал масштабирования, является актуальной и важной задачей.

Как известно, получение МАХ-фаз, не загрязненных карбидом переходного металла, непрореагировавшими исходными металлами, интерметаллидами или МАХ-фазой другого состава, практически невозможно реализовать из-за узкой области гомогенности. Однако минимизация присутствия примесных компонентов в веществе является чрезвычайно практически значимой задачей, так как они могут оказывать негативное влияние на свойства получаемых керамических и композиционных материалов, например на радиационную стойкость, а также на ход и условия их изготовления.

Целью настоящей работы является изучение особенностей синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC в расплаве бромида калия при варьировании соотношений исходных компонентов, температуры и длительности термической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов МАХ-фазы Ti_2AlC использовали порошки титана (>99%, ООО “Снабтехмет”), алюминия (≥98%, ООО “РусХим”), графита (>99.99%, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”).

Основной алгоритм получения МАХ-фазы Ti_2AlC подробно описан в предыдущих исследованиях [1, 15, 16, 57]. В частности, для этого применяли метод синтеза в защитном расплаве солей [37, 49, 51, 52, 55, 58–60], а в качестве солевого компонента использовали бромид калия. Для изучения влияния соотношения исходных компонентов $n(Ti):n(Al)$ варьировали от 2:1 до 2:1.2, а $n(Ti):n(C)$ – от 2:0.8 до стехиометрического соотношения 2:1. Соотношение $m(Ti+Al+C):m(KBr)$ во всех экспериментах составляло 1:1. После смешения, гомогенизации (планетарная мельница, размольный стакан и мелющие тела из ZrO_2 , в среде этанола, 400 об/мин) и сушки выполняли холодное прессование образцов в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной от 1 до 2.5 см. Термическую обработку образцов проводили в трубчатой печи в атмосфере аргона при температурах 900–1200 °С в течение 5 ч, а затем охлаждали вместе с печью. Далее образцы промывали от бромида калия горячей дистиллированной водой и сушили при температуре 90 °С до прекращения изменения массы.

Термическое поведение полученных образцов МАХ-фаз Ti_2AlC в токе воздуха (скорость потока 250 мл/мин) изучали с применением синхронного ДСК/ДТА/ТГА-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25–1000 °С.

Рентгенограммы продуктов регистрировали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ проводили с помощью программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Германия) с использованием базы данных Crystallography Open Database.

Для изучения микроструктуры образцов методом растровой электронной микроскопии использовали двулучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение составляло 2 кВ.

Работу выхода электрона с поверхности материалов определяли с помощью Кельвинзондовой силовой микроскопии (КЗСМ) на атомно-силовом микроскопе Solver PRO-M

(NT-MDT, Россия) по формуле:

$$\Phi_{(\text{обр})} = \Phi_{\text{тир}} - \Phi_{\text{срд}}, \quad (1)$$

где $\Phi_{(\text{обр})}$ – работа выхода материала, $\Phi_{\text{тир}}$ – работа выхода зонда (определена заранее при его калибровке с помощью высокоориентированного пиролитического графита), $\Phi_{\text{срд}}$ – средняя контактная разность потенциалов между участком поверхности образца и кончиком кантилевера. Зонд принадлежал к серии проводящих зондов ETALON HA-HR/W2C+ (ScanSens, Германия). Все измерения проводили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние соотношения исходных порошков $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})$

Для исследования влияния соотношения исходных компонентов были выполнены серии экспериментов при фиксированной температуре 1100°C и длительности термической обработки 5 ч. При этом мольное соотношение $n(\text{Ti}):n(\text{Al})$ составляло 2:1, 2:1.1 и 2:1.2, а соотношение $n(\text{Ti}):n(\text{C})$ – 2:0.8, 2:0.9 и 2:1. Для полученных продуктов после удаления бромида калия промывкой горячей дистиллированной водой были записаны рентгенограммы, представленные на рис. 1. Обобщение зависимости содержания целевой фазы Ti₂AlC от соотношения исходных порошков показано на рис. 2, из которого видно, что по мере удаления от стехиометрического состава $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1:1$ при повышении содержания алюминия наблюдается рост содержания целевой фазы Ti₂AlC с 74 до 79.7% (для соотношения $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:1$) с дальнейшим незначительным уменьшением до 79.1% для наибольшего содержания алюминия (за счет повышения содержания примесей вторичной МАХ-фазы Ti₃AlC₂ и интерметаллида TiAl). Подобную тенденцию можно наблюдать и для соотношений $n(\text{Ti}):n(\text{C})$, равных 2:0.9 и 2:0.8, а именно: при повышении количества алюминия в исходной смеси до 2:1.1 количество Ti₂AlC растет, а при $n(\text{Ti}):n(\text{Al}) = 1.2$ вновь значительно снижается, прежде всего за счет повышения количества Ti₃AlC₂. Минимальное содержание примесных фаз всех типов (монокарбида титана, МАХ-фазы Ti₃AlC₂, интерметаллидов TiAl и Ti₃Al) можно констатировать при соотношении $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$. При этом

варьирование в исходной смеси содержания углерода приводит к более значимому изменению количества целевой фазы по сравнению с варьированием $n(\text{Ti}):n(\text{Al})$. Для выбранного оптимального соотношения далее исследовали влияние на состав продуктов температуры синтеза и длительности выдержки.

Влияние температуры и длительности синтеза при фиксации соотношения $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})$

Для выбранного состава $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$, который позволяет получить наибольшее содержание в образце целевой фазы Ti₂AlC при температуре 1100°C, изучена эффективность изменения длительности выдержки при данной температуре синтеза (рис. 3). Так, сокращение времени выдержки с 5 до 2 ч приводит к сокращению содержания Ti₂AlC с 94.4 до 86.4%, а также к появлению примеси второй МАХ-фазы Ti₃AlC₂. Кроме того, отмечается более высокое содержание монокарида титана по сравнению с образцом, синтезированным при более длительной термической обработке (5 ч). Таким образом, отмечена важность достаточно длительной выдержки для полного протекания синтеза в среде расплавленного бромида калия.

Проведение синтеза в защитном расплаве KBr при различных температурах (900–1200°C, рис. 4) показало, что формирование фазы Ti₂AlC происходит даже при наиболее мягких условиях (900°C), причем ее содержание превышает 94%. Среди основных примесей необходимо отметить монокарбид титана (3.7%) и интерметаллиды TiAl и Ti₃Al, формирование побочной МАХ-фазы Ti₃AlC₂ не отмечено. Наибольшее содержание основного вещества (>96%) зафиксировано в продукте, полученном при 1000°C. Повышение температуры процесса до 1200°C приводит к резкому снижению выхода Ti₂AlC до 82–83% за счет появления Ti₃AlC₂, а также резкого повышения количества TiC и Ti₃Al, вероятно, из-за деструкции фазы Ti₂AlC.

Таким образом, оптимальными условиями для синтеза Ti₂AlC в защитном расплаве KBr при использовании мольного соотношения $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$ являются температуры в интервале 900–1100°C (содержание основного вещества составляло 94–96%) в течение 5 ч.

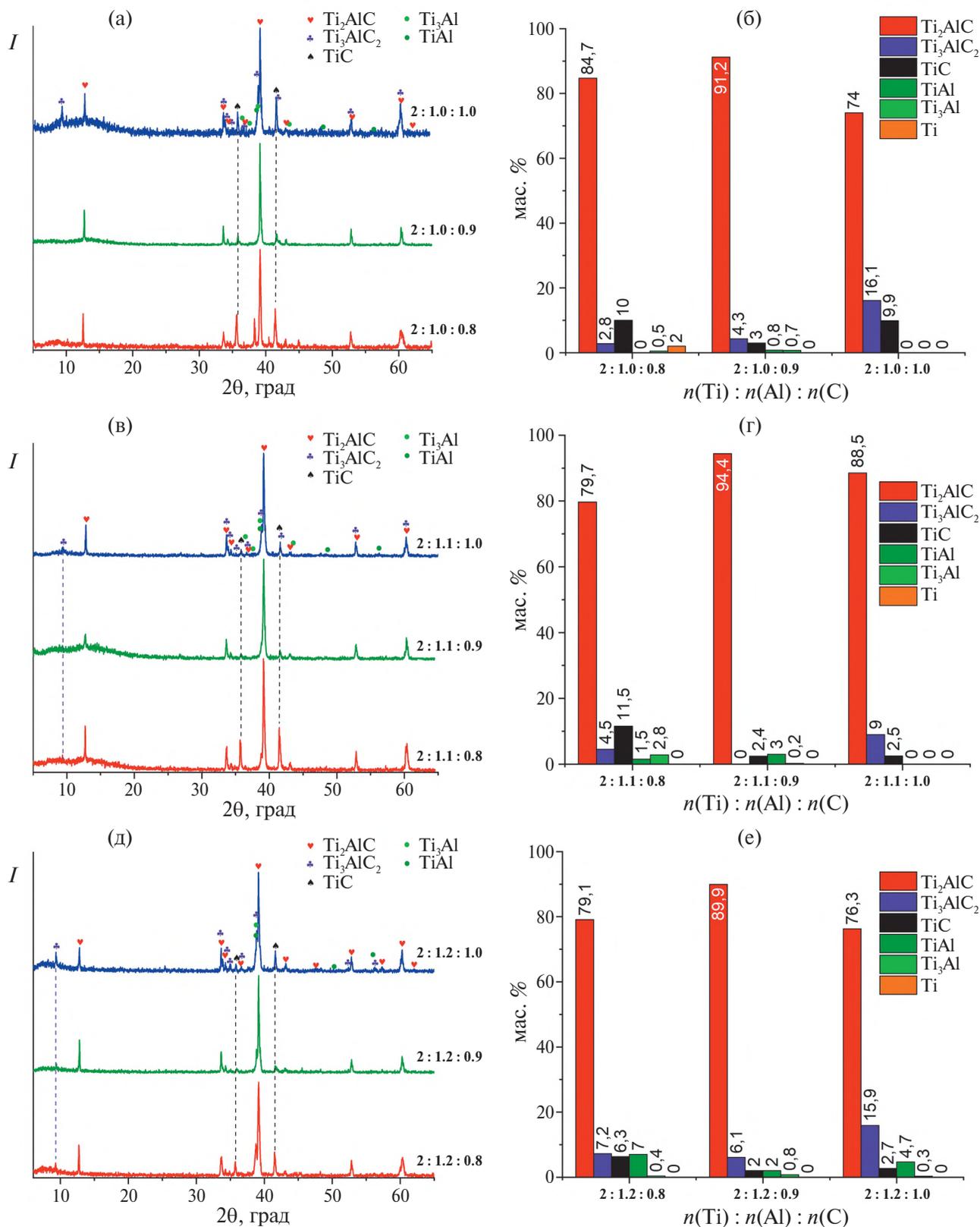


Рис. 1. Рентгенограммы (а, в, д) и фазовый состав продуктов (б, г, е), полученных при варьировании соотношений $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})$ (температура синтеза 1100°C , длительность 5 ч).

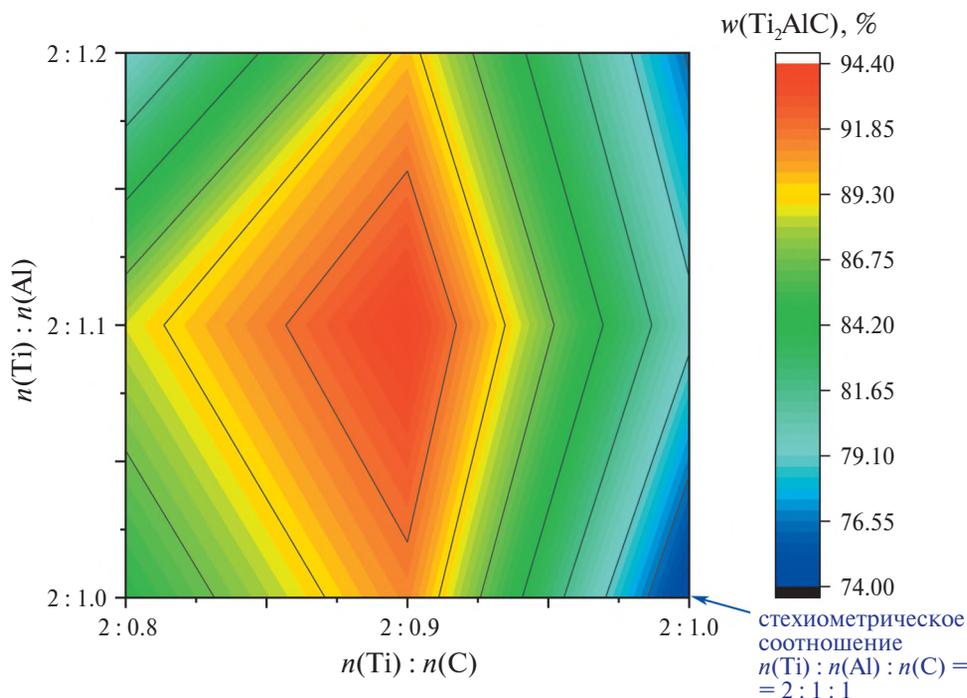


Рис. 2. Изменение массового содержания (*w*) МАХ-фазы Ti₂AlC в зависимости от мольного соотношения *n*(Ti):*n*(Al):*n*(C) (температура синтеза 1100°С, длительность 5 ч).

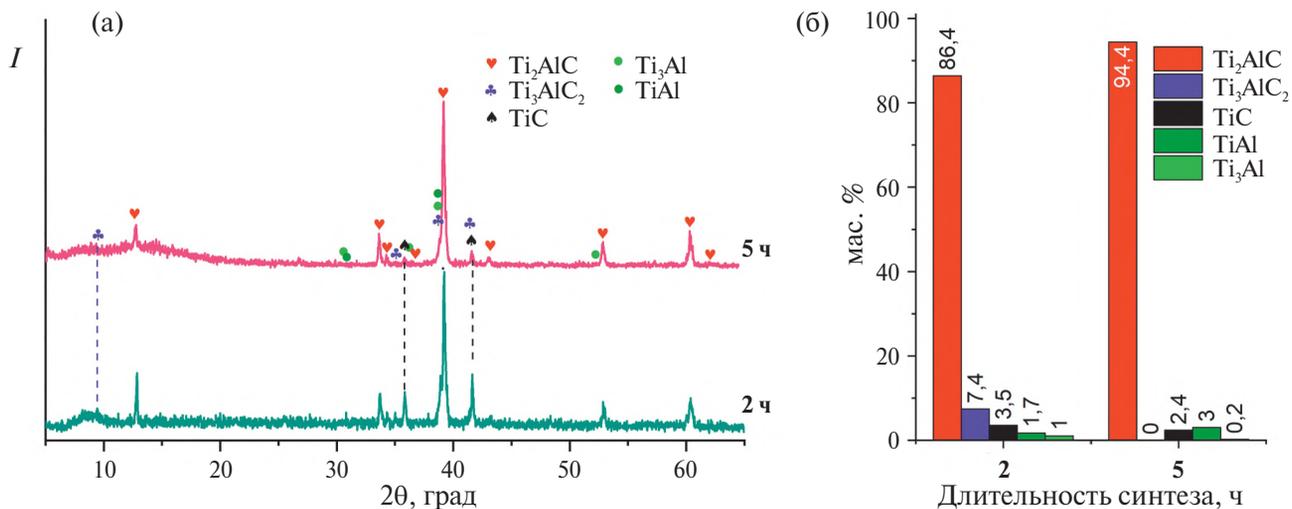


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов, полученных в результате синтеза при температуре 1100°С в течение 2 и 5 ч с соотношением *n*(Ti):*n*(Al):*n*(C) = 2:1.1:0.9 (а), и их фазовый состав (б).

Исследование некоторых свойств полученных продуктов: термическое поведение в токе воздуха и работа выхода электрона в продуктах Ti₂AlC, синтезированных при различных условиях

Для образцов, полученных на основе исходного состава *n*(Ti):*n*(Al):*n*(C) = 2:1.1:0.9 при температурах 900, 1100 и 1200°С, изучены особенности микроструктуры (рис. 5). Установлено, что в порошке, полученном при минимальной температуре 900°С, преобладают сростки достаточно дисперсных плоских частиц осколочной фор-

мы толщиной ~200–300 нм. Для более высокотемпературного продукта, синтезированного при 1100°С, отмечается укрупнение зерен, составляющих сростки, до 0.4–1 мкм. Кроме того, заметна слоистая структура (обозначена зелеными стрелками), свойственная для МАХ-фаз. Из особенностей также необходимо отметить наличие в объеме зерна Ti₂AlC сферических пустотелых дефектов диаметром <100–200 нм (выделены желтыми стрелками), которые далее сохраняются в слоях максенов Ti₂ST_x при получении их с применением травящей системы NaF–HCl [15, 61].

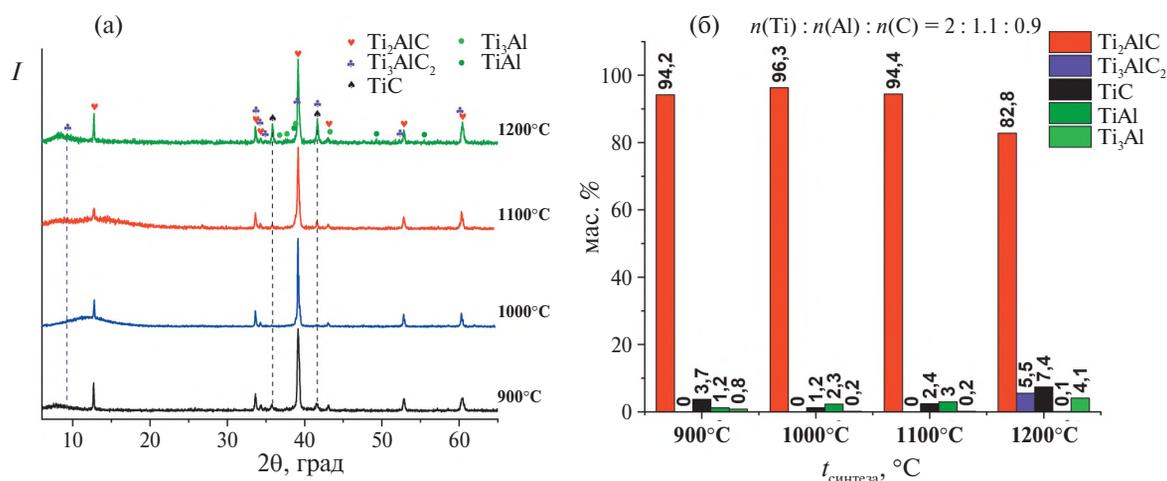


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов, полученных в результате синтеза при температурах 900–1200°C с соотношением $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$ (а), и их фазовый состав (б).

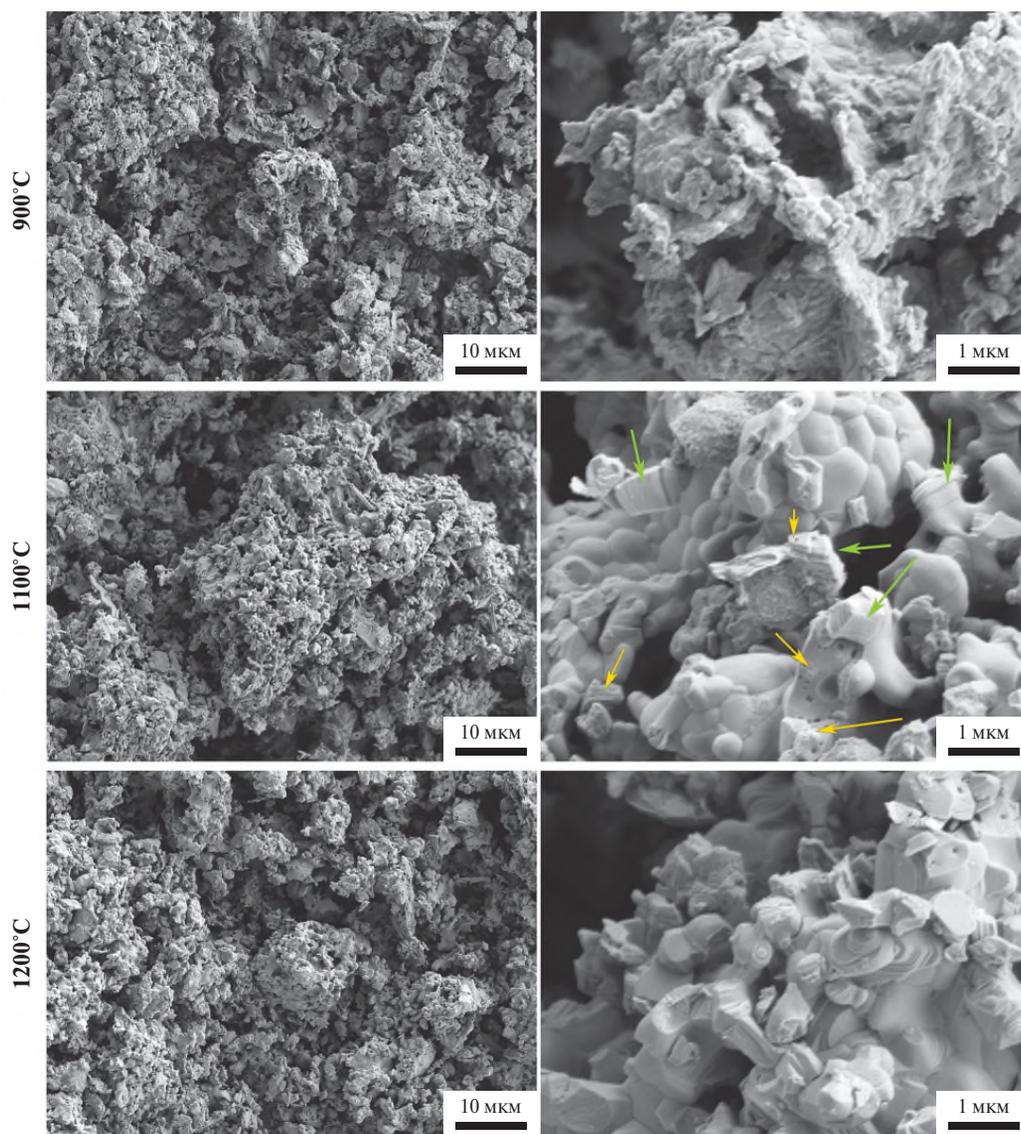


Рис. 5. Микроструктура продуктов, полученных в результате синтеза при температурах 900, 1100 и 1200°C (5 ч) образцов с исходным соотношением $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$; зеленые стрелки акцентируют внимание на слоистой структуре порошка, желтые – на имеющихся в объеме сферических дефектах.

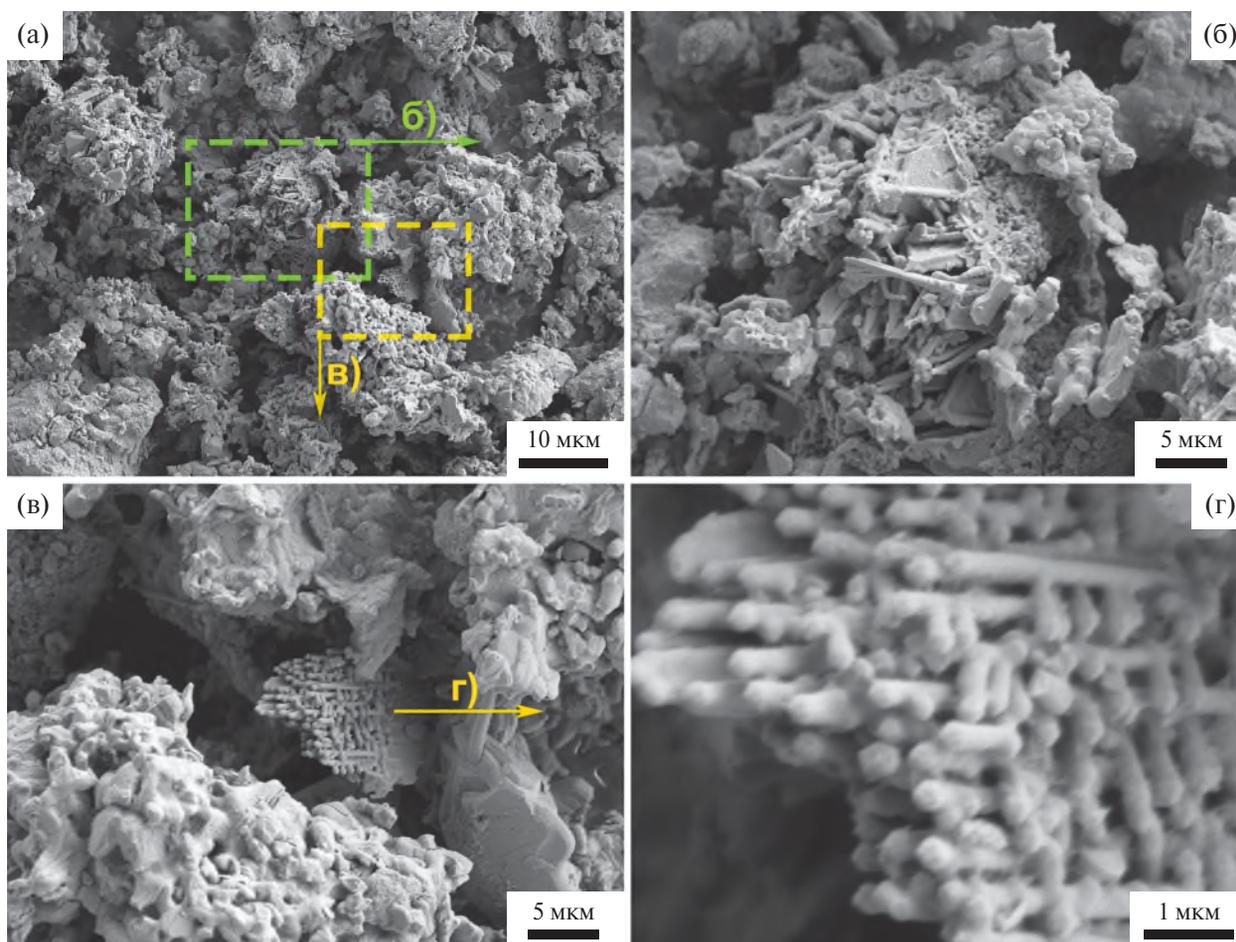


Рис. 6. Микроструктура продукта, полученного в результате термической обработки образца с исходным соотношением $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1:1$ при температуре $1100^{\circ}C$ (5 ч).

Дальнейшее повышение температуры синтеза до $1200^{\circ}C$ приводит к еще большему проявлению слоистой структуры соединения.

Для сравнения изучена микроструктура образца, синтезированного при стехиометрическом мольном соотношении $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1:1$ и температуре $1100^{\circ}C$ (рис. 6), для которого установлено минимальное содержание целевой фазы Ti_2AlC (74%) и максимальное – побочных фаз Ti_3AlC_2 (16%) и TiC (~10%). Фазовая неоднородность выражается также в значительном разнообразии форм присутствующих в продукте частиц: помимо крупных сростков ограниченных частиц со слоистой структурой отмечается наличие иерархически организованных образований, собранных из стержнеобразных первичных частиц.

Изучение термического поведения образцов, полученных при различных температурах, при нагреве в токе воздуха проводили в интервале температур $20–1000^{\circ}C$ (рис. 7). Из рис. 7 видно, что во всех трех случаях общая картина окисле-

ния сходная: наблюдаются две большие ступени прироста массы, сопровождаемые экзотермическими процессами с максимумами в интервалах температур $500–700$ и $800–900^{\circ}C$, однако имеются и некоторые отличия. Так, для образца, полученного при минимальной температуре $900^{\circ}C$, можно отметить существенно меньшую температуру начала роста массы: приросту массы на 1% соответствует температура $341^{\circ}C$, в то время как при температуре синтеза $1100^{\circ}C$ этот процесс начинается при $451^{\circ}C$. Вероятно, это связано с тем, что в первом случае дисперсность образовавшегося образца была значительно выше, при температуре синтеза $1100^{\circ}C$ наблюдалось заметное укрупнение зерен. Для образца, полученного при максимальной температуре $1200^{\circ}C$, отмечается некоторое снижение температур как начала окисления (прирост массы на 1% происходит при $412^{\circ}C$), так и максимумов соответствующих тепловых эффектов. Это может быть связано с синтезом в данных условиях более реакционно-

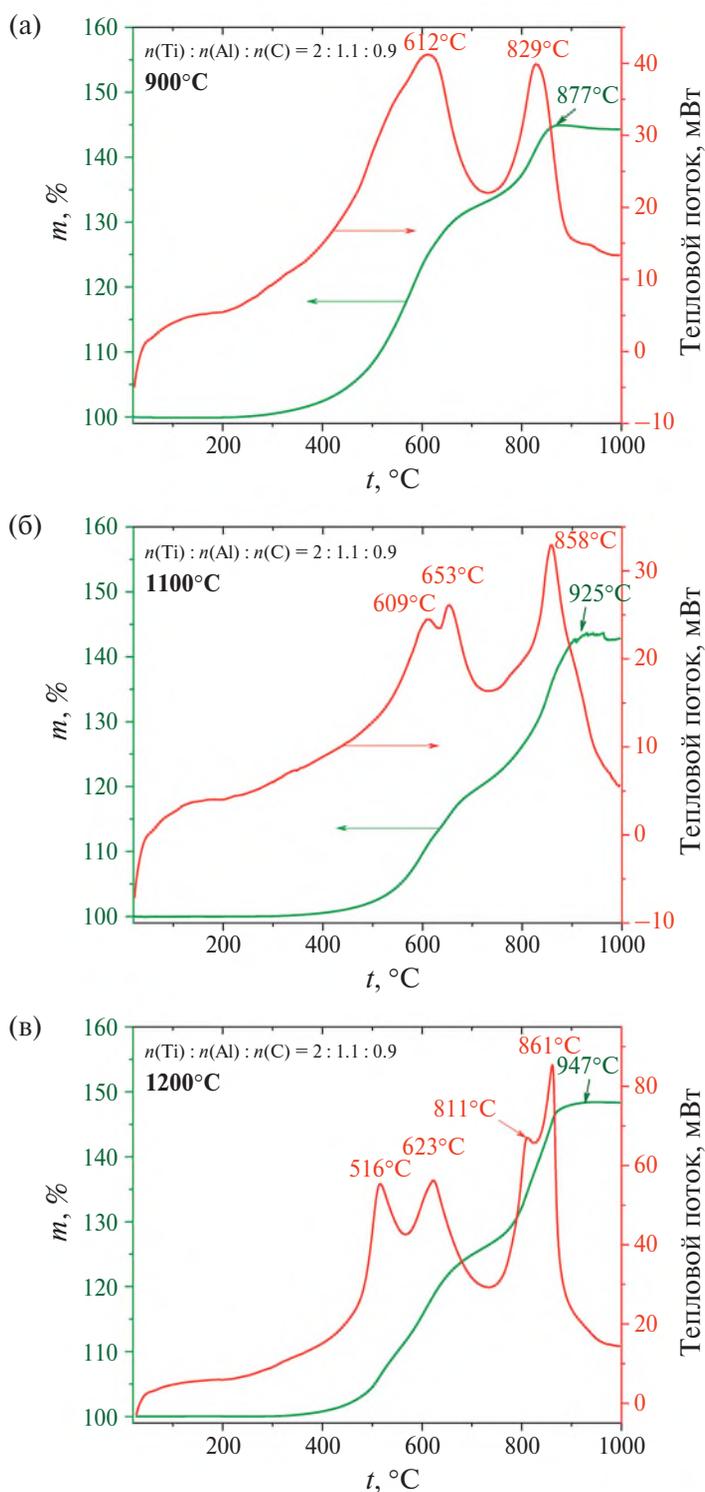


Рис. 7. Кривые ДСК (красные) и ТГА (зеленые) образцов Ti_2AlC , синтезированных при температурах 900, 1100 и 1200°C (5 ч) и исходном соотношении $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$.

способных фаз в довольно высоком количестве, в частности дисперсных TiC и Ti_3Al , т.е. можно констатировать получение наиболее стойкого к окислению порошка Ti_2AlC при промежуточной температуре 1100°C.

КЗСМ для образцов с исходным соотношением $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$ показала, что работа выхода снижается по мере увеличения температуры синтеза с 4.85 ± 0.06 эВ (900°C) до 4.76 ± 0.06 эВ (1100°C) и 4.58 ± 0.05 эВ (1200°C).

Это хорошо коррелирует с изменениями в составе материалов. Так, при температурах 900 и 1100°C составы весьма близки и значения работы выхода для них отличаются мало, практически в пределах погрешности. Однако синтез при 1200°C приводит к появлению дополнительных примесей в достаточно больших количествах и значительному падению содержания целевой МАХ-фазы Ti_2AlC , этим же, вероятно, объясняется заметное снижение величины работы выхода электрона: возникает наноккомпозит со множеством переходов между хорошо проводящими фазами, из-за чего электроны начинают демонстрировать повышенную подвижность и в большей степени концентрируются в зонах проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние соотношений исходных реагентов ($n(Ti):n(Al):n(C)$), температуры и длительности термической обработки на синтез в защитном расплаве солей (в присутствии KBr) перспективной МАХ-фазы Ti_2AlC , содержащей минимальное количество примесей (Ti_3AlC_2 , TiC , $TiAl$, Ti_3Al , Ti). Установлено, что при температуре 1100°C (время выдержки 5 ч) наибольшего выхода целевой МАХ-фазы (94.4%) удается добиться при использовании умеренного (10%) недостатка углерода и избытка алюминия по сравнению со стехиометрическим соотношением, т.е. оптимальным в данных условиях признано соотношение $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. При этом минимальное содержание Ti_2AlC (74.0%) отмечено именно для соотношения $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1:1$. Дальнейшее повышение содержания алюминия и снижение количества углерода приводит не к смещению равновесия в пользу получения Ti_2AlC , а к образованию прежде всего побочной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

Снижение длительности нагрева с 5 до 2 ч также способствует уменьшению содержания Ti_2AlC за счет образования в продукте Ti_3AlC_2 и большего количества остаточного TiC .

Исследование значения температуры синтеза показало, что высокое содержание (94–96%) целевой МАХ-фазы образуется при 900–1100°C (длительность 5 ч), дальнейшее увеличение температуры до 1200°C приводит к уменьшению содержания Ti_2AlC до ~83% и повышению в составе продукта количества TiC (до 7.4%), Ti_3AlC_2 (до

5.5%) и Ti_3Al (до 4.1%). Наибольшее содержание Ti_2AlC зафиксировано в результате его синтеза при температуре 1000°C.

Анализ микроструктуры показал, что при минимальной температуре получения Ti_2AlC 900°C продукт представляет собой относительно мелкие агрегаты относительно плоских частиц, для образца же, синтезированного при 1100°C, наблюдается значительное укрупнение, появляются признаки слоистой структуры. Это отражается и на термическом поведении порошков: для более дисперсного образца температура начала окисления более чем на 100°C выше по сравнению с таковой для существенно спеченного образца, синтезированного при температуре 1100°C. Применение температуры синтеза 1200°C приводит к снижению содержания основного вещества, что отражается более разнообразной микроструктурой за счет выделения побочных фаз TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3Al , некоторые из которых являются менее стойкими к окислению по сравнению с Ti_2AlC .

Методом КЗСМ установлено, что фазовая чистота продукта значительно влияет и на такое свойство материала, как работа выхода электрона. Так, для образцов, синтезированных при соотношении $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$ и температурах 900 и 1100°C, с близким содержанием основной фазы (94.2 и 94.4% соответственно) получены также близкие значения работы выхода: 4.85 ± 0.06 и 4.76 ± 0.06 эВ соответственно, в то время как для образца, полученного при температуре 1200°C, работа выхода значительно отличается и составляет 4.58 ± 0.05 эВ.

Таким образом, оптимизация состава исходных смесей, температуры и длительности синтеза с расплавом солей (на примере KBr) позволяет получить МАХ-фазу Ti_2AlC с чистотой до 96%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00561), <https://rscf.ru/project/24-23-00561/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
2. *Haftani M., Saeedi Heydari M., Baharvandi H.R. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016. V. 61. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2016.07.006>
3. *Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W.* // Mater. Res. Lett. 2013. V. 1. № 3. P. 115. <https://doi.org/10.1080/21663831.2013.806364>
4. *Elsenberg A., Busato M., Gartner F. et al.* // J. Therm. Spray Technol. 2021. V. 30. № 3. P. 617. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01110-w>
5. *Poulou A., Mellan T.A., Finnis M.W.* // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. № 3. P. 033608. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.033608>
6. *Aydinyan S.* // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 7. P. 12263. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.130>
7. *Li Z., Zhang Y., Wang K. et al.* // Corros. Sci. 2024. V. 228. P. 111820. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111820>
8. *Liu P., Wang Z., Ye F. et al.* // Composites Part B: Eng. 2024. V. 273. P. 111259. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111259>
9. *Lee H., Kim S.Y., Lee Y. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. № 12. P. 7230. <https://doi.org/10.1111/jace.19217>
10. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 18. P. 6133. <https://doi.org/10.3390/ma16186133>
11. *Bharti B., Kumar Y., Gupta M. et al.* // ECS Trans. 2022. V. 107. № 1. P. 1751. <https://doi.org/10.1149/10701.1751ecst>
12. *Aslam M.K., Xu M.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 30. P. 15993. <https://doi.org/10.1039/D0NR04111D>
13. *Cichero M.C., Zimnoch Dos Santos J.H.* // Mater. Res. Found. 2019. V. 51. P. 1. <https://doi.org/10.21741/9781644900253-1>
14. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 5. P. 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>
15. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506. <https://doi.org/10.3390/ma16134506>
16. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1850. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
17. *Ganesh P.-S., Kim S.-Y.* // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 109. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.006>
18. *Sivasankarapillai V.S., Sharma T.S.K., Hwa K.-Y. et al.* // ES Energy Environ. 2022. V. 15. P. 4. <https://doi.org/10.30919/eesec8c618>
19. *Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2022. V. 205. P. 113943. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113943>
20. *Shah N., Wang X., Tian J.* // Mater. Chem. Front. 2023. V. 7. № 19. P. 4184. <https://doi.org/10.1039/D3QM00216K>
21. *Li K., Zhang S., Li Y. et al.* // Chinese J. Catal. 2021. V. 42. № 1. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63630-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63630-0)
22. *Xie X., Zhang N.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 36. P. 2002528. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002528>
23. *Liu Z., Sun C., Xu M. et al.* // Mater. Lett. 2024. V. 365. P. 136437. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136437>
24. *Wang W., Xu J., Zuo J. et al.* // Acta Metall. Sin. (English Lett). 2024. V. 37. № 4. P. 739. <https://doi.org/10.1007/s40195-023-01647-z>
25. *Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 267. P. 124625. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
26. *Hoffman E.N., Vinson D.W., Sindelar R.L. et al.* // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 244. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>
27. *Qiu B., Wang J., Deng Y. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.030>
28. *Azina C., Badie S., Litnovsky A. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2023. V. 259. P. 112433. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112433>
29. *Ma H.-B., Xue J.-X., Zhai J.-H. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 9. P. 14269. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.155>
30. *Fitriani P., Yoon D.-H.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 18. P. 22943. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.090>
31. *Fitriani P., Septiadi A., Hyuk J.D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 10. P. 3433. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.006>
32. *Septiadi A., Fitriani P., Sharma A.S. et al.* // J. Korean Ceram. Soc. 2017. V. 54. № 4. P. 340. <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.4.08>
33. *Jimenez C., Mergia K., Lagos M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 3. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.038>
34. *Katoh Y., Snead L.L., Cheng T. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. № 1–3. P. 497. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.002>
35. *Wu J., Yan J., Peng H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2024. V. 44. № 6. P. 3777. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.097>
36. *Chen W., Chen J., Zhu M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 13. P. 6248. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.037>
37. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. <https://doi.org/10.1111/jace.17582>

38. *Cai L., Huang Z., Hu W. et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2018. V. 15. № 5. P. 1212.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12902>
39. *Naik Parrikar P., Benitez R., Gao H. et al.* // *Exp. Mech.* 2017. V. 57. № 5. P. 675.
<https://doi.org/10.1007/s11340-017-0264-4>
40. *Bei G., Pedimonte B., Fey T. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. № 5. P. 1359.
<https://doi.org/10.1111/jace.12358>
41. *He G., Zhang Y., Yao P. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2023. V. 137. P. 91.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.07.037>
42. *Rangaraj L., Kashimatt V., Pooja et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2022.
<https://doi.org/10.1111/ijac.14064>
43. *Podhurska V.Y., Ostash O.P., Vasylyv B.D. et al.* // *Wear Resistance of Ti–Al–C MAX Phases-Based Materials for Pantographs Inserts of Electric Vehicles.* 2021. P. 607.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_42
44. *Liu Z., Yang J., Qian Y. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 14. P. 22854.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.055>
45. *Magnus C., Cooper D., Sharp J. et al.* // *Wear.* 2019. V. 438–439. P. 203013.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203013>
46. *Hu L., Kothalkar A., Proust G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 610. P. 635.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.224>
47. *Chen Y.L., Zhu X.Y., Lu P.J. et al.* // *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 543–547. P. 3869.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.543-547.3869>
48. *Liu X., Jia Q., Zhang S. et al.* // *Int. Mater. Rev.* 2024. V. 69. № 2. P. 107.
<https://doi.org/10.1177/09506608231219864>
49. *Galvin T., Hyatt N.C., Rainforth W.M. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 14. P. 4585.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.034>
50. *Dash A., Vaßen R., Guillon O. et al.* // *Nat. Mater.* 2019. V. 18. № 5. P. 465.
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0328-1>
51. *Luo W., Liu Y., Wang C. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
52. *Nadimi H., Soltanieh M., Sarpoolaky H.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 7. P. 9024.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.084>
53. *Liu Z., Xu J., Xi X. et al.* // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 1. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.325>
54. *Zhong Y., Liu Y., Jin N. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. V. 106. № 9. P. 5567.
<https://doi.org/10.1111/jace.19178>
55. *Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al.* // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 22. P. 36942.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
56. *Tan Y., Xia Y., Teng Z. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 8. P. 4658.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.027>
57. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // *Micromachines.* 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
58. *Liu A., Yang Q., Ren X. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5. P. 6934.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
59. *Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 3. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
60. *Roy C., Banerjee P., Mondal S. et al.* // *Mater. Today Chem.* 2022. V. 26. P. 101160.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101160>
61. *Симоненко Е.П., Мокрушин А.С., Нагорнов И.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2024. № 9. добавить стр.

SYNTHESIS OF Ti_2AlC IN KBr MELT: EFFECT OF TEMPERATURE AND COMPONENT RATIO

E. P. Simonenko^{a, *}, I. A. Nagornov^a, A. S. Mokrushin^a, V. M. Sapronova^{a, b},
Ph. Yu. Gorobtsov^a, N. P. Simonenko^a, and N. T. Kuznetsov^a

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991
Russia*

^b *Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Mendeleev Russian Chemical and Technological
University, Moscow, 125047 Russia*

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

MAX phases of various compositions have recently found increasing application due to their multilayer structure and properties that are characteristic of ceramic materials and metals. Therefore, the development of easily scalable methods for obtaining these compounds characterized by increased phase purity is of great importance. Within the framework of the work the influence on the composition and properties of such MAX phase, as Ti_2AlC , conditions of its preparation with the use of protective melt of salts (on the example of KBr), in particular, ratios of initial reagents ($n(Ti) : n(Al) : n(C)$), temperature and duration of heat treatment has been studied. It was found that at the temperature $1100^\circ C$ the highest yield of Ti_2AlC (94.4%) can be obtained in the case of using the molar ratio $n(Ti) : n(Al) : n(C) = 2 : 1.1 : 0.9$. It is shown that the use of synthesis temperatures from 900 to $1100^\circ C$ changes the content of the target MAX phase insignificantly (from 94 to 96%), the maximum content of Ti_2AlC was found in the case of obtaining a sample at the temperature $1000^\circ C$. The influence of synthesis temperature (900, 1100 and $1200^\circ C$) on microstructure, thermal behavior in air current and the value of electron work function was also studied.

Keywords: MAX-phase, molten salt shielded synthesis, Ti_2AlC , KBr , oxidation, electron work function

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pt–Ag-КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА МЕЗОПОРИСТЫЙ ОКСИД КРЕМНИЯ МСМ-41, В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА

© 2024 г. А. С. Савельева^а, Е. В. Евдокимова^а, Г. В. Мамонтов^а, *

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
Ленина пр-т, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 22.06.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Синтезирован мезопористый МСМ-41 с удельной площадью поверхности 1134 м²/г. На его основе методом пропитки по влагеомкости приготовлены нанесенные моно- и биметаллические катализаторы Pt–Ag с различным соотношением металлов. Методами РФА, ЭСДО показано, что после восстановительной высокотемпературной обработки катализаторы Pt–Ag на поверхности сформировались контактирующие Pt и Ag металлические наночастицы. Методом ТПВ-Н₂ показано повышение реакционной способности биметаллических катализаторов по сравнению с монометаллическими за счет взаимодействия AgO_x- и PtO_y-центров. Катализаторы были исследованы в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия. Установлено значительное увеличение скорости восстановления 4-нитрофенола на биметаллических катализаторах за счет синергетического эффекта Pt и Ag.

Ключевые слова: платина, серебро, биметаллические катализаторы, МСМ-41, синергетический эффект, восстановление 4-нитрофенола

DOI: 10.31857/S0044457X24110133, EDN: JKGWRL

ВВЕДЕНИЕ

Нитрофенолы представляют собой класс высокотоксичных и не подвергающихся биоразложению органических загрязнителей, встречающихся в отходах красильной и фармацевтической промышленности, выбросах промышленных производств [1]. Актуальной задачей является поиск удобного и эффективного метода удаления нитрофенолов из водной среды, наиболее привлекательным из которых является каталитическое гидрирование. В качестве катализаторов восстановления ароматических нитросоединений могут выступать Ag [2], Pd [3], Pt [4], Au [5], а также Fe [6], Co [7], Cu [8]. При этом Ag-катализаторы могут проявлять сопоставимую или более высокую активность по сравнению с Pt и Pd [9]. Показано, что каталитические свойства нанесенного Ag могут зависеть от способа нанесения [10], природы носителя [11, 12].

Pt-катализаторы, нанесенные на оксидные носители (Al₂O₃, SiO₂, CeO₂ и др.), широко ис-

пользуются в различных типах реакций: окисления летучих органических соединений [13, 14], восстановления [15, 16], включая селективное восстановление ароматических нитросоединений, в том числе нитрофенолы, в соответствующие амины [17, 18] и пр. Аминофенолы, образующиеся в результате гидрирования, менее токсичны и легче минерализуются, чем нитрофенолы. Увеличение каталитической активности Pt-катализаторов может быть достигнуто при введении второго компонента, например серебра, и организации биметаллических частиц на поверхности носителя. Замена части платины на более доступное серебро также позволит снизить стоимость катализатора. Биметаллические наночастицы могут иметь различную структуру (контактирующие частицы, ядро–оболочка, сплав, твердый раствор) в зависимости от природы и содержания металлов, взаимодействия металла с подложкой, атмосферы и температуры активации [19]. Среди всех биметаллических структур наночастицы сплавов привлека-

ют все большее внимание, поскольку сплавление вызывает многочисленные изменения физико-химических свойств металлических компонентов [20, 21]. С точки зрения каталитических свойств для биметаллических частиц важны два эффекта: геометрический и электронный. Первый определяет количество атомов в определенной геометрической ориентации, необходимое для усиления конкретной каталитической реакции, а второй касается модификации распределения электронной плотности вследствие образования недостающих связей. Перераспределение электронной плотности между двумя контактирующими металлами приводит к повышению активации реагентов реакции как в окислительных, так и восстановительных процессах. Эти два эффекта обычно присутствуют одновременно и приводят к улучшению каталитической активности биметаллических соединений.

Синергетический эффект благородных металлов, в том числе Pt и Ag, Pd и Ag, широко обсуждается в литературе [22–25]. Во многих случаях в качестве носителя используются “активные” оксиды, в частности CeO_2 , который за счет сильного взаимодействия с нанесенными металлами в значительной мере влияет на их свойства [26, 27, 28]. Для выявления синергетического действия в биметаллических катализаторах Ag-Pt интересно использовать “инертные” носители, чтобы снизить влияние носителя на структуру и электронное состояние нанесенных металлов. Наиболее подходящим для этой задачи является оксид кремния. При этом использование мезопористых структурированных оксиднокремневых материалов, таких как MCM-41, в качестве носителя представляет большой интерес, поскольку особая структура MCM-41, представляющая собой упорядоченную гексагональную упаковку открытых цилиндрических пор диаметром 3–4 нм, может выступать в качестве “нанореакторов” для образования нанесенных частиц малого размера [29, 30].

Целью данной работы был синтез биметаллических катализаторов Pt-Ag/MCM-41 с различным мольным соотношением металлов и установление влияния взаимодействия нанесенных компонентов на физико-химические характеристики и каталитические свойства в реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель – мезопористый оксид кремния со структурой MCM-41 – был синтезирован гидротермальным методом из промышленного жидкого стекла (ООО “Промстекло”, Россия) (нестехиометрический силикат натрия с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \sim 3$) с добавкой цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, Sigma Aldrich) в качестве темплата [31]. В раствор жидкого стекла добавляли ЦТАБ с соотношением ЦТАБ : H_2O : Si = 0.075 : 4200 : 1, затем подвергали гидротермальной обработке при температуре 110°C в течение 16 ч. Полученный осадок фильтровали и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Далее прокаливали в атмосфере воздуха при 540°C в течение 10 ч.

Нанесенные биметаллические катализаторы готовили последовательной пропиткой водными растворами H_2PtCl_6 и AgNO_3 соответствующих концентраций с расчетным суммарным содержанием металлов до 5 мас. %. Навеску MCM-41 пропитывали раствором H_2PtCl_6 , затем сушили и прокаливали в воздухе при 500°C , далее восстанавливали в смеси 10%-ного H_2/Ar при 500°C , чтобы перевести платину в металлическое состояние и удалить примеси хлора (образцы 1.5Pt/MCM-41, 3Pt/MCM-41, 5Pt/MCM-41) (схема 1).

Для получения биметаллических катализаторов Pt-содержащие образцы (или MCM-41) пропитывали водным раствором AgNO_3 необходимой концентрации для достижения суммарного содержания металлов 5 мас. %. Затем образцы сушили и прокаливали в атмосфере

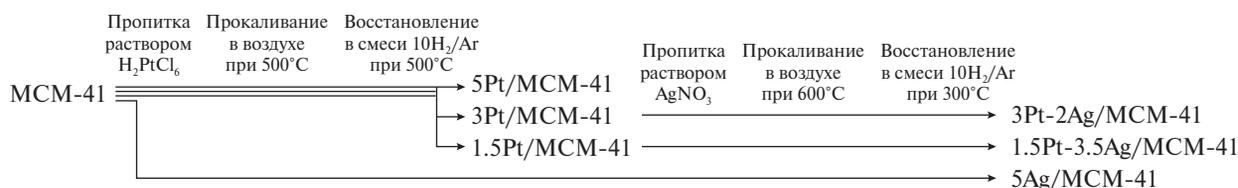


Схема 1. Схема синтеза и обработок катализаторов.

Таблица 1. Текстуальные характеристики и химический состав образцов моно- и биметаллических катализаторов Pt–Ag/MCM-41

Образец	w(Pt), %	w(Ag), %	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}^*$, нм
MCM-41	–	–	1134	1.23	3.78
1.5Pt/MCM-41	1.56	–	977	0.91	3.66
3Pt/MCM-41	3.08	–	946	0.83	3.62
5Pt/MCM-41	4.71	–	944	0.71	3.59
5Ag/MCM-41	–	4.98	906	0.93	3.59
1.5Pt-3.5Ag/MCM-41	1.56	3.15	824	0.71	3.39
3Pt-2Ag/MCM-41	3.08	1.61	820	0.71	3.39

*Максимум распределения пор по методу DFT.

воздуха при 600°C. Для перевода металлов в металлическое состояние образцы катализаторов на финальной стадии восстанавливали в потоке 10%-ного H₂/Ar при 300°C. Таким образом, была получена серия моно- и биметаллических катализаторов (5Ag/MCM-41, 5Pt/MCM-41, 1.5Pt/MCM-41, 3Pt/MCM-41 и 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41, 3Pt-2Ag/MCM-41) с массовым содержанием металлов до 5 мас. %. Химический состав катализаторов, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, приведен в табл. 1.

Текстуальные характеристики образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции N₂ на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). Определение площади удельной поверхности MCM-41 и нанесенных катализаторов проводили по методу БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в области относительных давлений P/P^0 от 0.05 до 0.20. Для описания распределения пор по размерам MCM-41 был применен метод DFT [32, 33].

Реакционную способность образцов исследовали методом ТПВ-H₂ на анализаторе AutoChem 2950 HP (Micromeritics, США). Предварительно образцы окисляли в потоке воздуха 20 мл/мин при 500°C в течение 10 мин со скоростью нагрева 10 град/мин, затем охлаждали и восстанавливали в смеси 10%-ного H₂/Ar и скорости потока 20 мл/мин до температуры 600°C со скоростью 10 град/мин.

Фазовый состав катализаторов и носителя исследовали на дифрактометре Shimadzu 6000 с монохроматическим излучением CuK_α в диапа-

зоне 2θ 20°–80°. Для исследования структуры MCM-41 дополнительно сканировали область 2°–20°. Идентификацию фазового состава образцов проводили с использованием базы PDF-2. ОКР частиц металлов рассчитывали по формуле Шеррера.

Химический состав катализаторов исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгенофлуоресцентно-волнового дисперсионного спектрометра XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Источником служила рентгеновская трубка с Rh-анодом, напряжением 40 кВ, током 95 мА и диафрагмой 10 мм.

УФ-видимые спектры образцов порошка получали в диапазоне длин волн 200–900 нм на спектрофотометре Cary100 (Varian, Австралия) в режиме диффузного отражения с использованием приставки DRA-CA-301 (Labsphere, США) и MgO в качестве эталонного образца. Спектры отражения преобразовывали в спектры поглощения с помощью функции Кубелки–Мунка: $F(R) = (1 - R)^2 / (2R)$, где R – коэффициент отражения.

Каталитические свойства полученных систем исследовали в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол боргидридом натрия. Спектры поглощения нитрофенолят-аниона регистрировали при $\lambda = 400$ нм на спектрофлуориметре Solar CV 2203 (Беларусь). Реакцию проводили непосредственно в измерительной кювете при постоянном перемешивании 300 об/мин, 25°C и атмосферном давлении. Объем реакционной смеси во всех опытах составлял

2.5 мл. В кювету вносили 100 мкл 7.5×10^{-4} М раствора 4-НФ, 300 мкл 0.05 М раствора NaBH_4 и 2.08 мл воды. Затем в кювету вносили 20 мкл предварительно обработанной УЗ суспензии катализатора с концентрацией 0.005 г/мл и начинали измерение изменения поглощения в режиме “кинетика”. После окончания реакции дополнительно регистрировали спектр реакционной смеси, а также с помощью газовой хроматографии подтверждали, что единственным продуктом реакции является 4-аминофенол.

Кинетику реакции каталитического восстановления 4-НФ описывали уравнением псевдопервого порядка:

$$-dC/dt = k_{\text{эф}} \cdot C$$

или в пересчете на количество нанесенного металла

$$-dC/(n_i \cdot dt) = k_{\text{уд}} \cdot C,$$

где $k_{\text{эф}}$ – эффективная (наблюдаемая) константа скорости, с^{-1} ; $k_{\text{уд}}$ – удельная константа скорости, отнесенная к количеству металла в катализаторе, $\text{с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$; n_i – количество металла/металлов, моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма адсорбции азота МСМ-41 относится к IV типу согласно классификации IUPAC [34]. На изотерме адсорбции МСМ-41 (рис. 1а) можно выделить три участка в зависимости от механизма заполнения пор: до $\sim 0.2 P/P^0$ адсорбция протекает путем непрерывного роста пленок

на стенках пор МСМ-41; далее в диапазоне относительных давлений 0.2–0.35 происходит капиллярная конденсация в объеме узких мезопор. Петля гистерезиса, связанная с капиллярной конденсацией, отсутствует. Согласно распределению пор по размерам, рассчитанному по методу DFT (рис. 1б), в материале присутствуют однородные по размеру узкие мезопоры размером 3.78 нм, характерные для МСМ-41. Носитель МСМ-41 характеризуется удельной площадью поверхности $S_{\text{уд}} = 1134 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1).

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для моно- и биметаллических катализаторов также приведены на рис. 1а. При увеличении содержания Pt в нанесенных катализаторах характер изотерм адсорбции–десорбции не меняется, что свидетельствует о сохранении структуры носителя после пропитки раствором активного компонента. С увеличением содержания Pt наблюдается снижение площади удельной поверхности Pt-катализаторов, нанесенных на МСМ-41 (табл. 1). На кривых распределения пор по размерам, рассчитанных по методу DFT, при увеличении количества нанесенной платины средний размер пор не изменяется и составляет 3.62–3.66 нм (рис. 1б), что может говорить о равномерном заполнении внутреннего пористого пространства МСМ-41 Pt-частицами.

Нанесение серебра на Pt/МСМ-41 приводит к дополнительному снижению площади поверхности биметаллических катализаторов, при этом максимум распределения пор по размерам для

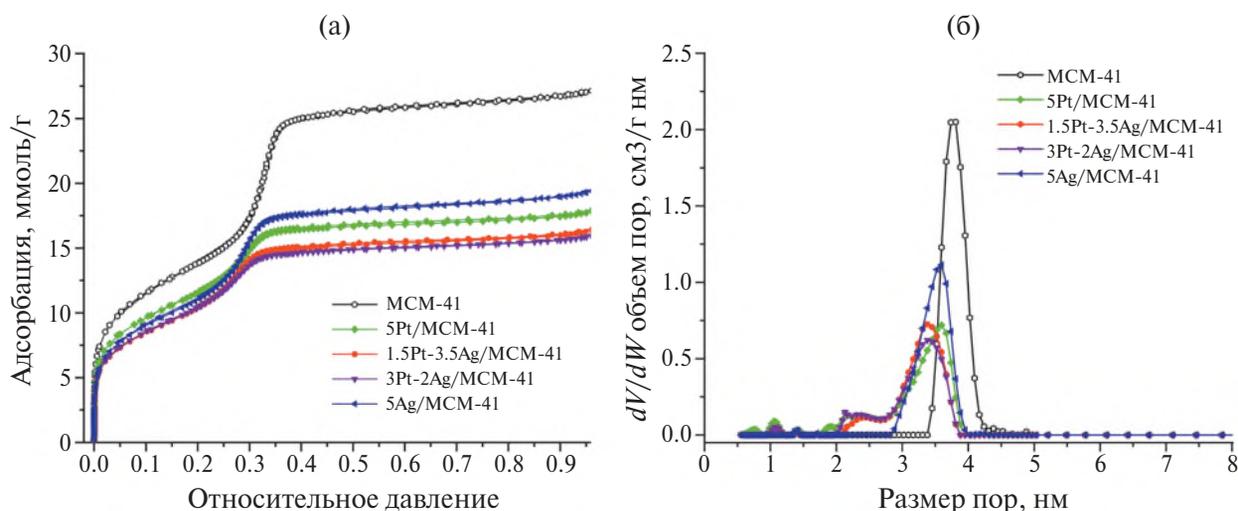


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а); распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT, для полученных образцов. (б)

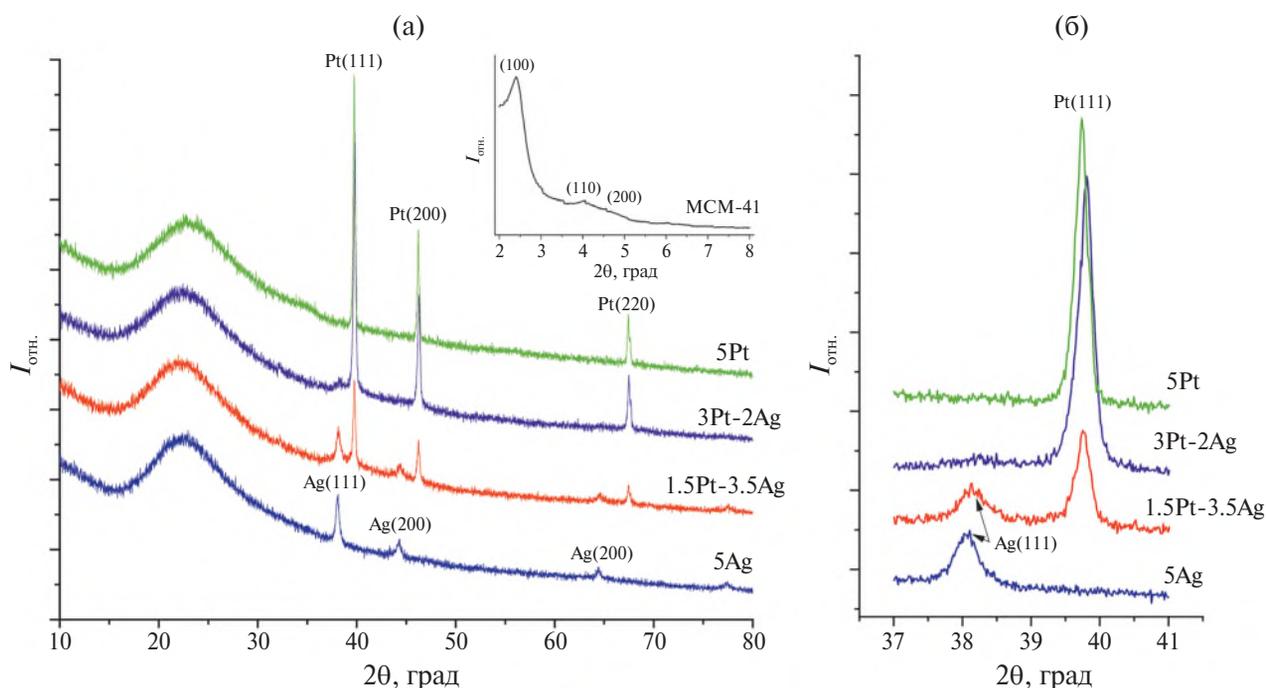


Рис. 2. Рентгенограммы MCM-41; 5Ag/MCM-41, 5Pt/MCM-41 и биметаллических образцов Pt-Ag/MCM-41 (а); отдельная область рентгенограммы 37°–41° (б).

биметаллических катализаторов смещается до 3.39 нм. Также с введением серебра в качестве второго металла наблюдается снижение общего объема пор до 0.71 см³/г (табл. 1).

Упорядоченная структура мезопористого носителя MCM-41 подтверждена данными РФА (рис. 2а). На рентгенограмме присутствуют рефлексы в области малых углов (2°–6°), которые можно отнести к гексагональной решетке, типичной для материалов MCM-41 [35]. По данным РФА, для всех монометаллических катализаторов Pt/MCM-41 характерно образование крупных частиц платины с ОКР ~ 40 нм независимо от содержания Pt в составе образца. Вероятно, такой эффект связан со слабым взаимодействием анионов [PtCl₆]²⁻ с поверхностью MCM-41, которые уже при прокаливании при 500°С в воздухе образуют крупные Pt-частицы на внешней поверхности MCM-41 [36]. При высокотемпературной обработке подвижность Pt-металлических частиц, слабо закрепленных на поверхности MCM-41, повышается, вследствие чего происходит их агломерация. Вероятно, крупные частицы платины локализованы на внешней поверхности MCM-41, однако не исключено присутствие рентгеноаморфных дисперсных Pt-частиц внутри каналов MCM-41, раз-

мер и подвижность которых ограничены геометрическим размером поры.

Серебро в монометаллическом 5Ag/MCM-41 распределяется в виде более дисперсных металлических частиц с ОКР ~ 24 нм. Последующее введение серебра в катализаторы Pt/MCM-41 не оказывает значимого влияния на размер кристаллитов платины. Для биметаллического образца 3Pt-2Ag/MCM-41 обнаружено слабое смещение всех рефлексов Pt. Для рефлекса Pt (111) (рис. 2б) рассчитано межплоскостное расстояние $d = 2.2633 \text{ \AA}$, которое соответствует параметру ячейки кубической решетки. Установлено, что для монометаллического образца 5Pt/MCM-41 $d = 2.2657 \text{ \AA}$. Относительное отклонение параметра d моно- и биметаллического образца составляет 0.1%, что не может быть интерпретировано как образование твердых растворов или сплавов на основе Pt, при этом рефлексов серебра практически не наблюдается, что свидетельствует о высокодисперсном распределении Ag по поверхности катализатора. Более интенсивные рефлексы металлического серебра с ОКР ~ 20 нм наблюдаются на рентгенограмме образца 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41. Таким образом, по данным РФА, не происходит изменения параметра кристаллической решетки платины и серебра, что указы-

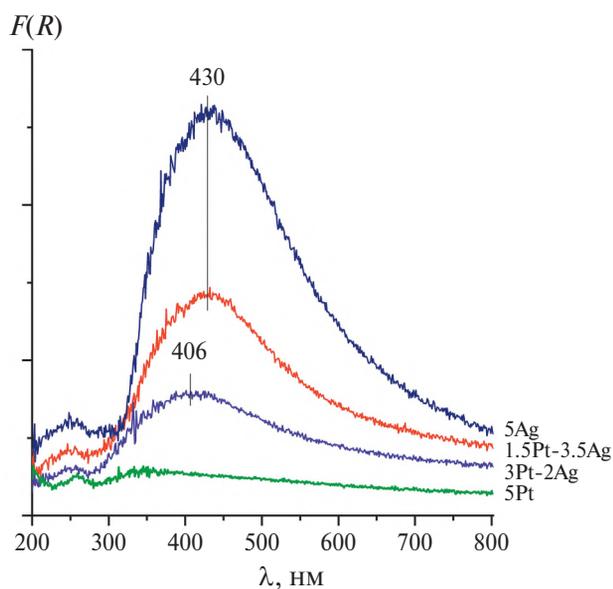


Рис. 3. Спектры ЭСДО синтезированных катализаторов, восстановленных при 500°C.

вает на отсутствие образования твердых Pt-Ag-растворов и/или сплавов. Однако это не исключает возможности взаимодействия двух металлов с образованием межфазной Pt-Ag-границы.

На рис. 3 представлены спектры ЭСДО для моно- и биметаллических Pt-Ag-катализаторов после обработки в восстановительной среде (500°C для Pt/MCM-41 и 300°C для содержащих серебро образцов). Монометаллические катализаторы Pt/MCM-41 поглощают в УФ- и видимой области незначительно. Широкий пик поглощения 5Ag/MCM-41 с максимумом 430 нм свидетельствует о наличии металлических частиц серебра [37]. Для биметаллического образца 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41 не наблюдается существенного изменения спектра ЭСДО по сравнению с монометаллическим содержащим серебро образцом, что указывает на отсутствие образования сплавных биметаллических частиц [38]. Однако для образца с меньшим содержанием серебра 3Pt-2Ag/MCM-41 наблюдается смещения пика плазмонного поглощения до 406 нм, что может говорить о взаимодействии электронных плотностей частиц Pt и высокодисперсных частиц Ag, а также возможное формирование структуры типа ядро-оболочка [39].

На рис. 4а приведены ТПВ-профили образцов Pt/MCM-41 после прокаливания в атмосфере воздуха при 500°C. На всех кривых поглощения водорода можно выделить две области: низ-

котемпературную – до 250°C и высокотемпературную – 250–600°C. Авторы [40] установили, что при –40°C на поверхности Al₂O₃ восстанавливаются крупные 3D-частицы PtO₂, слабо связанные с поверхностью носителя, затем при достижении температуры 25°C с максимумом поглощения при 110°C начинается восстановление планарных частиц PtO₂, связанных с поверхностью Al₂O₃. В работе [41] в профилях ТПВ-H₂ 1% Pt/MCM-41 наблюдали три максимума при 117, 387, 447°C, которые отнесли к слабо связанным с поверхностью окисленным формам Pt, закрепленным на поверхности PtO_x-формам и центрам с сильным взаимодействием Pt^{x+} с поверхностью носителя соответственно. В случае катализаторов Pt/MCM-41 поглощение водорода в области до 250°C с максимумом при 88°C (для образца 5Pt/MCM-41), вероятно, связано с восстановлением крупных частиц PtO₂, находящихся на внешней поверхности MCM-41. Двухпиковую картину поглощения водорода в области 250–600°C можно отнести к последовательному восстановлению окисленных форм Pt⁴⁺ и Pt²⁺, прочно связанных с силанольными группами поверхности MCM-41. Также низкоинтенсивные высокопературные максимумы могут соответствовать восстановлению PtO_xCl_y-форм, прочно связанным с поверхностью носителя [42, 43].

Для Ag/MCM-41 основное поглощение водорода наблюдается до 250°C с двумя выраженными максимумами – 50 и 102°C. Установлено, что для Ag-содержащих катализаторов, нанесенных на SiO₂-носители, характерно образование кластерных и высокодисперсных окисленных форм серебра [37]. Максимум при 50°C может быть отнесен к восстановлению высокодисперсного AgO_x, при более высокой температуре характерно восстановление дисперсных частиц Ag₂O. В температурной области 250–500°C присутствует широкий малоинтенсивный пик поглощения водорода, что может быть связано с восстановлением окисленных форм серебра, сильно взаимодействующих с поверхностью кремнеземного носителя (Si–O–Ag) [37].

После нанесения Ag на поверхность катализаторов Pt/MCM-41 на кривых восстановления наблюдается один максимум поглощения водорода при 130°C, причем интенсивность его значительно выше по сравнению с монометаллическими образцами. [44]. Характер восстановления биме-

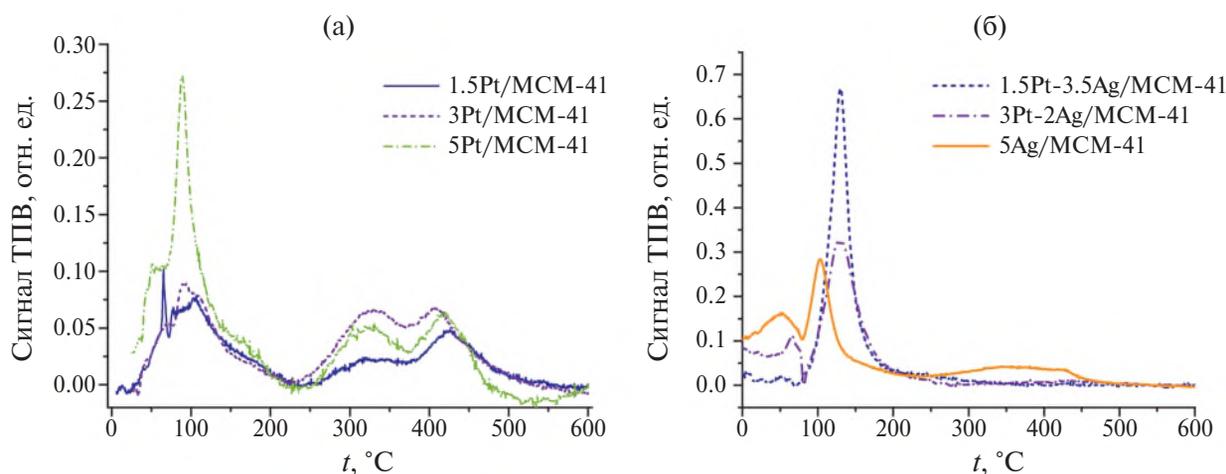


Рис. 4. Профили ТПВ-Н₂ образцов Pt/MCM-41 (а); профили ТПВ-Н₂ Ag/MCM-41 и образцов Pt-Ag/MCM-41 (б).

таллических отличается от монометаллических Pt- и Ag-содержащих образцов. Появление максимума восстановления 130°C, отличающегося по температуре от восстановления монометаллических образцов и исчезновение остальных пиков поглощения водорода свидетельствует о взаимодействии AgO_x- и PtO_y-центров. В работе [45] показан схожий эффект в ТПВ-Н₂ для биметаллических PdRu-катализаторов, который объяснялся взаимодействием двух металлических наночастиц металлов, не образующих сплава. Можно отметить, что для биметаллических катализаторов наблюдается исчезновение пиков в области 250–450°C, связанных с восстановлением прочно связанных с поверхностью окисленных

Pt-центров. Это связано с их восстановлением при восстановительной предобработке при 500°C перед нанесением серебра.

На рис. 5 приведены кинетические кривые восстановления 4-нитрофенола на катализаторах Ag/MCM-41 и биметаллических Pt-Ag/MCM-41, восстановленных при 300°C, и катализаторах Pt/MCM-4, предвосстановленных при 500°C. Восстановление 4-НФ раствором NaBH₄ в отсутствие катализатора, как и на MCM-41, не наблюдалось. Кинетические кривые превращения 4-НФ на образцах Pt/MCM-41 характеризовались индукционным периодом ~2 мин, после чего наблюдалось медленное превращение 4-НФ в 4-АФ. Существенных различий в скоростях реак-

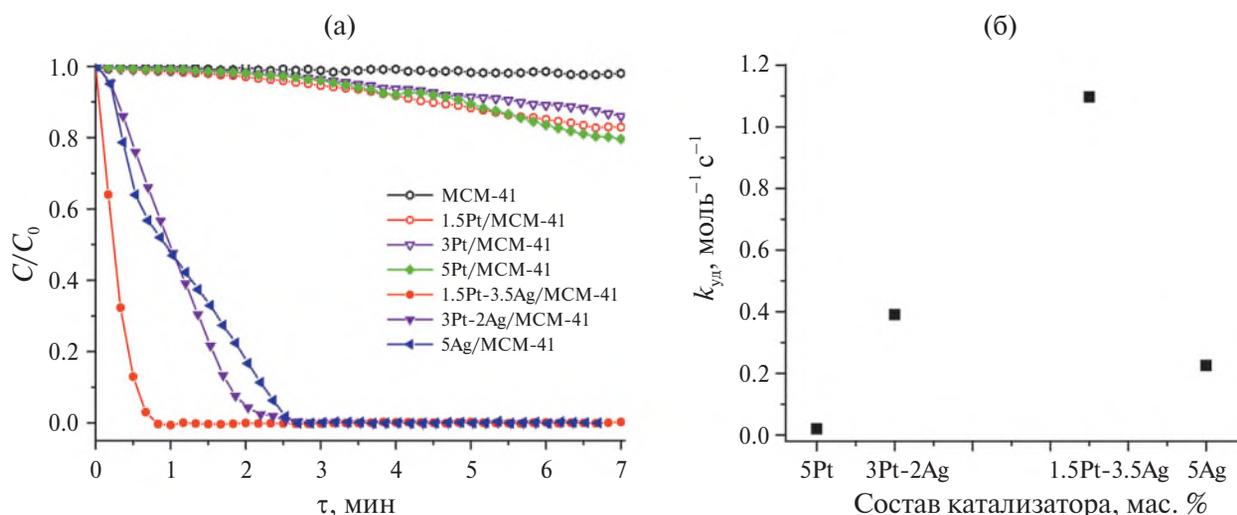


Рис. 5. Кинетические кривые восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия на моно- и биметаллических катализаторах Pt-Ag/MCM-41 (а); зависимость $k_{кат}$ от состава катализатора (б).

ции на катализаторах Pt/MCM-41 с разным содержанием платины обнаружено не было. Восстановление 4-НФ на катализаторе 5Ag/MCM-41 происходит быстрее, константа скорости реакции составляет $9.850 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Присутствие Pt и Ag на поверхности MCM-41 значительно увеличивает скорость восстановления 4-НФ. Константа скорости восстановления 4-НФ в присутствии 3Pt-2Ag/MCM-41 превосходит $k_{\text{эф}}$ для монометаллического серебряного катализатора, однако эти значения сопоставимы между собой. Наибольшую активность показал биметаллический катализатор 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41, $k_{\text{эф}}$ в его присутствии увеличивается более, чем в 4 раза по сравнению с 5Ag/MCM-41 и составляет $40.615 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для оценки влияния количества и соотношения введенных металлов была оценена константа скорости реакции к количеству моль Pt, Ag или их суммы ($k_{\text{уд}}$). Удельная константа скорости реакции для образца 3Pt-2Ag/MCM-41 также сопоставима с 5Ag/MCM-41 и составляет 390.9×10^{-3} и $225.9 \times 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Константа скорости реакции в присутствии биметаллического катализатора 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41 максимальна среди всех исследуемых образцов и составляет $1096.7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (табл. 2).

Из данных табл. 2 и рис. 5 очевидно, что активным центром восстановления 4-НФ выступает серебряная наночастица. В работе [46] приведена схема и подробно описано восстановление нитрофенола в растворе в присутствии NaBH₄ по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда для Ag-содержащих катализаторов. На первом этапе оба реагента (BH₄⁻ и 4-НФ) адсорбируются на по-

верхности наночастиц Ag. Адсорбция BH₄⁻ и 4-НФ протекает быстро и является равновесным процессом. Затем адсорбированные формы реагентов реагируют друг с другом, продукты реакции десорбируются с поверхности НЧ Ag.

Поскольку восстановление 4-НФ и образование H₂ являются конкурирующими процессами, то для металлов с низким значением перенапряжения выделения водорода, в том числе Pt, скорость рекомбинации адсорбированного водорода и образования H₂ превосходит скорость реакции восстановления 4-НФ. С этим связана низкая активность монометаллических катализаторов Pt/MCM-41.

Резкое увеличение константы скорости реакции наблюдается для биметаллического катализатора 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41. Для таких металлов, как Ag (с относительно высоким перенапряжением водорода), предпочтительной реакцией является адсорбция 4-НФ, однако нельзя исключать участие водорода в этой реакции. Для сплавных биметаллических наночастиц Pt-Ag с соотношением Pt : Ag = 1 : 9 также обнаружено резкое увеличение скорости восстановления 4-НФ по сравнению с монометаллическими Pt- и Ag-наночастицами [47], что объясняется изменением электронных свойств поверхности сплавных наночастиц. Также авторами установлено, что каталитические свойства Pt-Ag-биметаллических катализаторов зависят от мольного соотношения металлов, наиболее активными являлись катализаторы с соотношением Ag : Pt = 1 : 9. В настоящей работе также показана тенденция к увеличению каталитической активности биметаллических катализаторов Pt-Ag/MCM-41 с уменьшением количества Pt. Показано, что увеличе-

Таблица 2. Константы скорости восстановления 4-НФ боргидридом натрия на моно- и биметаллических катализаторах Pt-Ag/MCM-41

Образец	$k_{\text{эф}} \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{уд}} \times 10^3, \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
MCM-41	—	—
1.5Pt/MCM-41	0.615	81.0
3Pt/MCM-41	0.435	27.7
5Pt/MCM-41	0.484	20.0
5Ag/MCM-41	9.850	225.9
3Pt-2Ag/MCM-41	12.178	390.9
1.5Pt-3.5Ag/MCM-41	40.615	1096.7

ние каталитической активности может обеспечиваться не только за счет образования сплавов или твердых растворов Pt–Ag, но и за счет тесного контакта двух металлических наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован мезопористый носитель с упорядоченной структурой МСМ-41. На его основе приготовлена серия моно-(Ag/МСМ-41; Pt/МСМ-41) и биметаллических (Pt–Ag/МСМ-41) нанесенных катализаторов с мольным соотношением металлов 1 : 1 и 1 : 4 (3Pt–2Ag/МСМ-41; 1.5Pt–3.5Ag/МСМ-41). Установлено, что при последовательной пропитке раствором предшественника Pt, а затем Ag, и высокотемпературной обработке в водородсодержащей смеси на поверхности формируются крупные частицы платины. Частицы серебра распределяются по поверхности в более дисперсном состоянии. При этом частицы Ag и Pt существуют в виде отдельных металлических фаз, контактирующих между собой с образованием соответствующей межфазной границы. Установлен синергетический эффект двух металлов, выраженный в значительном увеличении каталитической активности биметаллического катализатора 1.5Pt–3.5Ag/МСМ-41 в реакции восстановления 4–НФ по сравнению с активностью соответствующих монометаллических катализаторов.

Таким образом, биметаллические катализаторы с преимущественным содержанием серебра и небольшими добавками Pt, нанесенные на инертные носители, в частности мезопористый упорядоченный оксид кремния со структурой МСМ-41, являются перспективными катализаторами восстановительных процессов, могут применяться для восстановления нитроароматических соединений до соответствующих аминов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10152.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu Ch., Wang X., Zhang J. et al.* // *Environ. Pollut.* 2021. V. 283. P. 117132.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117132>
2. *Pallares R.M., Karstens S.L., Arino T. et al.* // *ACS Applied Nano Materials.* 2023. V. 6. № 10. P. 8141.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.3c01394>
3. *Chatterjee S., Bhattacharya S.K.* // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 32. P. 20746.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00896>
4. *Maric I., Drazic G., Radin E. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 607. P. 155073.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155073>
5. *Chen H., Zhuang Q., Wang H. et al.* // *Colloids Surf., A.* 2022. V. 649. P. 129459.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129459>
6. *Tokazhanov G., Han S., Lee W.* // *Catal. Commun.* 2021. V. 158. P. 106337.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106337>
7. *Zhang Yu, Han H., Ma Zh.* // *Appl. Catal. A.* 2023. V. 665. P. 119377.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119377>
8. *Filiz B.C.* // *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. № 9. P. 3845.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.07.026>
9. *Menumerov E., Hughes R.A., Neretina S.* // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 12. P. 7791.
<https://doi.org/10.1021/acsnanolett.6b03991>
10. *Chernykh M., Mikheeva N., Zaikovskii V. et al.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 5. P. 580.
[doi:10.3390/catal1005058](https://doi.org/10.3390/catal1005058)
11. *Li W., Ge X., Zhang H. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2016. V. 3. P. 663.
<https://doi.org/10.1039/C6QI00002A>
12. *Taratayko A., Larichev Yu., Zaikovskii V. et al.* // *Catal. Today.* 2021. V. 375. № 1. P. 576.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.001>
13. *Salaev M.A., Salaeva A.A., Kharlamova T.S. et al.* // *Appl. Catal., B.* 2021. V. 295. P. 120286.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120286>
14. *Zuo Sh., Wang X., Yang P. et al.* // *Catal. Commun.* 2017. V. 94. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.02.017>
15. *Jeong Min Hye, So Jungseo, Oh Jinho et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 638. P. 158067.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158067>
16. *Виканова К.В., Редина Е.А., Капустин Г.И.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 1. С. 56.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722010277>
17. *Zhang Y., Zhou J.* // *J. Catal.* 2021. V. 395. P. 445.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.025>
18. *Lin L., Yao S., Gao R. et al.* // *Nature Nanotechnology.* 2019. V. 14. P. 354.
<https://doi.org/10.1038/s41565-019-0366-5>
19. *Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 11. P. 5780.
<https://doi.org/10.1021/cr300096b>

20. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
21. Caravaggio G., Nossova L., Turnbull M. // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 6. P. 926.
<https://doi.org/10.3390/catal13060926>.
22. Wisniewska J., Dziedzic I., Ziolk M. // *RSC Adv*. 2020. V. 10. P. 14570.
<https://doi.org/10.1039/D0RA01562H>
23. Wisniewska J., Ziolk M. // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 9534.
<https://doi.org/10.1039/C6RA28365A>
24. Gonzalez Hernandez N.N., Contreras J. L., Pinto M. et al. // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1212.
[doi:10.3390/catal10101212](https://doi.org/10.3390/catal10101212).
25. Intaphong P., Suebsom P., Phuruangrat A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2021. V. 66. P. 1600.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100089>
26. Kharlamova T.S., Salina M.V., Svetlichnyi V.A. // *Catal. Today*. 2022. V. 384–386. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.031>
27. Mamontov G.V., Grabchenko M.V., Sobolev V.I. et al. // *Appl. Catal., A*. 2016. V. 528. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.005>
28. Zhang P., Liu B., Li Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2021. V. 66. P. 2036.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140096>
29. Mamontov G.V., Gorbunova A.S., Vyshegorodtseva E.V. et al. // *Catal. Today*. 2019. V. 333. P. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.015>
30. Martinez-Edo G., Balmori A., Ponton I. et al. // *Catalysts*. 2018. V. 8. P. 617.
<https://doi.org/10.3390/catal8120617>
31. Vyshegorodtseva E.V., Larichev Yu.V., Mamontov G.V. // *J. Sol-Gel Sci. Tech*. 2019. V. 92. № 2. P. 496.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05034-y>
32. Ravikovitch P.I., Haller G.L., Neimark A.V. // *J. Colloid Interface Sci*. 1998. V. 76–77. P. 203.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00047-5)
33. Kolesnikov A.L., Uhlig H., Mollmer J. et al. // *Microporous Mesoporous Mater*. 2017. V. 240. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.017>
34. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // *Pure Appl. Chem*. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
35. Panecatl Bernal Y., Alvarado J., Rojas R. et al. // *Optik*. 2019. V. 185. P. 429.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.117>
36. Shinji K., Mijuki I., Asako T. et al. // *Appl. Catal., A*. 2012. V. 427–428. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.033>
37. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I. et al. // *Appl. Catal., B*. 2018. V. 221. P. 598.
[http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.051](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.051)
38. Бондарчук И.С., Мамонтов Г.В. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 3. С. 382.
[http://doi.org/10.7868/S0453881115030028](https://doi.org/10.7868/S0453881115030028)
39. Czaplinska J., Decyk P., Ziolk M. // *Appl. Catal., A*. 2015. V. 504. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.054>
40. Lee J., Jang E.J., Oh D.G. et al. // *J. Catal*. 2020. V. 385. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.019>
41. Barrales-Cortes C.A., Perez-Pastenes H., Pina-Victoria J.C. et al. // *Top. Catal*. 2020. V. 63. № 5–6. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01312-0>
42. Smiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J. et al. // *Reac. Kinet. Mech. Cat*. 2018. V. 124. P. 633.
<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1383-3>
43. Hung Ch., Yeh Ch., Shih Ch. et al. // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 362.
<https://doi.org/10.3390/catal9040362>
44. Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I. et al. // *Catal. Today*. 2019. V. 333. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.014>
45. Zhang J., Gao K., Wang S. et al. // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 6447.
<https://doi.org/10.1039/c6ra26142f>
46. Liao G., Gong Y., Zhong L. et al. // *Nano Research*. 2019. V. 12. № 10. P. 2407.
<https://doi.org/10.1007/s12274-019-2441-5>
47. Varshney Sh., Bar-Ziv R., Zidki T. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 4680. doi.org/10.1002/cctc.202000584

BIMETALLIC Pt-Ag CATALYSTS SUPPORTED ON MESOPOROUS SILICON OXIDE MCM-41 IN THE 4-NITROPHENOL REDUCTION

A. S. Savel'eva^a, E. V. Evdokimova^a, G. V. Mamontov^{a, *}

^aNational Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Mesoporous MCM-41 with a specific surface area of 1134 m²/g was synthesized. Based on it, supported mono- and bimetallic Pt-Ag catalysts with different metal ratios were prepared by incipient wetness impregnation. Using XRD and DRS methods, it was shown that after the reductive high-temperature treatment of Pt-Ag catalysts, metal nanoparticles in contact with Pt and Ag were formed on the surface. The TPR-H₂ method showed an increase in the reactivity of bimetallic catalysts compared to monometallic catalysts due to the interaction of AgO_x and PtO_y centers. The catalysts were studied in the reduction reaction of 4-nitrophenol with sodium borohydride. A significant increase in the rate of reduction of 4-nitrophenol on bimetallic catalysts due to the synergistic effect of Pt and Ag was established.

Keywords: platinum, silver, bimetallic catalysts, MCM-41, synergistic effect, reduction of 4-nitrophenol

ДОПИРОВАННЫЕ ТИТАНАТЫ ЛИТИЯ И ИХ КОМПОЗИТЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ КАК АНОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. И. А. Стенина^а, *, Т. Л. Кулова^б, А. Б. Ярославцев^а

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

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

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

Поступила в редакцию 20.05.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Титанаты лития $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}; x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) и их композиты с углеродными нанотрубками синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, импедансной и ^7Li MAS-ЯМР-спектроскопии; проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что допирование трехвалентными катионами приводит к уменьшению подвижности ионов лития в $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, что указывает на доминирование переноса лития по вакансиям в этих материалах. Наилучшие электрохимические характеристики демонстрируют композиты $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ с углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: титанат лития, допирование, УНТ, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X24110148, **EDN:** JKDHAQ

ВВЕДЕНИЕ

В связи с истощением традиционных (ископаемых) видов топлива и экологическими проблемами, связанными с их использованием, все более актуальными становятся вторичные источники энергии. Благодаря своей портативности, высокой плотности энергии, безопасности, длительному сроку службы и экологичности широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы [1–5]. Для применения в электромобилях, мобильных устройствах, системах хранения энергии требуются безопасные и недорогие литий-ионные аккумуляторы с хорошей циклической стабильностью и высокой плотностью энергии. Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ рассматривается как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой стабильности циклирования [6–9], что во многом определяется очень малым (<1%) изменением параметра его кубической решетки в ходе заряда/разряда. Кроме того, процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития происхо-

дят при постоянном потенциале ~ 1.5 В (относительно литиевого электрода), что значительно выше потенциала восстановления большинства органических электролитов и в значительной степени препятствует прорастанию литиевых дендритов [10–14]. В то же время низкие величины электронной и литиевой проводимости титаната лития значительно ограничивают его использование в устройствах, требующих высокой пиковой мощности [15]. Для устранения этих недостатков и расширения возможностей применения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ используется ряд подходов, таких как синтез наноразмерного титаната лития [16–19] и получение материалов определенной морфологии [20–25]. Получение субмикронных или наноразмерных частиц позволяет значительно сократить диффузионный путь ионов лития, а увеличение площади поверхности – создать эффективные “каналы” для их транспорта. Однако в большинстве случаев реагенты, необходимые для оптимизации морфологии и представляющие собой сложные органические вещества, дороги и не отвечают современным тенденциям

“зеленой химии”. Кроме того, собственно технологический процесс изготовления материалов с контролируемой морфологией достаточно сложен, что значительно ограничивает крупномасштабное производство.

Для увеличения электронной составляющей проводимости электродных материалов широко используется подход, связанный с нанесением на них проводящих покрытий [26–29]. Однако более перспективным методом представляется формирование композитов с углеродными наноматериалами [30–34]. Данный подход позволяет повысить не только электрохимическую емкость, но и циклируемость электродных материалов. Так, даже после 1000 циклов заряда/разряда при 10С (1С соответствует плотности тока 175 мА/г) разрядная емкость анодных материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и графена составляет 119 мАч/г при снижении емкости всего на 0.006% за цикл [34]. Нанокompозиты титаната лития с углеродными нанотрубками демонстрируют высокую удельную емкость как при низких, так и при высоких скоростях циклирования (170 и ~140 мАч/г при 0.2С и 20С соответственно) [32].

Наиболее распространенным способом повышения ионной проводимости является гетеровалентное допирование [35–40]. Замещение части ионов титана/лития при введении ионов другой валентности в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ может приводить к образованию дополнительных (по сравнению с собственной разупорядоченностью) дефектов – литиевых вакансий или междоузлий и в итоге к повышению проводимости. Причем вследствие минимального радиуса ионов лития по сравнению с катионами щелочных металлов в их соединениях часто доминирует проводимость по междоузлиям. Поэтому можно полагать, что целесообразным является замещение катионов поливалентных элементов, участвующих в формировании каркаса, на катионы с более низким зарядом, что должно приводить к одновременному внедрению дополнительных ионов лития в междоузлия. В то же время следует отметить, что сведения о влиянии различных допантов на проводимость титаната лития весьма противоречивы [35]. Некоторые авторы предполагают, что при допировании может происходить частичное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} (например, [38]). В [39] показано, что допирование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ небольшим ко-

личеством ионов Ga^{3+} приводит к значительному повышению емкости полученного материала при высокой плотности тока и стабильности его циклирования в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В по сравнению с исходным титанатом. При проведении электрохимического исследования в диапазоне потенциалов 1–3 В в большинстве случаев не наблюдается повышение электрохимической емкости относительно недопированного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и отмечается тенденция к ухудшению электрохимических характеристик с увеличением степени допирования. При этом проведение корректного сравнения проводимости и электрохимических характеристик допированных титанатов на основании литературных данных представляется затруднительным, поскольку они получены разными методами, имеют различную морфологию и в ряде случаев представляют композиты, например с оксидом титана. В этой связи представляется актуальным исследование влияния гетеровалентного допирования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ трехвалентными катионами скандия, галлия, алюминия или хрома на его проводящие и электрохимические параметры и возможности проявления синергизма при дополнительном введении углеродных нанотрубок.

Цель настоящей работы – синтез и исследование электрохимических характеристик допированных титанатов лития $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}$), а также их композитов с углеродными нанотрубками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанаты лития, допированные ионами скандия, галлия, алюминия или хрома, состава $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}$) получали по золь-гель методике, предложенной в [41]. При больших степенях допирования (x) происходит ассоциация дефектов, и эффект допирования нивелируется. Кроме того, стабильное циклирование возможно лишь в пределах структуры NaCl , что ограничивает общее число катионов в структуре восстановленного продукта (не более 12) [39]. Таким образом, повышая степень замещения, мы ограничиваем возможность интеркаляции лития до трех и, соответственно, понижаем емкость аккумулятора. Поэтому для замещения были выбраны значения $x = 0.05, 0.1, 0.15$. Все реагенты были взяты в стехиометрических соотношениях. Бутоксид титана

(AlfaAesar, 99%) и карбонат лития (Fluka, $\geq 99.0\%$) растворяли в смеси этанола и азотной кислоты (5 : 1 по объему). К полученной смеси добавляли при перемешивании рассчитанное количество раствора оксида скандия (Sigma-Aldrich, 99.99%) или галлия (Sigma-Aldrich, 99.999%) в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты, нитрата алюминия (Sigma-Aldrich, 99.999%) или хрома (Sigma-Aldrich, 99%) в виде соответствующих водных растворов, а также раствор лимонной кислоты (Sigma-Aldrich, 99%), взятой из расчета, что ее количество вещества в два раза больше количества вещества всех металлов в смеси, в минимальном количестве воды. Полученную смесь последовательно отжигали на воздухе при 400 и 800 °С в течение 5 ч при каждой температуре.

Композиты $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ с углеродными нанотрубками (УНТ), синтезированные по методике, приведенной в [42], получали путем механической обработки смеси соответствующего допированного титаната лития, отожженного при 800 °С, и 10 мас. % УНТ в планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line (агатовые размольные стаканы и мелющие тела) в изопропанолу при 200 об/мин в течение 8 ч.

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (CuK_α -излучение, интервал углов 10°–60°). Для рентгенофазового анализа использовали пакет программ Rigaku Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния) определяли на основании уширения линий рентгенограмм, используя формулу Шеррера. Анализ морфологии проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Amber GMH. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ${}^7\text{Li}$ с вращением под магическим углом (MAS) регистрировали с помощью спектрометра Bruker MSL-300 с преобразованием Фурье на частоте 116.6 МГц при 298 К. В качестве стандарта для определения величины химического сдвига использовали 0.1 М раствор LiCl.

Проводимость измеряли двухконтактным методом с помощью потенциостата-гальваностата PS-20 (SmartStat), оснащенного высокочастотным модулем измерения импеданса, в диапазоне частот 10–2000000 Гц в интервале температур 100–260 °С с шагом 20 °С на образцах, пред-

варительно спрессованных в таблетки диаметром 6 мм и толщиной ~1.5 мм. На поверхность обеих сторон таблеток наносили серебряную пасту для формирования электрического контакта. Проводимость при каждой температуре рассчитывали из значения сопротивления, найденного путем экстраполяции годографов импеданса на ось активных сопротивлений. На основании построенных зависимостей ионной проводимости от обратной температуры были рассчитаны энергии активации переноса ионов Li^+ . Измерение электронной составляющей проводимости образцов, содержащих углеродные нанотрубки, проводили на постоянном токе.

Электрохимические характеристики изучали в трехэлектродных герметичных электрохимических ячейках с литиевыми рабочим электродом и электродом сравнения. Для приготовления активной массы смешивали порошок исследуемого материала (88%), сажу Timcal (10%) и раствор поливинилиденфторида (2%) в N-метилпирролидоне. Рабочие электроды из полученной массы изготавливали по намазной технологии, используя в качестве токоотвода сетку из нержавеющей стали, так что количество исследуемого материала составляло 8–10 мг/см². Приготовленный таким образом электрод прессовали (1000 кг/см²) и сушили при 120 °С в условиях вакуума. Электрохимические ячейки собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, используя полипропиленовый сепаратор (НПО “Уфим”) и 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1 по объему, Sigma-Aldrich, extra dry) в качестве электролита. Циклирование ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью зарядно-разрядного устройства ЗРУ 50 мА 10 В (ООО “НТЦ Бустер”), диапазон потенциалов и значений плотности тока 1–3 В и 20–3200 мА/г соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Ионные радиусы Ga^{3+} и Cr^{3+} (0.62 Å при КЧ = 6) близки к радиусу титана (0.61 Å), а радиус алюминия несколько меньше (0.54 Å) [43]. Поэтому данные катионы в небольших количествах сравнительно легко растворяются в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, и на рентгенограммах полученных титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$; $x = 0\text{--}0.15$ (рис. 1), присутствуют только рефлексы титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

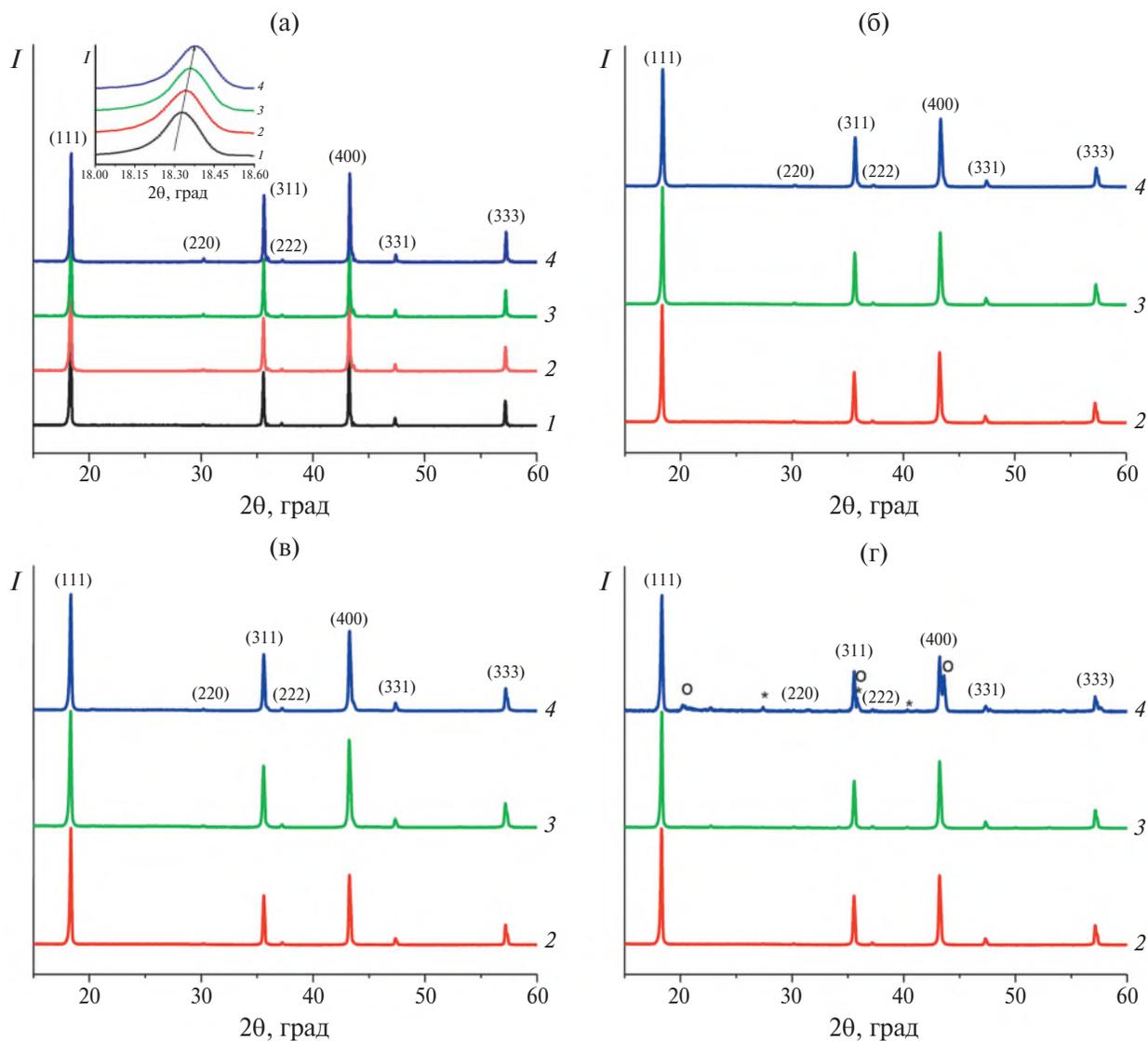


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{Ga}$ (а), Al (б), Cr (в), Sc (г), при $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4). Звездочками и кружками обозначены рефлексы рутила и титаната лития Li_2TiO_3 соответственно.

(№ 490207 (база PDF2), пр. гр. $Fd\bar{3}m$), что свидетельствует о встраивании допирующих катионов в его решетку. В то же время больший ионный радиус Sc^{3+} (0.75 Å) ограничивает растворимость допанта, поэтому для него однофазными являются продукты с $x = 0.05$ и 0.10, а материал валового состава $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{12}$ (рис. 1г) содержит примеси оксида титана со структурой рутила и титаната лития Li_2TiO_3 .

Уточненные значения параметров a кубической решетки титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.15$) приведены в табл. 1. Можно отметить тенденцию к некоторому увеличению параметра a у $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ с ростом степени замещения, обусловленную большим радиусом скандия. Для

материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}; x = 0-0.15$) наблюдается сдвиг рефлексов в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметров решетки с ростом степени допирования (табл. 1). Особенно ярко это проявляется в случае допирования ионами алюминия, имеющего наименьший радиус. В случае ионов Cr^{3+} и Ga^{3+} этот результат не вполне очевиден и требует пояснения. Из-за склонности этих катионов к октаэдрическому окружению в решетке титаната лития они, скорее всего, будут преимущественно занимать октаэдрические позиции 16d, 25% которых заняты ионами лития и 75% – катионами титана. Поскольку их радиусы сопоставимы с радиусом Ti^{4+} и несколько меньше ради-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$)

Степень допирования (x)	Параметр a , Å			
	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$
0	8.3600(7)			
0.05	8.3548(3)	8.3589(5)	8.3584(6)	8.3609(5)
0.10	8.3516(2)	8.3567(3)	8.3572(7)	8.3625(4)
0.15	8.3481(5)	8.3560(4)	8.3545(2)	–

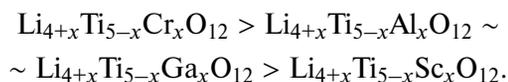
уса Li^+ (0.69 Å), они могут входить как в позиции титана, так и в позиции лития. При этом несколько меньшая их величина по сравнению с литием приводит к сжатию кристаллической решетки.

Полуширина линий рентгенограмм титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ сопоставима с таковой для стандартного образца (LaB_6). А механическая обработка в шаровой мельнице приводит к незначительному уширению рентгенограмм, что свидетельствует о некотором уменьшении размера частиц, однако погрешность расчетов по формуле Шеррера оказывается слишком большой, что не позволяет проводить количественную оценку.

Сканирующая электронная микроскопия. По данным СЭМ, образцы титанатов лития $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ представляют собой достаточно однородную хорошо спеченную кристаллическую массу с размером частиц до 1 мкм (рис. 2). При этом морфология допированных титанатов во многом аналогична таковой для недопированного титаната лития. Можно отметить несколько большую дисперсность образцов, допированных галлием (рис. 2ж). На СЭМ-изображениях всех образцов, за исключением $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, отчетливо выражены ступени роста. При допировании хромом края частиц полученных образцов округляются, как бы подплавляясь (рис. 2в). По результатам электронного микроскопического анализа, во всех исследованных областях образцов присутствуют ионы титана, допантов и кислорода. Для допированных титанатов среднее отношение M/Ti соответствует исходной загрузке. При механической обработке композитов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ с 10 мас. % УНТ в шаровой мельнице отдельные сростки сохраняются, но при этом появляются и значительно более мелкие частицы размером до 100 нм; на СЭМ-изображениях, полученных в режиме обратнорассеянных электронов (рис. 2е–2и),

они представлены более светлыми областями, в то время как темные области соответствуют агломератам УНТ.

Импедансная спектроскопия. Наибольшими величинами проводимости среди полученных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Sc}$; $x = 0–0.15$) характеризуется недопированный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в них, в отличие от многих других литийсодержащих материалов, напротив, доминирует перенос лития по вакансиям. Причиной этого, вероятно, является то, что титанат лития имеет структуру шпинели, которую можно представить в виде $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ [10]. Таким образом, в формировании его каркаса ($(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$) $^{n-}$ участвуют ионы титана и лития с малым зарядом. Поэтому вакансии в нем также имеют достаточно малый размер, что понижает подвижность междоузельных ионов. Кроме того, возможно, часть допирующих ионов M^{3+} замещает катионы лития, блокируя каналы проводимости. Однако, поскольку эти каналы являются трехмерными, эффект падения проводимости выражен сравнительно слабо. Среди допированных материалов проводимость уменьшается в ряду



Если величины проводимости допированных ионами Ga^{3+} титанатов лития фактически находятся в пределах погрешности измерения, то для материалов, допированных ионами хрома, алюминия или скандия, отмечается тенденция к уменьшению проводимости с ростом степени замещения. Наименьшая проводимость скандийсодержащего материала обусловлена, по-видимому, наличием примесных фаз. Энергия активации для высокотемпературной ветви для всех образцов имеет одинаковые значения в

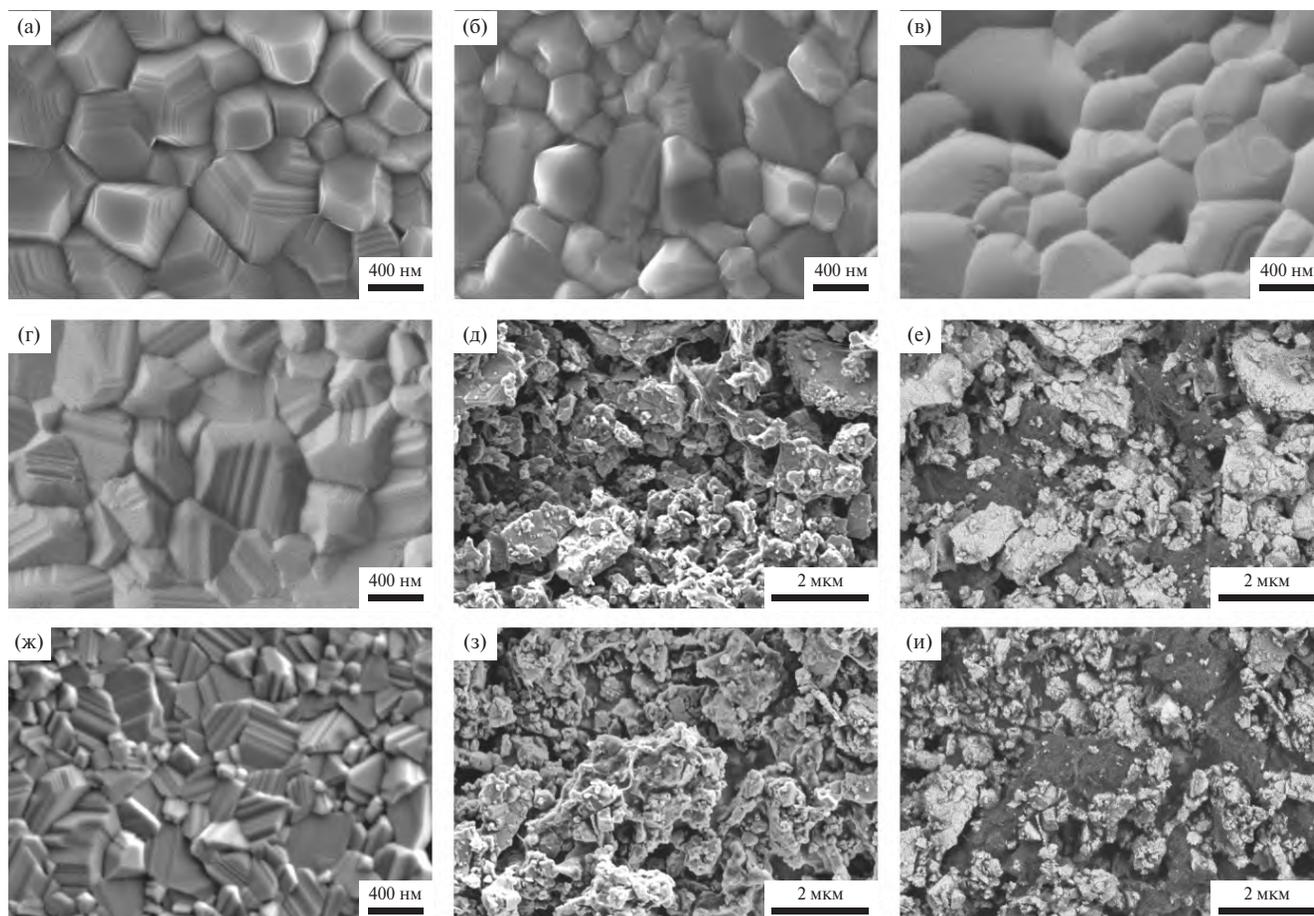


Рис. 2. СЭМ-изображения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (а), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{12}$ (б), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ (в), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ (г), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (д, е), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (ж) и $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (з, и). Изображения (е, и) получены в режиме обратнорассеянных электронов.

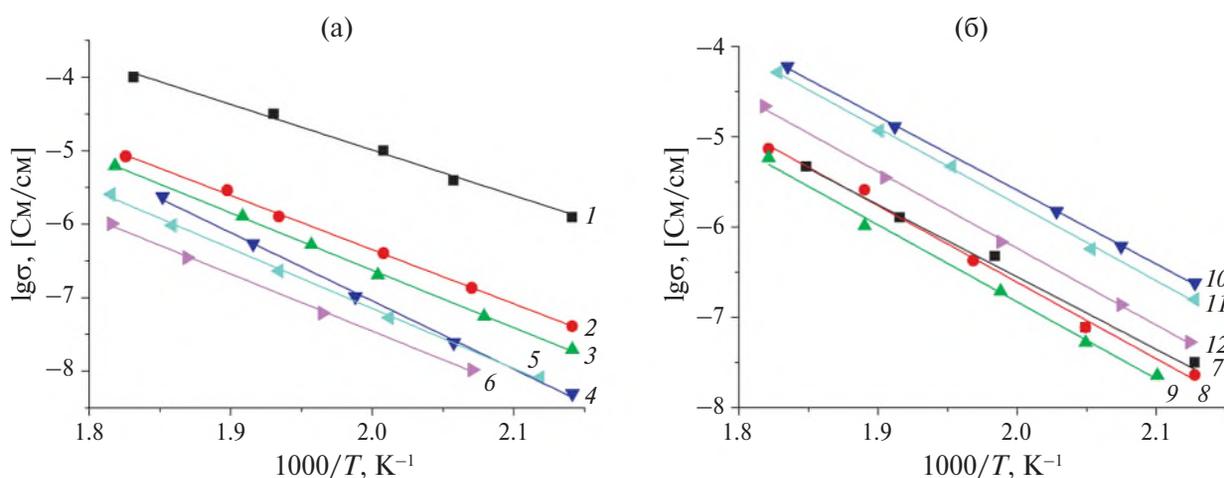


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ (2), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ (3), $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ (4), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{12}$ (5), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{12}$ (6), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{12}$ (7), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (8), $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_{12}$ (9), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$ (10), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ (11), $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{12}$ (12).

пределах погрешности измерения и составляет 54 ± 3 кДж/моль.

Полученные на переменном и постоянном токе величины проводимости композитов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Sc}; x = 0-0.15$) и 10 мас. % УНТ совпадают, что свидетельствует о доминирующем вкладе электронной составляющей проводимости. Электронная проводимость этих образцов составляет 0.031–0.036 См/см вне зависимости от допанта и его содержания, поскольку определяется содержанием и распределением УНТ, которое, согласно данным СЭМ (рис. 2е, 2и), оказывается достаточно равномерным. В то же время электронная проводимость $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ не превышает 10^{-8} См/см.

^7Li MAS-ЯМР-спектроскопия. ^7Li MAS-ЯМР-спектры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и материалов, допированных алюминием, состава $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ типичны для подобных систем и представляют собой совокупность центральной линии с сателлитами вращения (рис. 4). Подвижность лития можно охарактеризовать полушириной центральной линии спектра ЯМР. Если для допированных материалов она со-

ставляет 1.48 и 1.52 м.д. для $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ соответственно, то для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ее величина оказывается несколько меньше и составляет 1.30 м.д. Это также свидетельствует о более высокой подвижности ионов лития в данном образце и хорошо согласуется с результатами импедансной спектроскопии.

Электрохимическое тестирование. При исследовании титаната лития в трехэлектродной электрохимической ячейке с противоэлектродом из металлического лития катодный процесс внедрения лития соответствует заряду титаната лития, а анодный процесс экстракции лития – разряду титаната лития в литий-ионных аккумуляторах. Зарядно-разрядные кривые как титаната лития, так и допированных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ имеют классический вид с хорошо выраженным плато при ~ 1.55 В. Среди всех допированных образцов наибольшую емкость показывают $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$. При этом емкость титанатов лития, допированных ионами скандия, оказалась наименьшей из всех исследуемых катионов (72 мАч/г при плотности тока 20 мА/г), а деградация материала при циклирова-

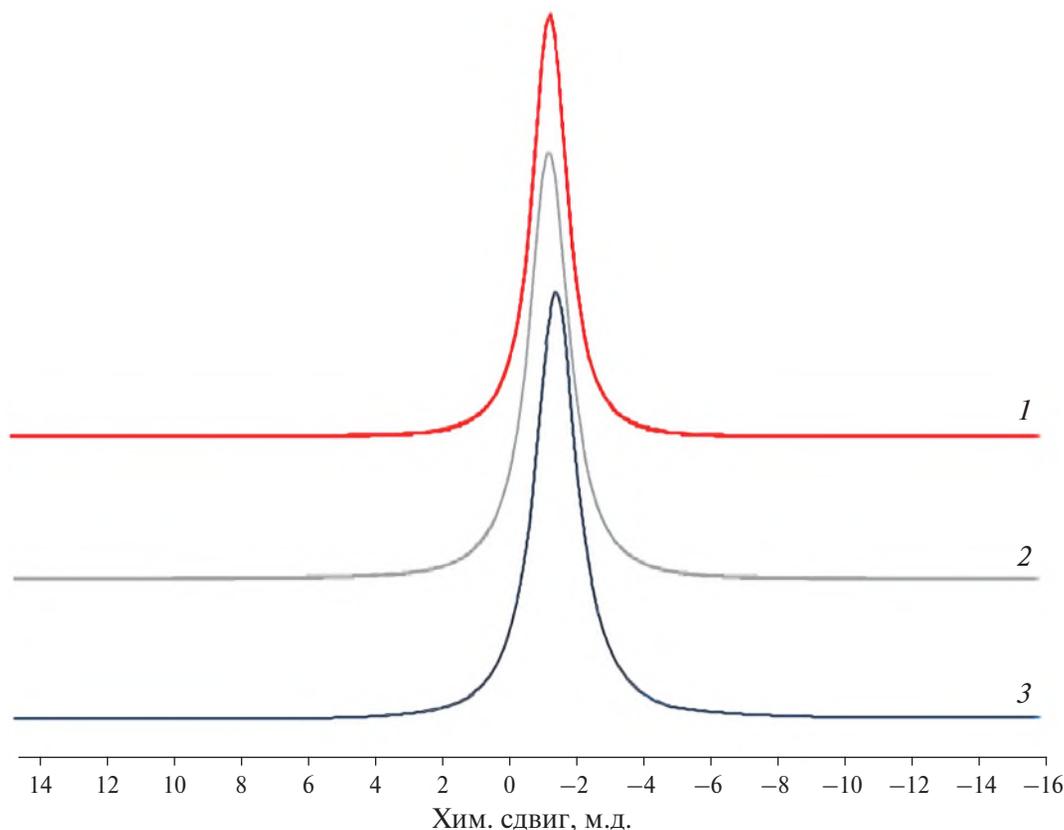


Рис. 4. Фрагменты ^7Li MAS-ЯМР-спектров $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ (2) и $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ (3).

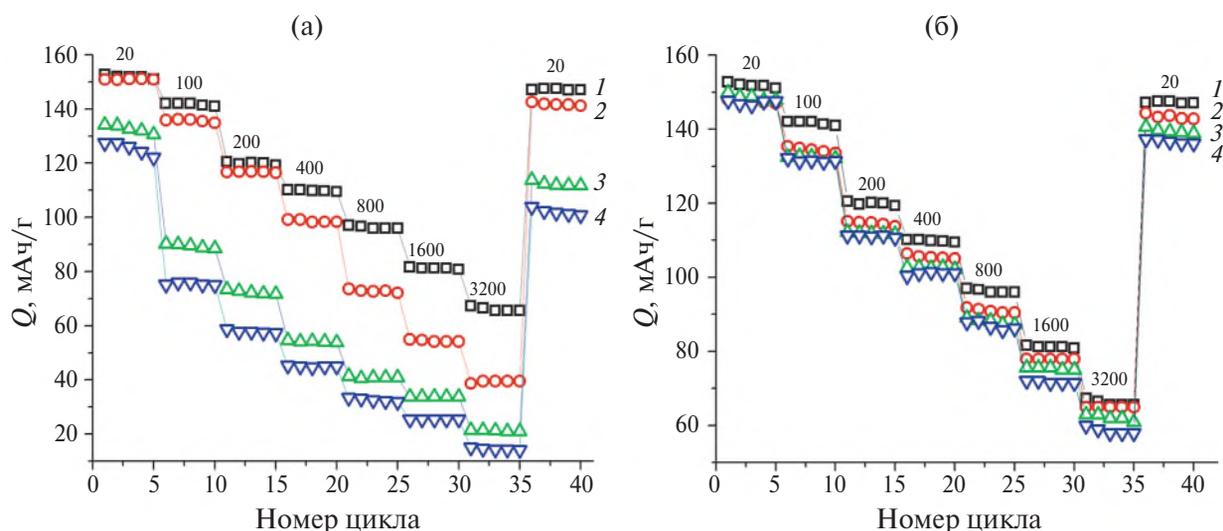


Рис. 5. Изменение разрядной емкости от номера цикла при различной плотности тока: (а) — $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4); (б) — $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$, $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4). Плотность тока (мА/г) указана на рисунке.

нии — наибольшей, что согласуется с данными по литиевой проводимости этих титанатов, которая является наименьшей и определяется наличием примесей.

На рис. 5а представлены зависимости разрядной емкости $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ от номера цикла при различной плотности тока. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о значительном уменьшении разрядной емкости даже при минимальной плотности тока (20 мА/г, что соответствует скорости разряда C/8) при увеличении степени допирования (x) от 0.05 до 0.10 и 0.15. При увеличении скорости циклирования емкость уменьшается для всех исследуемых $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, однако для составов с $x > 0.05$ этот эффект выражен более ярко. При возвращении с высокой плотности тока на низкую только разрядная емкость $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$ практически совпадает со значением, зарегистрированным на первых циклах, что свидетельствует о низкой деградации этого материала. Разрядные емкости других $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.15$) оказались значительно ниже.

Разрядная емкость образцов, допированных алюминием и галлием, оказалась ниже таковой для недопированного титаната лития (рис. 5б), что согласуется с данными импедансной спектроскопии и MAS ^7Li ЯМР о меньшей подвижности ионов лития в допированных образцах. При этом циклируемость указанных образцов

($\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$) при используемых степенях допирования практически не зависит от степени замещения титана (рис. 5б). На основании полученных данных можно заключить, что допирование даже малыми количествами таких трехвалентных катионов, как скандий, хром, галлий или алюминий, не приводит к улучшению электрохимических характеристик.

Формирование композитов с углеродными нанотрубками механической обработкой в шаровой мельнице при 200 об/мин, напротив, приводит к увеличению разрядной емкости полученных материалов как при малых плотностях тока, так и в остальном их диапазоне по сравнению с соответствующими исходными допированными титанатами. Особенно ярко это проявляется для композитов на основе $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (рис. 6). При этом емкость при плотности тока 20 мА/г близка к теоретической (175 мАч/г). При возвращении на низкие плотности тока после циклирования при высоких токах разрядная емкость этих образцов лишь немного ниже значений, зарегистрированных на первых циклах, что свидетельствует о достаточно низкой деградации материалов при циклировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние допирования титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ катионами трехвалентных металлов (скандия, галлия, алюминия и хрома) на

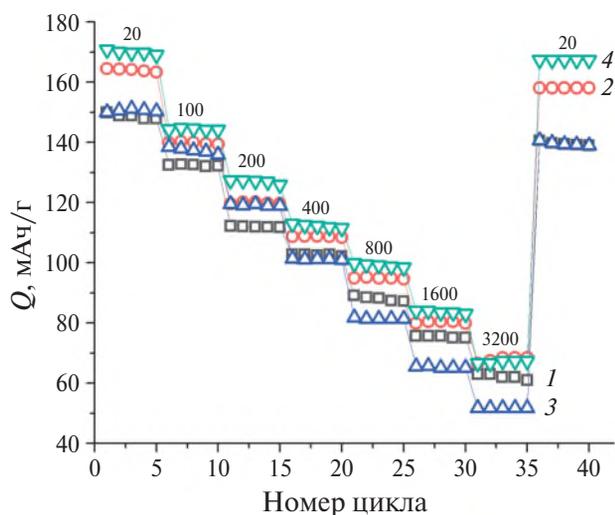


Рис. 6. Изменение разрядной емкости от номера цикла при различной плотности тока $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) и их композитов с УНТ: $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (2), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (3), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (4). Плотность тока (мА/г) указана на рисунке.

проводящие и электрохимические характеристики полученных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.15$), а также некоторых их композитов с углеродными нанотрубками. Показано, что растворимость скандия в решетке $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ограничена, и при степенях допирования $x > 0.10$ происходит образование примесных фаз рутила и Li_2TiO_3 . Гетеровалентное допирование трехвалентными металлами приводит к уменьшению ионной проводимости полученных материалов по сравнению с исходным титанатом лития, в то время как при введении углеродных нанотрубок электронная проводимость композиционных материалов закономерно увеличивается. Допирование даже малыми количествами трехвалентных катионов не улучшает электрохимические характеристики материалов на основе титаната лития, в то время как введение углеродных нанотрубок с последующим помолом в шаровой мельнице приводит к увеличению разрядной емкости полученных композитов во всем диапазоне плотности тока, что определяется достаточно высокой их электропроводностью.

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 об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M. // *Science*. 2011. V. 334. P. 928. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- Varzi A., Thanner K., Scipioni R. et al. // *J. Power Sources*. 2020. V. 480. P. 228803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228803>
- Chen Y., Kang Y., Zhao Y. et al. // *J. Energy Chem*. 2021. V. 59. P. 83. doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017
- Sashmitha K., Rani M.U. // *Polym. Bull.* 2023. V. 80. P. 89. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-04008-x>
- Li Y., Li Y., Zhang L. et al. // *J. Energy Chem*. 2023. V. 77. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.10.026>
- Hossain Md.H., Chowdhury M.A., Hossain N. et al. // *Chem. Eng. J. Adv.* 2023. V. 16. P. 100569. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.100569>
- Siller V., Gonzalez-Rosillo J.C., Nunez Eroles M. et al. // *Mater. Today Energy*. 2022. V. 25. P.100979. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.100979>
- Liu R., Ma G., Li H. // *Ferroelectrics*. 2021. V. 580. P. 172. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1905737>
- Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // *Pure Appl. Chem*. 2017. V. 89. P. 1185. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
- Yan H., Zhang D., Qilu et al. // *Ceramics Int.* 2021. V. 47. P. 5870. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.241>
- Pal S., Roy S., Jalagam P. et al. // *ACS Appl. Energy Mater*. 2021. V. 4. P. 969. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02929>
- Han C., He Y.-B., Liu M. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 6368. <https://doi.org/10.1039/C7TA00303J>
- Xu X., Carr C., Chen X. et al. // *Adv. Energy Mater*. 2021. V. 11. P. 2003309. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003309>
- Zhu C., Fuchs T., Weber S.A.L. et al. // *Nat. Commun*. 2023. V. 14. P. 1300. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36792-7>
- Bai X., Li T., Bai Y.-J. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 10003. <https://doi.org/10.1039/D0DT01719A>

16. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 75. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050>
17. *Yi T.-F., Wei T.-T., Li Y. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 26 P. 165.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.042>
18. *Zhang E., Zhang H.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 7419.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.030>
19. *Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 364. P. 137330.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137330>
20. *Li J., Zhang T., Han C. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 455.
<https://doi.org/10.1039/C8TA10680K>
21. *Meng Q., Hao Q., Chen F. et al.* // *Mater. Charact.* 2023. V. 203. P. 113089.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113089>
22. *Deng X., Li W., Zhu M. et al.* // *Solid State Ionics.* 2021. V. 364. P. 115614.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115614>
23. *Hu Y., Wang L., Zhu C. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2024. V. 656. P. 159619.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159619>
24. *Yin Y., Luo X., Xu B.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 904. P. 164026.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164026>
25. *Wang H., Wang L., Lin J. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137470.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137470>
26. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* // *Surf. Innov.* 2021. V. 9. P. 92.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
27. *Ding S., Jiang Z., Gu J. et al.* // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. P. 148.
<https://doi.org/10.1007/s11705-020-2022-x>
28. *Li X., Huang X., Chen Y. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 390. P. 138874.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138874>
29. *Ma G., Deng L., Liu R. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2022. V. 26. P. 2893.
<https://doi.org/10.1007/s10008-022-05296-7>
30. *Ke J., Zhang Y., Wen Z. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2023. V. 11. P. 4428.
<https://doi.org/10.1039/D2TA09502E>
31. *Jang I.-S., Kang S.H., Kang Y.C. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 605. P. 154710.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154710>
32. *Stenina I., Shaydullin R., Kulova T. et al.* // *Energies.* 2020. V. 13. P. 3941.
<https://doi.org/10.3390/en13153941>
33. *Iniguez F.B., Jeong H., Mohamed A.Y. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 112. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.005>
34. *Liu K., Wang J., Man J. et al.* // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. P. 4345.
<https://doi.org/10.1002/er.6100>
35. *Nezamzadeh Ezhveh Z., Khodaei M., Torabi F.* // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. P. 7105.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.340>
36. *Hou L., Qin X., Gao X. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 774. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.364>
37. *Ncube N.M., Mhlongo W.T., McCrindle R.I. et al.* // *Mater. Today: Proceed.* 2018. V. 5. P. 10592.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.392>
38. *Meng Q., Chen F., Hao Q. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 885. P. 160842.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160842>
39. *Kulova T.L., Kreshchenova Y.M., Kuz'mina A.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
40. *Zou S., Wang G., Zhang Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 816. P. 152609.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152609>
41. *Stenina I.A., Sobolev A.N., Yaroslavtsev S.A. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 219. P. 524.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.034>
42. *Стенина И.А., Соболев А. Н., Кулова Т. Л. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 6. С. 829.
43. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>

DOPED LITHIUM TITANATES AND THEIR COMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES AS ANODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

I. A. Stenina^{a, *}, T. L. Kulova^b, A. B. Yaroslavtsev^a

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

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

Lithium titanates $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}; x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) and their composites with carbon nanotubes were synthesized by the sol-gel method and characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, impedance and ^7Li MAS NMR spectroscopy; their electrochemical testing was carried out. Doping with trivalent cations leads to a decrease in the mobility of lithium ions in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, which indicates the dominance of lithium transport through vacancies in these materials. The best electrochemical characteristics are demonstrated by the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ composites with carbon nanotubes.

Keywords: lithium titanate, LTO, doping, CNT, lithium-ion batteries